



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA**  
**Coordenação de Engenharia Química/CCET**  
Trabalho de Conclusão de Curso - TCC

**JEOVAN AQUINO DE ARAUJO**

**DESENVOLVIMENTO DE NANOMATERIAIS HÍBRIDOS E  
BIO-HÍBRIDOS A PARTIR DE SILICATOS NATURAIS PARA  
USO COMO ADSORVENTES ECOLÓGICOS**

São Luís

2018

**JEOVAN AQUINO DE ARAUJO**

**DESENVOLVIMENTO DE NANOMATERIAIS HÍBRIDOS E  
BIO-HÍBRIDOS A PARTIR DE SILICATOS NATURAIS PARA  
USO COMO ADSORVENTES ECOLÓGICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
como parte dos requisitos para obtenção do  
grau de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Ana Clécia Santos de Alcântara

São Luís

2018

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).  
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Araujo, Jeovan Aquino de.

Desenvolvimento de nanomateriais híbridos e bio-híbridos a partir de silicatos naturais para uso como adsorventes ecológicos / Jeovan Aquino de Araujo. - 2018.  
85 f.

Orientador(a): Ana Clécia Santos de Alcântara.  
Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018.

1. Adsorventes ecológicos. 2. Montmorillonita. 3. Nanomateriais híbridos e bio-híbridos. 4. Palygorskita. 5. Silicatos naturais. I. Alcântara, Ana Clécia Santos de. II. Título.



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO**  
**Centro de Ciências Exatas e Tecnologia**

**DESENVOLVIMENTO DE NANOMATERIAIS HÍBRIDOS E BIO-HÍBRIDOS A  
PARTIR DE SILICATOS NATURAIS PARA USO COMO ADSORVENTES  
ECOLÓGICOS**

**JEOVAN AQUINO DE ARAUJO**

**ESTE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO FOI JULGADO ADEQUADO COMO  
PARTE DOS REQUISITOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE BACHAREL EM  
ENGENHARIA QUÍMICA**

**BANCA EXAMINADORA:**

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. ANA CLÉCIA SANTOS DE ALCÂNTARA  
Orientadora – DEQUI/CCET/UFMA

---

Prof. Dr. CÍCERO WELLINGTON BRITO BEZERRA  
DEQUI/CCET/UFMA

---

Prof. Dr. WENDELL FERREIRA DE LA SALLES  
DETEQI/CCET/UFMA

**São Luís, 13 de julho de 2018**

**DADOS CURRICULARES****Jeovan Aquino de Araujo**

<b>NASCIMENTO</b>	28/05/1991 – PALMEIRA DOS ÍNDIOS / AL
<b>FILIAÇÃO</b>	José Tobias Aquino de Araujo Gildete Maria de Araujo
<b>2008/2010</b>	Curso Técnico Biocombustíveis – Instituto Federal do Maranhão, Zé Doca, Brasil
<b>2011/2018</b>	Curso de Graduação Bacharel em Engenharia Química – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, Brasil
<b>2013/2014</b>	Certificate in English for Academic Studies Bachelor of Engineering in Mechanical and Renewable Energy – Athlone Institute of Technology, Athlone, Ireland
<b>2017/2018</b>	Estágio Superior Processo Cerveja – Ambev S.A. Cervejaria Equatorial – São Luís, Brasil

Dedico este trabalho aos meus pais, que nunca mediram esforços para me oferecer oportunidades de crescimento através do poder transformador da educação.

## AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Dr.<sup>a</sup> Ana Alcântara, pela amizade, incentivo, orientação e por acreditar em mim desde o princípio.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de iniciação científica que me auxiliou durante a execução deste trabalho.

À FAPEMA, pelo suporte financeiro ao projeto vinculado a este trabalho.

À CAPES, pela concessão da bolsa de mobilidade internacional através do Programa Ciências sem Fronteiras que auxiliou no meu desenvolvimento profissional e pessoal.

Ao Dr. Ian Major, do *Applied Polymer Technologies Ireland*, que me recebeu durante minha estadia no *Athlone Institute of Technology* e ajudou a despertar em mim o interesse pela Ciência dos Materiais.

Aos colegas da Central Analítica de Química, Geysel e Anderson, que disponibilizaram seu tempo e atenção para que algumas análises pudessem ser realizadas.

Aos colegas do LIM, que me receberam em seu laboratório, onde pude dar início a este trabalho.

Aos meus colegas do Bionanos (“Anetes” e agregados), Mayara, Welton, Gabriel, Rodrigo, Thaylan, Wemerson, Vanessa, Bárbara, Elizaura, Elaine e Hiza, pela amizade, boas gargalhadas e cafés de fim de tarde.

Aos professores Dr.<sup>a</sup> Isaíde Rodrigues e Dr. Auro Tanaka por terem me aceitado e orientado durante meu período de bolsa no Laboratório de Eletroquímica.

Aos meus colegas do Laboratório de Eletroquímica, pela amizade, acolhimento e momentos de confraternizações ao longo dos últimos anos.

À dona Rose, pelo sorriso, amizade e café dos bons.

Aos meus amigos, Bianca, Yaucha, Fabiana, Nívea, Fabíola, Ancelmo e Yago, que estiveram em praticamente todos os momentos ao longo do curso de Engenharia Química.

A todos os amigos que fiz durante o intercâmbio, pelos momentos inesquecíveis e que levarei comigo “*da Irlanda pra vida*”.

A todos os demais amigos e docentes do curso de Engenharia Química, que sempre acreditaram no meu potencial e, de alguma forma, contribuíram para a minha formação profissional e pessoal.

Aos colegas do IFMA, por todos os ensinamentos, em especial aos professores Davina Chaves, Adriana Araújo, Elaine Dourado e Sebastião Cidreira, pelos conselhos e orientação durante os anos de curso técnico.

Aos meus amigos, Juliana, Leandro e Larissa, pela amizade e por terem se tornado fonte contínua de apoio e incentivo no meu dia a dia durante um ano de estágio.

Aos meus colegas da Liga dos Estagiários, Yago, Jéssica, Ana Beatriz, Marina, Marco, Marcus, Isabelle, Marcos, Gabriel, Carol, Nicholas e Janara, pelos momentos de alegria e de aprendizados juntos ao longo da nossa trajetória durante o estágio.

Ao professor Nestor, pela amizade, apoio, e por ter generosamente me acolhido em sua residência durante o período de estágio.

Aos meus pais, Tobias e Gildete, fonte de inspiração e razão da minha dedicação, pelo amor e suporte em todos os momentos da minha vida.

Aos meus irmãos, Josimar, Jean, Janison e Gislaine, pelo companheirismo, amizade e amor incondicional.

À minha avó Luiza, que não teve a oportunidade de me ver formado, mas permanece viva em minhas lembranças.

Acima de tudo a Deus, razão de tudo e de todos nós, por me ensinar a ser forte nos momentos de difíceis e a não desistir jamais dos meus sonhos.



*The most important regard in the course of our lives  
isn't where we are going, but rather how we will  
turn to see things differently once we get there.*

***Jeovan A. Araujo***

ARAÚJO, Jeovan A. **DESENVOLVIMENTO DE NANOMATERIAIS HÍBRIDOS E BIO-HÍBRIDOS A PARTIR DE SILICATOS NATURAIS PARA USO COMO ADSORVENTES ECOLÓGICOS**. 87 f. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química. Centro de Ciências Exatas e Tecnologia. UFMA: São Luís, 2018.

## RESUMO

A preparação de materiais nanohíbridos orgânicos-inorgânicos tem sido amplamente investigada na ciência de argilas e em suas aplicações relacionadas à nanotecnologia. A partir da combinação em que partes orgânicas e inorgânicas interagem a um nível molecular, tais híbridos nanoestruturados fornecem propriedades físico-químicas e mecânicas únicas e novas funcionalidades. O objetivo principal do presente trabalho foi desenvolver materiais bionanohíbridos por meio da automontagem de espécies proteicas em sólidos inorgânicos da classe dos argilominerais de natureza lamelar (montmorillonita) e fibrosa (palygorskita), comparar com nanohíbridos sintetizados à base de organossilanos, e testar sua aplicabilidade como adsorventes ecológicos. Gelatina foi utilizada como fonte proteica na preparação dos materiais bio-híbridos, enquanto 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES) foi usado como modificador sintético nos materiais híbridos. As caracterizações físico-químicas indicaram que os materiais modificados à base de montmorillonita apresentam diferentes estruturas intercaladas, enquanto os nanohíbridos baseados em palygorskita resultam de mecanismos induzidos por forças de interações entre cadeias residuais de gelatina ou grupos silanos de APTES com grupos silanóis localizados na superfície externa deste mineral. Tais híbridos e bio-híbridos foram avaliados quanto às suas capacidades de adsorção de moléculas orgânicas utilizando como modelo fármacos de caráter hidrofílico (cafeína) e hidrofóbico (curcumina) em meio aquoso. Observou-se que os bio-híbridos à base de montmorillonita exibem boa afinidade por cafeína, enquanto os híbridos à base de APTES apresentam diferentes perfis de adsorção tanto para a cafeína quanto para a curcumina, aumentando a capacidade de adsorção em até sete vezes neste último caso, em função do pH de equilíbrio do ensaio e do solvente empregado na síntese. Tais resultados sugerem a possibilidade de desenvolver materiais híbridos seletivos quanto à sua afinidade por moléculas de diferentes polaridades, com propriedades funcionais aprimoradas, tornando-os bastante versáteis e promissores em diversos campos de aplicações, como a remediação de água contaminada.

**Palavras-chave:** Nanomateriais híbridos e bio-híbridos. Silicatos naturais. Montmorillonita. Palygorskita. Adsorventes ecológicos.

ARAÚJO, Jeovan A. **DEVELOPMENT OF HYBRID AND BIO-HYBRID NANOMATERIALS FROM NATURAL SILICATES FOR USE AS ECO-FRIENDLY ADSORBENTS**. 2018. 87 s. Undergraduate Final Thesis of Bachelor of Science in Chemical Engineering. Center of Exact Sciences and Technology. UFMA: São Luís, 2018.

### **ABSTRACT**

*The preparation of organic-inorganic nanohybrid materials has been widely investigated in clay science and nanotechnology related applications. Resulting from the combination in which the organic and inorganic parts interact at a molecular level, such nanostructured hybrids provide unique physico-chemical and mechanical properties and new functionalities. The main objective of this work was to develop bionanohybrid materials through the self-assembling of protein species into lamellar (montmorillonite) and fibrous (palygorskite) clay minerals, to compare with nanohybrids modified by organosilane, and to evaluate the applicability of these materials as eco-friendly adsorbents. Gelatine was used as a protein source for the preparation of bio-hybrid materials, while 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) was used as a synthetic modifier in the hybrid materials. Physicochemical characterization indicated that modified montmorillonite-based materials have different intercalated structures, whereas palygorskite-based nanohybrids result from mechanisms induced by interactions between residual gelatin chains or APTES silane groups with silanols located on the outer surface of this mineral. These hybrids and bio-hybrids were evaluated for their ability to adsorb organic molecules in aqueous media using hydrophilic (i.e. caffeine) and hydrophobic drugs (i.e. curcumin) as model compounds. It has been observed that montmorillonite-based bio-hybrids exhibit good affinity for caffeine, while APTES-based hybrids have different adsorption profiles for both caffeine and curcumin, enhancing the adsorption capacity up to seven times in the last case, depending upon the pH of the assay at equilibrium and the solvent used in the synthesis of the material. These results suggest the possibility of developing selective materials in relation to their affinity for molecules showing different polarities, with improved physical and functional properties, which make this class of materials quite versatile and promising in several fields of applications, such as the remediation of contaminated water.*

**Keywords:** Hybrid and bio-hybrid nanomaterials. Natural silicates. Montmorillonite. Palygorskite. Eco-friendly adsorbents.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Representação das estruturas moleculares dos biopolímeros GEL e CMC e do APTES usados na preparação dos materiais nanohíbridos.....	30
<b>Figura 2</b> - Representação das estruturas moleculares e origem da cafeína e da curcumina utilizados nos testes de adsorção. ....	30
<b>Figura 3</b> – Representação esquemática da preparação dos materiais bio-híbridos baseados em montmorillonita (MMT) ou palygorskita (PAL) modificados com gelatina (GEL). ....	34
<b>Figura 4</b> – Representação esquemática da preparação dos materiais híbridos baseados em montmorillonita (MMT) ou palygorskita (PAL) modificados com APTES. ....	35
<b>Figura 5</b> – Representação esquemática da preparação dos materiais nanohíbridos e bionanocompósitos baseados em MMT ou PAL modificados com GEL ou APTES e usados como carga de reforço em matriz de CMC.....	39
<b>Figura 6</b> - Difrátogramas de raios-X da montmorillonita (MMT) e de seus bio-híbridos modificados com gelatina (GEL) .....	44
<b>Figura 7</b> - Espectros de FTIR dos bio-híbridos MMT-GEL comparados aos materiais precursores.....	46
<b>Figura 8</b> - Curvas de DTA do bio-híbrido MMT-0,2GEL e seus precursores MMT e GEL. .	47
<b>Figura 9</b> - Aspecto morfológico do bio-híbrido MMT-0,2GEL comparado ao da MMT pura mostrado por imagens de MEV.....	48
<b>Figura 10</b> - Espectros de FTIR do bio-híbrido PAL-0,5GEL e de seus componentes iniciais. ....	49
<b>Figura 11</b> - Curvas de DTA obtidas a partir da análise da GEL, PAL e material PAL-0,5GEL. ....	50
<b>Figura 12</b> - Imagens de MEV da palygorskita (PAL) e de seu bio-híbrido (PAL-0,5GEL) modificado com gelatina (GEL). ....	51
<b>Figura 13</b> – Difrátogramas de raios-X da MMT e de seus materiais híbridos baseados em APTES.....	53

<b>Figura 14</b> - Espectros de FTIR da MMT inicial e dos materiais híbridos funcionalizados com APTES.....	55
<b>Figura 15</b> - Perfil hidrofílico/hidrofóbico da MMT e dos híbridos modificados com APTES em sistema bifásico hidrofílico-hidrofóbico.....	56
<b>Figura 16</b> - Imagens de MEV mostrando a alteração da morfologia da MMT e de seu híbrido MMT-APTES_S3.....	57
<b>Figura 17</b> - Curvas de DTA da MMT pura e de seus respectivos materiais híbridos modificados com APTES. ....	58
<b>Figura 18</b> - Difratoogramas da PAL pura e de seus respectivos materiais híbridos modificados com APTES.....	59
<b>Figura 19</b> - Espectros de FTIR da PAL pura e de seus híbridos funcionalizados com APTES. ....	59
<b>Figura 20</b> - Perfil hidrofílico/hidrofóbico da PAL e dos híbridos modificados com APTES em sistema bifásico hidrofílico-hidrofóbico.....	61
<b>Figura 21</b> - Curvas de DTA da palygorskita e do material híbrido PAL-APTES_S1.....	61
<b>Figura 22</b> - Imagens de MEV da PAL e de seu híbrido PAL-APTES_S1.....	62
<b>Figura 23</b> - Espectros de UV-Vis e reta de calibração em diferentes concentrações de CFN.	63
<b>Figura 24</b> - Espectros de UV-Vis e reta de calibração em diferentes concentrações de CUR.	64
<b>Figura 25</b> - Avaliação do efeito de pH inicial na remoção de cafeína aplicando os materiais híbridos baseados em MMT e PAL modificados com APTES.....	65
<b>Figura 26</b> - Avaliação do efeito de pH inicial na remoção de curcumina aplicando materiais híbridos selecionados à base de MMT e PAL modificados com APTES. ....	66
<b>Figura 27</b> - Cinética de adsorção de cafeína pelo material bio-híbrido MMT-0,2GEL, pH 4,0. ....	66
<b>Figura 28</b> - Cinética de adsorção de cafeína pelo material híbrido MMT-APTES_S2, pH 4,0. ....	67
<b>Figura 29</b> - Cinética de adsorção de curcumina pelos materiais híbridos MMT-APTES_S3 e PAL-APTES_S3, pH 5,5.....	68

<b>Figura 30</b> - Isotermas de equilíbrio para a adsorção de cafeína no material MMT-0,2GEL, à temperatura ambiente. ....	69
<b>Figura 31</b> - Isotermas de equilíbrio para a adsorção de cafeína nos materiais MMT, MMT-APTES_S1 e MMT-APTES_S2, à temperatura ambiente, pH 4,0. ....	69
<b>Figura 32</b> - Isotermas de equilíbrio para a adsorção de curcumina nos materiais MMT-APTES_S3, PAL, PAL-APTES_S2 e PAL-APTES_S3, à temperatura ambiente, pH 5,5. ....	71
<b>Figura 33</b> - Fotografias digitais dos filmes bionanocompósitos preparados à base de CMC. ....	72
<b>Figura 34</b> – Materiais bionanocompósitos conformados em microesferas à base de MMT híbrida dispersa em matriz biopolimérica de CMC.....	73

**LISTA DE TABELAS**

**Tabela 1** - Parâmetros específicos determinados por DRX para os bio-híbridos MMT-GEL 44

**Tabela 2** - Parâmetros específicos determinados por DRX para os híbridos MMT-APTES. .53

**Tabela 3** - Capacidade máxima de adsorção de cafeína derivada do modelo de Langmuir para os materiais MMT-0,2GEL e MMT-APTES\_S2, comparados a outros materiais híbridos reportados na literatura. .... 70

**Tabela 4** - Parâmetros das equações de Langmuir e Freundlich para a adsorção de cafeína e curcumina nos materiais modificados. .... 71

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

APTES	3-aminopropiltriétoxissilano
BA	Benzilamônio
CFN	Cafeína
CMC	Carboximetilcelulose
CONH	Neostigmina
CTAB	Brometo de n-hexadeciltrimetilamônio
CUR	Curcumina
DRX	Difratometria de raios X
DTA	<i>Differential thermal analysis</i>
FTIR	<i>Fourier Transform Infra-Red</i>
GEL	Gelatina
LDH	<i>Layered double hydroxide</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MMT	Montmorillonita
PAL	Palygorskita
USEPA	<i>U.S. Environmental Protection Agency</i>
UV-Vis	Espectrofotometria de ultravioleta e visível
WHO	<i>World Health Organization</i>



## SUMÁRIO

<b><u>1</u></b>	<b><u>INTRODUÇÃO</u></b>	<b>18</b>
1.1	INTRODUÇÃO GERAL	18
1.2	JUSTIFICATIVA DO TEMA	18
<b><u>2</u></b>	<b><u>OBJETIVOS</u></b>	<b>21</b>
2.1	OBJETIVO GERAL	21
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
<b><u>3</u></b>	<b><u>REFERENCIAL TEÓRICO</u></b>	<b>22</b>
3.1	ÁGUAS CONTAMINADAS E METODOLOGIAS DE TRATAMENTO	22
3.2	MATERIAIS HÍBRIDOS, BIO-HÍBRIDOS E BIONANOCOMPÓSITOS	22
3.2.1	SÓLIDOS INORGÂNICOS NATURAIS UTILIZADOS COMO COMPONENTES INORGÂNICOS NA PREPARAÇÃO DE MATERIAIS HÍBRIDOS E BIO-HÍBRIDOS	24
3.2.2	COMPONENTES ORGÂNICOS UTILIZADOS COMO MODIFICADORES DE CARGA EM SÓLIDOS INORGÂNICOS	26
<b><u>4</u></b>	<b><u>PARTE EXPERIMENTAL</u></b>	<b>29</b>
4.1	MATERIAL INICIAL	29
4.2	LOCAL DA PESQUISA	31
4.3	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	31
4.3.1	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X	32
4.3.2	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO	32
4.3.3	ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL	32
4.3.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	32
4.3.5	ESPECTROFOTOMETRIA DE UV-VISÍVEL	32
4.4	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	33
4.4.1	SÍNTESE DE MATERIAIS BIO-HÍBRIDOS BASEADOS NA MODIFICAÇÃO DE MONTMORILLONITA (MMT) E PALLYGORSKITA (PAL) COM GELATINA (GEL)	33
4.4.1.1	Funcionalização de MMT com GEL	34
4.4.1.2	Funcionalização de PAL com GEL	35
4.4.2	SÍNTESE DE MATERIAIS HÍBRIDOS BASEADOS NA MODIFICAÇÃO DE MONTMORILLONITA (MMT) E PALLYGORSKITA (PAL) COM 3-AMINOPROPILTRIEOXISSILANO (APTES)	35

4.4.2.1	Funcionalização de MMT com APTES	36
4.4.2.2	Funcionalização de PAL com APTES	37
4.4.3	MATERIAIS BIONANOCOMPÓSITOS A PARTIR DE HÍBRIDOS E BIO-HÍBRIDOS BASEADOS EM MONTMORILLONITA (MMT) E PLYGORSKITA (PAL)	37
4.4.3.1	Preparação dos materiais bionanocompósitos à base de carboximetilcelulose (CMC) conformados em filmes	38
4.4.3.2	Preparação dos materiais bionanocompósitos à base de carboximetilcelulose (CMC) conformados em microesferas (beads)	38
4.4.4	AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DOS MATERIAIS HÍBRIDOS, BIO-HÍBRIDOS E BIONANOCOMPÓSITOS PARA A REMOÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM MEIO AQUOSO	39
4.4.4.1	Efeito do pH inicial	40
4.4.4.2	Cinética de adsorção	40
4.4.4.3	Isotermas de adsorção	40
<b>5</b>	<b><u>RESULTADOS E DISCUSSÃO</u></b>	<b>42</b>
<b>5.1</b>	<b>APRESENTAÇÃO GERAL</b>	<b>42</b>
<b>5.2</b>	<b>PROPRIEDADES DOS MATERIAIS HÍBRIDOS E BIO-HÍBRIDOS SINTETIZADOS</b>	<b>42</b>
5.2.1	MATERIAIS BIO-HÍBRIDOS BASEADOS NA AUTOMONTAGEM DE GELATINA (GEL) EM ARGILOMINERAIS DE NATUREZA LAMELAR E FIBROSA	42
5.2.1.1	Materiais bio-híbridos MMT-GEL	42
5.2.1.2	Materiais bio-híbridos PAL-GEL	48
5.2.2	MATERIAIS HÍBRIDOS À BASE DE ARGILOMINERAIS DE NATUREZA LAMELAR E FIBROSA MODIFICADOS COM 3-AMINOPROPILTRIEOXISSILANO (APTES)	51
5.2.2.1	Materiais híbridos MMT-APTES	52
5.2.2.1	Materiais híbridos PAL-APTES	58
<b>5.3</b>	<b>ESTUDO DA ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES FARMACÊUTICOS EM MEIO AQUOSO UTILIZANDO OS MATERIAIS HÍBRIDOS E BIO-HÍBRIDOS SINTETIZADOS</b>	<b>63</b>
5.3.1	PH INICIAL DE ADSORÇÃO	65
5.3.2	COMPORTAMENTO CINÉTICO	66
5.3.3	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	68
<b>5.4</b>	<b>APLICAÇÃO DOS MATERIAIS BIONANOCOMPÓSITOS NA REMOÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS EM MEIO AQUOSO</b>	<b>72</b>
<b>6</b>	<b><u>CONCLUSÃO</u></b>	<b>74</b>

<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>76</b>
--------------------	-----------

---

<b>APÊNDICES</b>	<b>84</b>
------------------	-----------

---

<b>APÊNDICE A – TABELA DE REAGENTES</b>	<b>84</b>
---	-----------

<b>APÊNDICE B – PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS E OUTRAS DIVULGAÇÕES DA PESQUISA</b>	<b>85</b>
--	-----------

# 1 INTRODUÇÃO

---

## 1.1 Introdução geral

Em resposta à demanda crescente por materiais funcionais versáteis e com potencial para aplicação em diferentes áreas, desde a biomedicina até a remediação ambiental, o estudo de materiais nanoestruturados de natureza mista, orgânico-inorgânica, tem recebido uma elevada importância nos últimos anos. Materiais híbridos do tipo nanocompósitos são materiais baseados na combinação de um sólido inorgânico com dimensões nanométricas incorporado em uma fase contínua de origem orgânica, geralmente um polímero (GÓMEZ-ROMERO; SÁNCHEZ, 2004). Contudo, quando a fase contínua possui uma origem natural ou biológica, como é o caso dos biopolímeros, tais materiais são denominados bionanocompósitos (RUIZ-HITZKY et al., 2008). Entre os exemplos mais comuns de bionanocompósitos naturais, tem-se a madrepérola e os ossos, constituídos pela combinação de carbonato de cálcio com lustrina A, e colágeno com hidroxiapatita, respectivamente. Por outro lado, os bionanocompósitos sintéticos - aqueles preparados pelo homem-, são preparados utilizando componentes iguais ou similares àqueles encontrados na natureza, sendo muitas vezes bioinspirados.

O interesse por essa classe de materiais avançados motiva-se pela necessidade crescente de desenvolvimento de materiais inovadores que apresentem propriedades múltiplas, como as bioinspiradas, onde muitas vezes não são próprias de um material isolado, mas que se baseiam na sinergia de seus componentes (PINNAVAIA; BEALL, 2000). Neste sentido, esses materiais híbridos funcionais podem ser preparados mediante diversas técnicas, e oferecem a possibilidade de desenhar sistemas com propriedades óticas, adsorptivas, catalíticas, eletrônicas, de reconhecimento iônico ou molecular, ou ainda, com a capacidade de serem aplicados na liberação controlada de moléculas ativas em áreas da biomedicina.

## 1.2 Justificativa do tema

O fornecimento adequado de água potável e prontamente disponível ao consumo humano direto ou indireto, tal como o seu uso para fins domésticos ou para a produção de alimentos, é considerado uma prioridade para a contenção de problemas de saúde relacionados à qualidade da água. Neste aspecto, a gestão sustentável dos recursos hídricos, assim como a eficácia das práticas de saneamento, torna-se um fator fundamental para garantir a saúde humana global. Atualmente, de acordo com a Organização Mundial da Saúde

– WHO, do inglês *World Health Organization*, (2017), estima-se que pelo menos 1,8 bilhão de pessoas no mundo utilizam água contaminada com matéria orgânica como forma direta de consumo. Em decorrência disso, doenças transmitidas pela água, tais como diarreia, cólera, gastroenterite e febre tifoide, podem ser a causa de aproximadamente 3,2 milhões de mortes anuais em todo o mundo.

Dentro desse contexto, a contaminação de água em decorrência do uso de fármacos e agrotóxicos em geral, como herbicidas e pesticidas, cresce proporcionalmente ao aumento da produção industrial de terapêuticos e alimentos, respectivamente. De acordo com a Agência de Proteção Ambiental norte-americana – USEPA, do inglês *U.S. Environmental Protection Agency*, o consumo mundial de pesticidas a nível de produção foi superior a 2,7 milhões de toneladas em 2012 (USEPA, 2017). Portanto, o controle da disposição desses poluentes, o aproveitamento sustentável do meio, e o desenvolvimento ou melhoramento de tecnologias capazes de mitigar os riscos decorrentes de contaminação dos ambientes aquáticos são tratados como questões emergenciais e de preocupação global.

Diante disso, o aumento da contaminação da água por poluentes orgânicos tem estimulado a pesquisa na busca por materiais adequados para serem utilizados como adsorventes, barreiras de contenção e/ou estabilizadores de poluentes (DE WILDE et al., 2007). Em particular, por apresentar baixo custo de manutenção, eficiência elevada e facilidade de operação, a adsorção tem provado ser uma das técnicas mais atrativas e eficazes aplicadas com sucesso para a remoção de diversos poluentes em meio aquoso, incluindo metais pesados e compostos orgânicos de diferentes naturezas (SANNINO et al., 2008, 2009).

Em consequência disso, vários tipos de adsorventes têm sido utilizados para fins de tratamento de água (IGNATOWICZ, 2009). Dentre todos eles, o carvão ativado tem sido uma escolha popular como adsorvente para a remoção de contaminantes a partir de águas residuais, mas seu elevado custo se torna uma desvantagem econômica (AHMAD et al., 2010). Devido a esses fatores, o interesse em pesquisar sobre a produção de materiais adsorventes alternativos de baixo custo e fácil disponibilidade, os quais podem ser utilizados de uma forma mais econômica quando considera-se operações em grande escala, tem se intensificado consideravelmente nos últimos anos.

Assim, empregando diferentes materiais nanomateriais híbridos e bio-híbridos é possível contribuir com o desenvolvimento sustentável. Em particular, com o processo de remediação ambiental, mediante a utilização de novos materiais bionanocompósitos que

atuem como ecoadsorventes no tratamento de águas residuais. Ainda, a associação de materiais de naturezas distintas pode incrementar consideravelmente as propriedades adsorptivas dos resultantes, graças à sinergia entre ambos os componentes. Por fim, os materiais bionanohíbridos ainda podem apresentar um caráter biocompatível e biodegradável que, juntamente com suas propriedades funcionais, os tornam extremamente interessantes para aplicação como sistemas bioadsorventes no tratamento de águas.

## 2 OBJETIVOS

---

### 2.1 Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho é desenvolver materiais bio-híbridos através de processos do *self-assembly* de espécies proteicas em sólidos inorgânicos da classe dos argilominerais e comparar com materiais híbridos preparados a partir de organossilanos.

### 2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar materiais bio-híbridos a partir da integração de uma espécie proteica (gelatina) com argilominerais de natureza lamelar (montmorillonita) e fibrosa (palygorskita) mediante o processo de *self-assembly*;
- Comparar os materiais bio-híbridos sintetizados com materiais modificados com espécies de organossilanos, como o 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES);
- Avaliar a capacidade de adsorção de contaminantes (fármacos) em meio aquoso pelos materiais sintetizados;
- Desenvolver materiais processados como filmes e/ou microesferas mediante a incorporação do material híbrido ou bio-híbrido em matriz biopolimérica (celulose).

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

---

#### 3.1 Águas contaminadas e metodologias de tratamento

Atividades industriais envolvendo a produção de químicos, tais como pesticidas, corantes e produtos farmacêuticos, desempenham um papel importante no atendimento das demandas da sociedade moderna. No entanto, sua liberação acidental, operações ilegais e descarte inadequado de resíduos são as principais causas de poluição da água e do solo, tornando-se uma preocupação pública devido ao risco potencial à saúde humana e ao meio ambiente (CONEJO; CELIS, 2008). A qualidade da água merece especial atenção devido à sua importância para a sobrevivência de ecossistemas, o fornecimento de água para consumo e uso na irrigação de produtos agrícolas, principalmente em regiões onde de baixa disponibilidade hídrica, como é o caso do Nordeste brasileiro.

Neste sentido, o desenvolvimento de novas metodologias para mitigar o risco decorrente de contaminação é necessário para conservar o meio ambiente. De forma que, o aumento da contaminação da água por poluentes orgânicos tem levantado preocupações para a proteção do meio ambiente e tem estimulado a pesquisa na busca de materiais adequados para serem utilizados como adsorventes, barreiras de contenção e/ou estabilizadores de poluentes (DE WILDE et al., 2007). Em particular, por seus baixos custos de manutenção, eficiência elevada e facilidade de operação, a adsorção tem provado ser uma das técnicas mais atraentes e eficazes aplicadas com sucesso para a remoção de metais pesados e compostos orgânicos de diferentes naturezas (SANNINO et al., 2009). Nesse contexto, vários polímeros, zeólitas, argilas naturais ou pilareadas, colóides orgânicos, óxidos metálicos e carvão ativado têm sido empregados como materiais adsorventes (IGNATOWICZ, 2009). Dentre todos eles, este último é considerado uma escolha popular para a remoção de contaminantes a partir de águas residuais, mas o seu elevado custo se torna uma desvantagem econômica (AHMAD et al., 2010). Devido a isto, nos últimos anos se intensificou o interesse por pesquisas na produção de materiais adsorventes alternativos de baixo custo e fácil disponibilidade, que podem ser utilizados de uma forma mais econômica e em grande escala.

#### 3.2 Materiais híbridos, bio-híbridos e bionanocompósitos

O estudo de materiais nanoestruturados de natureza mista orgânico-inorgânica tem adquirido uma grande importância nos últimos anos devido à necessidade de preparar materiais funcionais com propriedades pré-determinadas. Este estudo está motivado pela



necessidade sempre crescente de conseguir materiais específicos que apresentem propriedades múltiplas, às vezes bioinspiradas e que muitas vezes não são próprias de um material único, mas que se baseiam na sinergia entre seus componentes (PINNAVAIA; BEALL, 2000). Assim, é bem conhecida a possibilidade de desenhar nanocompósitos funcionais que podem ser preparados mediante diversas técnicas, desenvolvendo assim, materiais com propriedades óticas, catalíticas, pizeletricas, eletrônicas, de reconhecimento iônico ou molecular, adsorptivas, ou para a liberação controlada de moléculas (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000).

Os nanocompósitos são materiais baseados na combinação de um sólido inorgânico com dimensões nanométricas incorporado em uma fase contínua, geralmente um polímero (DARDER et al., 2007). Além disso, quando essa fase contínua possui uma origem natural, como é o caso dos biopolímeros, esses materiais são denominados bionanocompósitos (GÓMEZ-ROMERO; SÁNCHEZ, 2004).

Materiais bionanocompósitos constituem uma classe de compósitos versáteis que, por apresentarem propriedades estruturais e funcionais melhoradas, são largamente investigados visando o desenvolvimento de materiais funcionais com propriedades pré-determinadas para aplicações em diferentes áreas (RUIZ-HITZKY et al., 2011). Essa classe emergente de materiais nanoestruturados é resultante da combinação de biopolímeros, como polissacarídeos (*e.x.* amido, celulose, quitosana, etc.) e proteínas (gelatina, zeína, etc.), com sólidos inorgânicos que interagem na escala nanométrica. As fases inorgânicas empregadas na síntese de bionanocompósitos adsorventes, geralmente são à base de sólidos nanoporosos, nos quais muitas vezes possuem a habilidade de selecionar moléculas de acordo com o seu tamanho, contribuindo ao mesmo tempo com um aumento significativo das propriedades mecânicas e de resistência à água do material híbrido resultante, devido a existência de interações entre ambos componentes a nível manométrico (RUIZ-HITZKY et al., 2013). Dentre eles, os mais comuns são aqueles preparados a partir da combinação de biopolímeros com silicatos argilosos (*Polymer-clay nanocomposites*), tais como montmorillonita, sepiolita e paligorskita, devido ao fato de que estas últimas são consideradas matérias-primas abundantes, baratas e que podem retornar ao meio ambiente sem causar grandes danos ecológicos (RUIZ-HITZKY et al., 2008).

Esses materiais bionanocompósitos derivam da grande tendência de empregar produtos extraídos de recursos naturais renováveis como componentes na formação de materiais híbridos, sendo um campo promissor de pesquisa, com uma grande projeção futura. Similarmente aos nanocompósitos convencionais, os bionanocompósitos possuem

interessantes propriedades mecânicas, térmica e de barreira, mas a sua vez, incorporam o caráter biocompatível e biodegradável associado ao biopolímero, permitindo a produção de materiais respeitosos com o meio ambiente, oferecendo uma excelente alternativa ao uso de polímeros derivados do petróleo. Portanto, estes novos tipos de materiais de natureza bionano-híbrida têm sido aplicados como alternativas ecológicas no desenvolvimento de bioplásticos no setor alimentício (RUIZ-HITZKY et al., 2013), implantes e/ou sistemas dispensadores de fármacos em biomedicina (ALCÂNTARA et al., 2010), ou até mesmo como componentes de dispositivos eletroquímicos tais como sensores seletivos ou biosensores (DARDER et al., 2003).

Outra área de grande interesse é a remediação ambiental por meio da adsorção de metais pesados e compostos orgânicos em meios aquosos, onde estes bionanocompósitos atuam como verdadeiros bioadsorventes. Neste âmbito, estudos prévios demonstram que esses tipos de materiais possuem habilidades em acumular, quantitativamente, diversos contaminantes, onde se inclui metais pesados (ALCÂNTARA et al., 2014) e vários compostos orgânicos, como corantes (MOREIRA et al., 2017) e pesticidas (CELIS et al., 2012). A acumulação destes contaminantes pelo adsorvente bionanocompósito é geralmente alcançada graças ao efeito de “peneira molecular” da contraparte inorgânica, juntamente com as possíveis interações com os mais diversos grupos funcionais (hidroxila, carboxila, amina) presentes nos biopolímeros. Graças ao efeito sinérgico entre ambos componentes, o uso de materiais de natureza híbrida como adsorventes resultam em um aumento significativo na capacidade de adsorção comparado às matérias-primas puras (ALCÂNTARA et al., 2014).

### ***3.2.1 Sólidos inorgânicos naturais utilizados como componentes inorgânicos na preparação de materiais híbridos e bio-híbridos***

Dentre esses sólidos nanoporosos, os argilominerais apresentam uma posição de destaque devido a uma série de propriedades que despertam grande interesse, como a expansão da estrutura lamelar em esmectitas (*e.x.* montmorillonita), alta área superficial e baixo custo. Além disso, são materiais biodegradáveis e naturalmente disponíveis no ambiente, tornando tanto as argilas naturais quanto os seus respectivos compósitos materiais promissores em aplicações como, por exemplo, adsorção de contaminantes persistentes em água (SRINIVASAN; KUMAR, 2012).

Neste contexto, materiais híbridos à base do silicato lamelar montmorillonita podem ser preparados por reações de troca iônica, onde os cátions interlamelares do mineral argiloso

são deslocados por compostos orgânicos (SANCHEZ et al., 2011), podendo se tratar dos próprios biopolímeros, tais como cera de carnaúba, quitosana, amido, entre outros recursos naturais que podem ser encontrados na própria região Nordeste do país. Cabe destacar que as matérias-primas aqui mencionadas, biopolímeros e minerais de argila, são de baixo custo, abundantes, e podem ser encontradas no Nordeste brasileiro, mais precisamente no Estado do Maranhão e Piauí, o que contribui para a viabilidade deste estudo.

No entanto, a fração argilosa de solos ou sedimentos, contendo partículas de tamanho menor que dois ou quatro micrometros ( $< 2-4 \mu\text{m}$ ), encontra-se comumente associada a outros minerais que não são filossilicatos, como o quartzo e alguns carbonatos. A presença desses minerais associados em depósitos naturais de argilas diminui o valor comercial deste recurso. Dessa forma, muitos esforços têm sido feitos para purificar argilas brutas e obter argilominerais de alta pureza. A estrutura cristalina das argilas do grupo das esmectitas é formado por lamelas ultrafinas ( $\sim 1,0 \text{ nm}$ ) de silicato, separadas por camadas de cátions hidratados que atuam como compensadores das cargas negativas, e que podem se expandir para criar espaços nanométricos capazes de hospedar diversas espécies químicas (LAGALY et al., 2006).

Em contrapartida, a grande maioria das estruturas dos argilominerais adotam um caráter neutro ou aniônico, atuando como trocadores catiônicos. Nessas estruturas, os centros metálicos são originalmente positivos e cercados por ligantes negativamente carregados, como o oxigênio. Esses ligantes conectam os metais através de uma rede covalente estendida, na qual a razão metal/ligante confere o caráter global neutro ou negativo (OLIVER, 2009). Em função dessa razão metal/ligante, materiais puramente inorgânicos raramente apresentam densidade global de carga positiva. Uma das exceções mais estudadas e conhecidas são os hidróxidos duplo lamelares (LDH, do inglês *layered double hydroxides*), uma classe de compostos iônicos lamelares constituídos por camadas do tipo brucita positivamente carregadas que acomodam ânions compensadores de carga e moléculas de solvatação em seus espaços interlamelares (WANG; O'HARE, 2012; SHARMA et al., 2015; LIUA; ZHANG, 2014). Uma alternativa seria combinar argilas de caráter aniônico com modificadores orgânicos que exibem cargas positivas em excesso para resultar em sistemas que apresentam densidade global de cargas positivas.

Palygorskita, um alumino-silicato de magnésio pertencente ao grupo das argilas micro fibrosas, quando comparada aos silicatos lamelares, apresenta a vantagem de possuir alta densidade de grupos silanóis (ou seja, dois grupos  $\text{Si-OH/nm}^2$ ), o que possibilita a formação

de compósitos híbridos a partir da aderência de grupos orgânicos à superfície desse silicato através de ligações covalentes em reações de acoplamento com silanos e outros agentes, aumentando significativamente a compatibilidade dos híbridos com compostos de baixa polaridade (RUIZ-HITZKY et al., 2013).

### ***3.2.2 Componentes orgânicos utilizados como modificadores de carga em sólidos inorgânicos***

Sistemas poliméricos que suportam cargas positivas ou que são sintetizados na presença de novas funções químicas de natureza catiônica incorporadas à sua estrutura principal ou a cadeias secundárias, são chamados de polímeros catiônicos (SAMAL et al., 2012). Essa classe de polímeros tem despertado um interesse crescente que envolve estudos em aplicações diversas, como por exemplo no desenvolvimento de biomateriais para fins terapêuticos no tratamento de doenças humanas (AZHAR; OLAD, 2014; DENG et al., 2007; JIN et al., 2004; DAS; PAL, 2015), na construção de membranas trocadoras de prótons em células a combustível de álcool direto (SHEN et al., 2016; FENG; PELTON, 2007), e na síntese de bioadsorventes para remoção de contaminantes aniônicos (CHURCHMAN, 2002; SRINIVASAN, 2011; YUE et al., 2007).

Gelatina, um biopolímero derivado do colágeno, é um tipo de material promissor que apresenta várias propriedades de interesse, como baixo custo, biodegradabilidade, não-toxicidade e biocompatibilidade (ZHENG et al., 2002). Além disso, a gelatina é composta por 18 aminoácidos, especialmente pela glicina, que apresentam tanto cargas negativas quanto positivas, distribuídos de forma não-uniforme. A gelatina pode assumir caráter catiônico diante da protonação de seus grupos aminos, que ocorre em valores de pH inferiores ao pKa ou pela introdução de novos grupos aminos à sua estrutura.

O comportamento catiônico inerente dessa biomolécula, basicamente atribuído aos resíduos de lisina e arginina, é resultante do processo de desnaturação pelo qual a gelatina é obtida do colágeno, onde um tratamento ácido ou básico é empregado para produzir gelatina tipo A, com ponto isoelétrico na faixa de 6 a 9, ou gelatina tipo B, que possui ponto isoelétrico entre 4,7 e 5,4, respectivamente. O processo alcalino baseia-se no ataque aos grupos asparagina e glutamina, resultando em gelatina negativamente carregada, com alta densidade de grupos carboxílicos e ponto isoelétrico mais baixo. Em contrapartida, o tratamento ácido não afeta os grupos amidas significativamente. Como resultado, esses

processos viabilizam a formação de dois tipos de gelatina diferentes que apresentam densidades de carga opostas (SAMAL et al., 2012).

Ao contrário do colágeno, sua proteína de origem, a gelatina é solúvel em água quando aquecida, devido às fortes interações de hidrogênio entre os grupos aminos e carboxílicos, e forma um gel quando é resfriada. Durante a dissolução, a conformação estrutural da gelatina muda de secundária para primária, a depender da temperatura a qual é submetida, processo conhecido como desnaturação (SARIKA et al., 2015). Essa transição de conformações é função do comportamento estrutural reversível da gelatina, podendo ocorrer em ambos os sentidos, onde o processo inverso é conhecido como renaturação (FERNANDES et al., 2011; ACHET; HE, 1995). Dessa forma, a gelatina pode ser submetida a uma temperatura de até 60 °C sem sofrer desnaturação irreversível. Por outro lado, o resfriamento de uma solução aquosa de gelatina a uma temperatura inferior a aproximadamente 35 °C é suficiente para promover a renaturação proteica através da formação de cadeias interconectadas na forma característica da estrutura tripla hélice do colágeno, transformando a fase líquida em um hidrogel transparente e termorreversível (RAY; BOUSMINA, 2005; DARDER et al., 2006).

Historicamente, o primeiro estudo sobre a intercalação de um biopolímero entre as lamelas de um sólido inorgânico foi desenvolvido por Talibudeen (1950), que reportou a preparação de nanocompósitos a partir da intercalação de gelatina em argilominerais. Desde então, vários trabalhos têm sido reportados sobre a preparação de materiais bio-híbridos baseados na incorporação de gelatina em sólidos inorgânicos de estrutura lamelar para aplicações diversas, como por exemplo na preparação de filmes para embalagens na indústria de alimentos (BAE et al., 2009; ENESCU et al., 2015; VALENCIA et al., 2016), formulação de sistemas dispensadores de fármacos e/ou implantes para a indústria biomédica (KEVADIYA et al., 2014; JUNPING et al., 2011), construção de dispositivos eletroquímicos para sensores (DARDER et al., 2008; GHADAMI; NIKFARJAM, 2014), e na síntese de novos adsorventes para a remoção de íon metálico em meio aquoso (QIU et al., 2015). Usualmente, o método de preparação empregado pode determinar as propriedades e aplicações dos bio-híbridos sintetizados (RUIZ-HITZKY et al., 2011)

Enquanto a classe das esmectitas é a mais comum entre os silicatos lamelares, os surfactantes de sais de alquilamônio, por sua vez, são vastamente usados como espécies orgânicas modificadoras no estudo da química de intercalação dos espaços interlamelares presentes nesses silicatos, dando origem a fases híbridas de natureza orgânico-inorgânica

conhecidas como argilas orgânicas. A associação com surfactantes provoca uma organofilização dos espaços interlamelares dos silicatos, originalmente de natureza hidrofílica, resultando em materiais híbridos que podem ser usados como potenciais adsorventes na remediação de contaminantes ambientais (RUIZ-HITZKY et al., 2011). Contudo, as fracas interações eletrostáticas na interface entre a argila e o surfactante levam à lixiviação do componente orgânico, causando contaminação indireta. Alternativamente, a silanização tem se mostrado uma boa alternativa para modificar e funcionalizar a superfície de argilominerais, como também para superar o problema da lixiviação do surfactante através do estabelecimento de interações covalentes entre as partes orgânica e inorgânica (HE et al., 2013).

Assim, empregando diferentes materiais bionanocompósitos é possível contribuir para o tratamento de águas em remediação ambiental. Em particular, se propõe contribuir com o conceito de sustentabilidade, especificamente na área de remediação ambiental, mediante a utilização de novos materiais bionanocompósitos que atuem como ecoadsorventes no processo de tratamento de águas residuais. Estes materiais apresentam propriedades adsorventes, porém, tais propriedades podem ser incrementadas consideravelmente ao serem associados, graças à sinergia entre ambos componentes. Também, os materiais bionanocompósitos resultantes apresentarão o caráter biocompatível e biodegradável, que juntamente com suas propriedades funcionais os tornam extremamente interessantes como sistemas bioadsorventes no tratamento de águas.

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

---

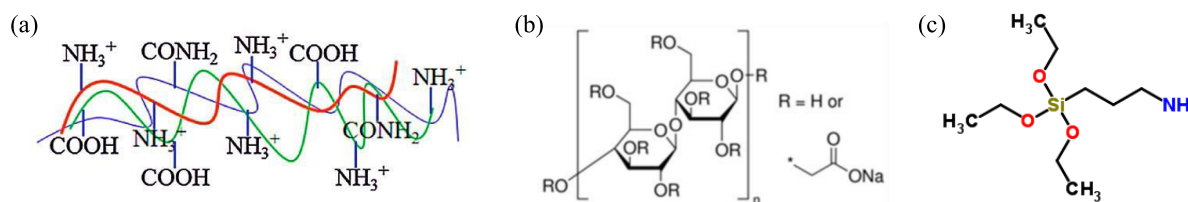
Nesta seção são apresentados os principais procedimentos experimentais utilizados na síntese dos materiais nanohíbridos desenvolvidos no escopo deste trabalho. Além disso, as técnicas físico-químicas utilizadas na caracterização dos materiais sintetizados são brevemente descritas. Ao final desta seção, é feita uma abordagem sucinta da metodologia empregada na avaliação dos materiais preparados quanto às suas capacidades de adsorção de contaminantes orgânicos em meio aquoso.

### 4.1 Material inicial

Os materiais desenvolvidos no presente estudo foram sintetizados a partir de preparações envolvendo dois silicatos naturais de diferentes origens e natureza: uma argila montmorillonita de morfologia lamelar, proveniente do Estado de Wyoming – Estados Unidos da América, e uma palygorskita de morfologia fibrosa, extraída de reservas naturais do Estado do Piauí – Brasil. Montmorillonita (MMT) em sua forma sódica, comercializada e identificada pela Southern Clay Products como Cloisite<sup>®</sup>Na<sup>+</sup>, foi utilizada na preparação dos materiais híbridos e bio-híbridos tal como recebida. Argila fibrosa palygorskita (PAL) previamente purificada também foi usada como material precursor na preparação dos materiais híbridos e bio-híbridos. Ambos os argilominerais foram estocados sob condições adequadas, mantendo-os longe de umidade excessiva.

Dois tipos de modificadores orgânicos foram utilizados na preparação dos materiais híbridos e bio-híbridos. Gelatina (GEL) extraída de pele suína (tipo A, com resistência do gel de ~300 g *Bloom*, Sigma-Aldrich), um biopolímero de origem proteica, foi utilizada como constituinte orgânico na preparação de materiais bio-híbridos. Enquanto isso, 3-aminopropiltrióxissilano (APTES, 99% de pureza, Sigma-Aldrich) foi utilizado como modificador convencional na estratégia de preparação de materiais híbridos baseados no acoplamento de grupos organossilanos às superfícies dos argilominerais. Carboximetilcelulose (CMC) na forma de um sal de sódio (massa molecular média de 250 kDa, Sigma-Aldrich), um biopolímero de natureza hidrofílica derivado da celulose, foi combinada com dispersões de argilominerais sem modificações e de seus respectivos híbridos e bio-híbridos, para ser empregada como fase contínua na composição de microesferas e filmes bionanocompósitos. As estruturas dos biopolímeros e do APTES são apresentadas na figura 1.

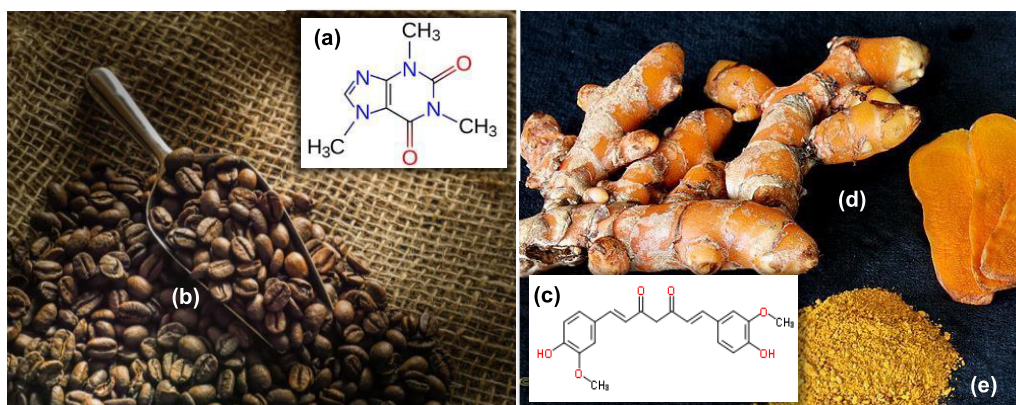
**Figura 1** - Representação das estruturas moleculares dos biopolímeros GEL e CMC e do APTES usados na preparação dos materiais nanohíbridos.



(a) gelatina; (b) carboximetilcelulose sódica; (c) 3-aminopropiltriétoxissilano. Fonte: (SAMAL et al., 2012; SIGMA-ALDRICH).

A avaliação da capacidade de adsorção de contaminantes modelos pelos materiais nanohíbridos foi realizada a partir de ensaios de adsorção em operação não contínua (bancada) utilizando cafeína (CFN) a curcumina (CUR) como moléculas modelo (figura 2). A cafeína (Sigma-Aldrich) é um fármaco de caráter hidrofílico que pertence à classe dos alcaloides, amplamente utilizado como estimulante que atua no sistema nervoso central, e a curcumina (Sigma-Aldrich) é um corante amarelo usado para tingir tecidos, e que também é estudado como fármaco em diversas aplicações devido ao seu potencial promissor como terapêutico.

**Figura 2** - Representação das estruturas moleculares e origem da cafeína e da curcumina utilizados nos testes de adsorção.



(a) cafeína; (b) grãos de café, uma das principais fontes de cafeína; (c) curcumina; (d) raízes de *Curcuma longa*, principal fonte de curcumina; (e) extrato de cúrcuma. Fonte: (NCBI, s.d.). Flick © MakiEni777; Flick © AsiaFood1.

Água deionizada com resistividade de 18,2 M $\Omega$ .cm, obtida a partir do sistema de purificação DIRECT-Q<sup>®</sup>, da Merck Millipore, foi usada no decorrer de todos os procedimentos experimentais realizados. Adicionalmente, a tabela A1 (Apêndice A) apresenta uma descrição geral dos demais reagentes empregados neste trabalho, sendo eles todos de



grau analítico e tendo sido utilizados tal como recebidos, sem qualquer tipo de modificação prévia.

## 4.2 Local da pesquisa

Todas as etapas do presente trabalho foram realizadas em laboratórios da Universidade Federal do Maranhão. As sínteses foram desenvolvidas no Laboratório de Química de Interfaces e Materiais (LIM/Bionanos – UFMA), as medidas de espectroscopia de infravermelho, análise térmica diferencial, espectrofotometria de ultravioleta e visível foram realizadas na Central Analítica de Química (PPGQuim – UFMA), os difratogramas de raios-X foram obtidos na Central Analítica de Materiais (PPGF – UFMA), e as imagens de micrografia eletrônica foram obtidas no Núcleo de Combustíveis, Catálise e Ambiental (NCCA – UFMA).

## 4.3 Métodos de caracterização e equipamentos utilizados

Os materiais nanohíbridos produzidos foram avaliados por diversas técnicas de caracterizações físico-químicas, que permitiram uma avaliação das propriedades estruturais, funcionais, texturais e morfológicas, bem como uma noção do comportamento térmico destes materiais. Análises de difratometria de raios-X (DRX) revelam informações acerca do comportamento estrutural dos argilominerais, principalmente nos procedimentos de sínteses dos híbridos e bio-híbridos à base de montmorillonita – sólidos que apresentam estrutura lamelar, onde uma variação da distância basal pode indicar a intercalação de compostos entre essas lamelas, através de alterações associadas às reflexões do plano cristalino (001).

Por outro lado, espécies químicas presentes, bem como possíveis interações entre a fase orgânica e inorgânica nos materiais híbridos e bio-híbridos podem ser analisadas através de análises de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O comportamento térmico dos materiais preparados é avaliado por análise térmica diferencial (DTA), enquanto a morfologia e a textura desses materiais são avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Além disso, estudos de espectroscopia molecular na região do ultravioleta/visível são empregados nas determinações quantitativas de contaminantes em meio aquoso em ensaios de adsorção de bancada na avaliação dos materiais sintetizados como adsorventes.

#### ***4.3.1 Difractometria de Raios-X***

Os difratogramas de raios X de pó foram obtidos a partir de um equipamento D8-ADVANCE (Bruker), utilizando raios X gerados por um ânodo de Cu ( $K\alpha$ ), operando com 30 mA de corrente e 40 kV de tensão. As análises foram obtidas em um intervalo de 1 a  $70^\circ$  ( $2\theta$ ).

#### ***4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho***

Os estudos de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foram realizados utilizando-se um aparelho IR-Prestige (Shimadzu). Os espectros foram obtidos empregando-se dispersões diluídas das amostras em pastilhas de KBr ( $\sim 2\%$  m/m), no intervalo de 4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , e realizados em 100 varreduras.

#### ***4.3.3 Análise Térmica Diferencial***

As variações térmicas causadas pelo aquecimento em atmosfera controlada foram avaliadas por curvas de análise térmica diferencial, que foram obtidas para os diferentes materiais aplicados nos estudos de adsorção. As análises térmicas DTA foram realizadas em um equipamento DTG 60H (Shimadzu), no intervalo de temperatura ambiente até  $800^\circ\text{C}$ , a uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , operando sob atmosfera controlada de nitrogênio, com um fluxo de gás de  $100\text{ mL}/\text{min}$ .

#### ***4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura***

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas a partir de aparelho Phenom ProX (PhenomWorld). Os materiais híbridos e bio-híbridos foram analisados na forma de pó, ou na forma de filmes bionanocompósitos, sendo aplicados diretamente em fita de carbono, sem a necessidade de aplicação de revestimentos condutivos auxiliares.

#### ***4.3.5 Espectrofotometria de UV-Visível***

Análises de espectrofotometria de ultravioleta e visível foram realizadas utilizando-se um aparelho Cary 50 (Varian) para obter espectros de UV-Vis no modo de absorbância, no intervalo de comprimento de onda de 200 a 800 nm. As quantidades de cafeína e de curcumina presentes em solução foram determinadas com as medidas de absorbância em comprimento de onda específicos,  $\lambda = 273\text{ nm}$  e  $\lambda = 431\text{ nm}$ , respectivamente, utilizando-se

retas de calibração construídas a partir da relação direta da concentração do analito com a absorvância medida, determinada pela lei de Lambert-Beer.

#### 4.4 Procedimentos Experimentais

Os métodos de síntese utilizados na preparação dos diversos tipos de materiais bionanocompósitos apresentam como uma de suas características principais o uso de condições moderadas de pressão e temperatura, tendo a água como o principal solvente de síntese, enquadrando-se, portanto, em processos tipicamente conhecidos como química ecológica, ou química verde (do inglês, *Green Chemistry*). Tais estratégias incluem processos como:

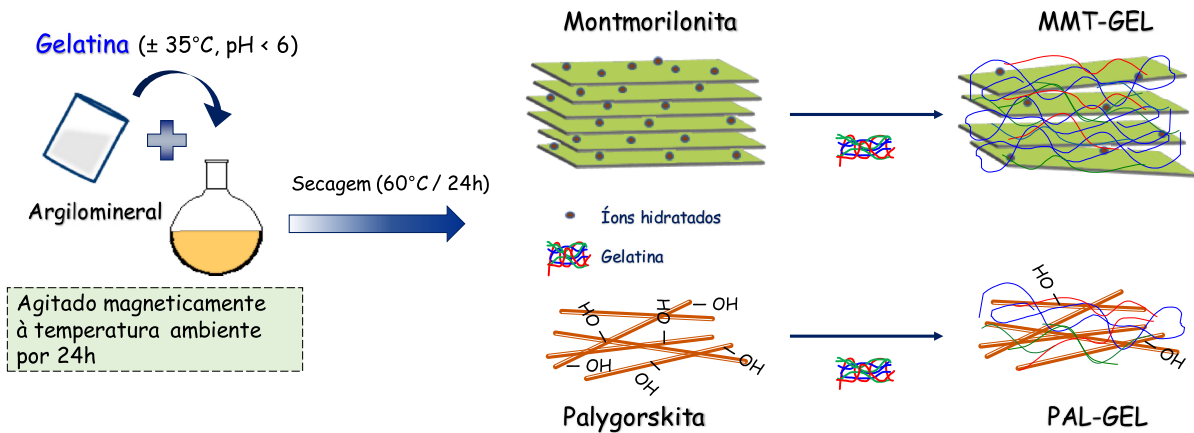
- i) Intercalação de espécies orgânicas moleculares e biopoliméricas em argilas lamelares, como no caso da montmorillonita;
- ii) Associação de espécies orgânicas naturais na superfície de argilas fibrosas, como por exemplo, a palygorskita;
- iii) Dispersão de argilominerais (fibrosos ou lamelares) em matrizes biopoliméricas, onde os mesmos podem atuar como cargas de reforço, tanto estrutural como funcional.

Diante dessas possibilidades, os argilominerais montmorillonita e palygorskita foram modificados com componentes orgânicos, de origem sintética ou natural, para preparar materiais híbridos ou bio-híbridos, respectivamente, e subsequentemente utilizados como cargas de reforço na preparação de materiais bionanocompósitos.

##### ***4.4.1 Síntese de materiais bio-híbridos baseados na modificação de montmorillonita (MMT) e palygorskita (PAL) com gelatina (GEL)***

A seguir, apresenta-se o método empregado na preparação de materiais bio-híbridos à base de MMT ou PAL modificada com GEL (figura 3).

**Figura 3** – Representação esquemática da preparação dos materiais bio-híbridos baseados em montmorillonita (MMT) ou palygorskita (PAL) modificados com gelatina (GEL).



Fonte: o autor (2018)

#### 4.4.1.1 Funcionalização de MMT com GEL

O método empregado na preparação desses materiais bio-híbridos foi baseado na incorporação de gelatina nas estruturas lamelares da montmorillonita. Para tanto, foram preparadas amostras utilizando-se diferentes proporções mássicas argila/biopolímero, com o objetivo de observar a influência da quantidade inicial de gelatina no processo de intercalação e formação dos nanocompósitos sintetizados. Inicialmente, uma série de quatro dispersões foi preparada utilizando-se 1 g de MMT dispersa em 100 mL de água deionizada, mantendo-as sob agitação magnética intensa à temperatura ambiente durante 3 h. Após este intervalo, as amostras foram submetidas a um tratamento em banho ultrassônico a 35 °C por um intervalo de 10 min. Enquanto isso, diferentes quantidades de gelatina foram adicionadas a volumes distintos de 100 mL de água pré-aquecida (mantida a 35±3 °C) sob agitação magnética intensa e, em seguida, lentamente adicionadas às dispersões de MMT, para resultar em misturas com proporções mássicas finais de 1:0,1, 1:0,2, 1:0,5 e 1:1, com respeito à relação MMT/GEL, respectivamente. Logo depois, permitiu-se que as misturas obtidas retornassem à temperatura ambiente, preservando-as sob agitação magnética moderada durante 24 h. Ao término deste tempo, os materiais resultantes foram separados por centrifugação a 4000 rpm por 20 min, e encaminhados para secagem em uma estufa à temperatura de 60°C durante 24 h. Por fim, as amostras secas foram armazenadas em local adequado, à temperatura ambiente, denominando-as MMT-0,1GEL, MMT-0,2GEL, MMT-0,5GEL e MMT-1GEL, para as proporções de 1:0,1, 1:0,2, 1:0,5 e 1:1 de MMT/GEL, respectivamente.

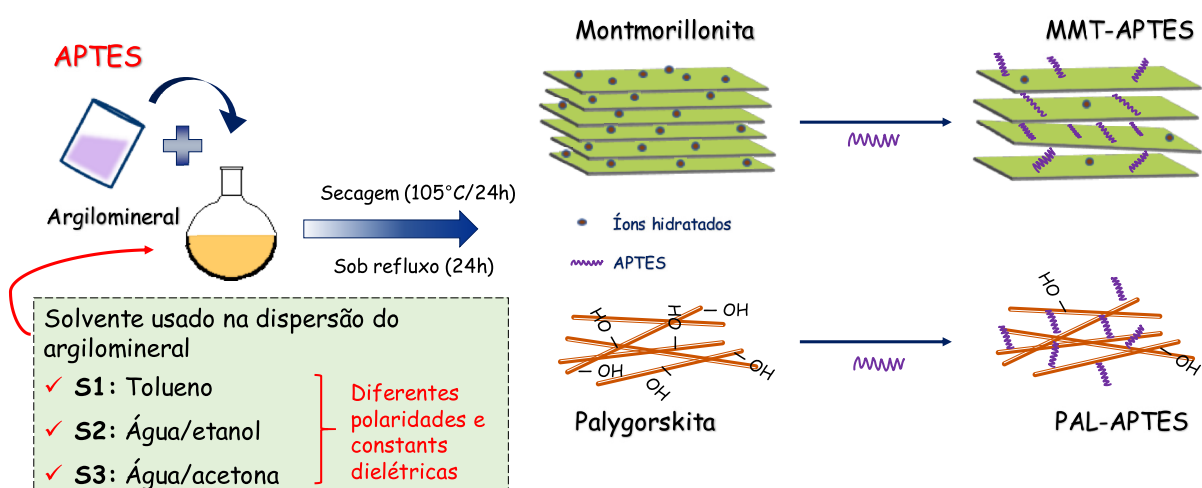
#### 4.4.1.2 Funcionalização de PAL com GEL

Para a preparação do bio-híbrido à base de palygorskita funcionalizado com gelatina, definiu-se uma proporção mássica argilomineral/biopolímero de 1:0,5. Esta síntese foi realizada de acordo com o procedimento previamente descrito para o argilomineral montmorillonita, de acordo com o item 4.4.1.1. Tipicamente, 1 g de palygorskita foi propriamente disperso em 100 ml de água deionizada, enquanto a solução de gelatina foi obtida adicionando-se 500 mg de biopolímero em pó em 100 ml de água deionizada pré-aquecida ( $35 \pm 3$  °C). Após a completa homogeneização do sistema argila-biopolímero, separou-se a fração sólida por centrifugação, secando-a em estufa a 60°C durante 24h. O bio-híbrido resultante desta síntese foi denominado de PAL-0,5GEL.

#### 4.4.2 Síntese de materiais híbridos baseados na modificação de montmorillonita (MMT) e palygorskita (PAL) com 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES)

A preparação dos materiais híbridos baseados em MMT ou PAL modificadas com APTES foi obtida através de três diferentes estratégias de síntese, dentre as quais as principais modificações estão relacionadas ao tipo de solvente empregado na preparação das dispersões dos argilominerais (figura 4).

**Figura 4** – Representação esquemática da preparação dos materiais híbridos baseados em montmorillonita (MMT) ou palygorskita (PAL) modificados com APTES.



Fonte: o autor (2018)

#### 4.4.2.1 Funcionalização de MMT com APTES

A escolha dos diferentes solventes utilizados foi baseada em métodos já reportados na literatura, os quais são descritos a seguir:

**Síntese 1.** Em uma primeira aproximação sintética, o método utilizado foi inspirado em modificações feitas a partir de uma metodologia empregando tolueno, um solvente apolar e não prótico, como único solvente usado na dispersão do mineral (XUE et al., 2011). Dessa forma, 1 g de MMT foi disperso em 17 mL de tolueno com o auxílio de um banho ultrassônico no decorrer de 25 min. Posteriormente, 1 ml de APTES foi lentamente adicionado ao sistema, sendo o mesmo submetido a um processo de agitação magnética vigorosa à temperatura ambiente por 24 h. Seguidamente, o material híbrido obtido foi separado do sobrenadante por meio de centrifugação (3000 rpm / 5 min), e seco em estufa a  $105\pm 5$  °C durante 24 h. O produto resultante desta síntese 1 foi identificado como MMT-APTES\_S1.

**Síntese 2.** Para uma segunda síntese utilizando APTES como agente modificador, foi empregada uma metodologia baseada em um método no qual aplica-se uma mistura binária de água e etanol como solvente para modificar uma argila lamelar saponita (MARÇAL et al., 2015). Para isso, 1 g de MMT é adicionada em 60 mL de uma solução de água e etanol (2:1 v/v) na qual é mantido sob agitação magnética vigorosa durante 10 min à temperatura ambiente. Prontamente, adicionou-se lentamente 1 mL de APTES à suspensão aquosa, seguido pela adição de 0,5 ml de ácido clorídrico 37% ao sistema, que foi mantido sob as estas condições reacionais por um período de 24 h. Após este tempo, a fase sólida foi separada do sobrenadante por meio de centrifugação. Finalmente, o material híbrido foi seco em estufa a  $105\pm 5$  °C durante 24 h. O produto resultante desta síntese 2 foi identificado como MMT-APTES\_S2.

**Síntese 3.** O terceiro método de funcionalização de MMT com APTES consistiu na formação de uma dispersão de MMT em água na qual é tratada posteriormente com acetona. Este método de sililação foi adaptado a partir de um procedimento utilizado na preparação de compósitos epóxi/montmorillonita, apresentando alto grau de exfoliação (WANG et al., 2005). Nesta metodologia, uma dispersão de 1 g de MMT em 200 mL de água deionizada é deixada sob agitação magnética durante 3h, seguida de um tratamento em banho ultrassônico por 1h. Na etapa seguinte, a mistura resultante é adicionada gradualmente a um recipiente

contendo 200 mL de acetona, o qual foi mantido sob agitação magnética durante 1 h. Após este período, o material precipitado obtido foi separado do sobrenadante por centrifugação, e novamente disperso em 50 mL de acetona. Em seguida, 50 mL de uma solução aquosa de APTES 2% v/v (previamente sonicada mediante banho ultrassônico durante 10 min), foi vagarosamente adicionada ao sistema formado pela MMT dispersa em acetona. Ao fim da adição, a suspensão foi mantida sob agitação magnética constante em um sistema de refluxo, a uma temperatura de  $70 \pm 5$  °C por um intervalo de 24 h. Finalmente, a fase sólida foi recuperada por meio de centrifugação (4000 rpm / 5 min), e seca em estufa a  $110 \pm 5$  °C durante 24 h. O produto resultante desta síntese 3 foi identificado como MMT-APTES\_S3.

#### 4.4.2.2 Funcionalização de PAL com APTES

Os materiais híbridos baseados na funcionalização de PAL com APTES foram preparados de acordo com as metodologias usadas na preparação dos materiais MMT-APTES, descritas nas sínteses 1, 2 e 3, como foi mostrado anteriormente no item 4.4.2.1 da presente seção. Dessa forma, tais materiais híbridos foram denominados PAL-APTES\_S1, PAL-APTES\_S2 e PAL-APTES\_S3, respectivamente.

#### 4.4.3 **Materiais bionanocompósitos a partir de híbridos e bio-híbridos baseados em montmorillonita (MMT) e palygorskita (PAL)**

Para a preparação dos materiais bionanocompósitos, alguns dos materiais híbridos (argila-APTES) e bio-híbridos (argila-GEL) foram selecionados para atuarem como cargas de reforço (*fillers*) dispersas em matrizes biopoliméricas à base de carboximetilcelulose (CMC). Para fins de comparação, preparou-se amostras de CMC pura, ou seja, sem adição de nenhum tipo de carga, e de CMC reforçada com os argilominerais MMT e PAL puros. Assim, partiu-se de uma solução precursora de CMC 1% (m/v), preparada a partir da adição de 0,5g do biopolímero em água deionizada (50 mL), e homogeneizando-a com a ajuda de um agitador mecânico (QUIMIS-Q250) durante uma noite. Por outro lado, preparou-se uma dispersão do *filler* de interesse (50 mL), de forma a se obter uma proporção mássica final na relação CMC/*filler* de 1:0,125 (m/m), mantendo-se o sistema sob agitação magnética intensa durante 24 h. Após este período, a dispersão contendo o *filler* foi gradualmente adicionada à solução de CMC, caracterizando uma operação do tipo semi-batelada que, após a completa adição da suspensão de *filler*, permaneceu sob agitação mecânica constante até a completa homogeneização do sistema por cerca de 1 h. Em todos os casos o percentual final da massa

de biopolímero nos materiais bionanocompósitos foi mantido constante e equivalente a 1 % (m/v) – massa de biopolímero em relação ao volume total do sistema final.

#### 4.4.3.1 *Preparação dos materiais bionanocompósitos à base de carboximetilcelulose (CMC) conformados em filmes*

Obteve-se filmes bionanocompósitos pelo método de casting, onde um volume de aproximadamente 50 mL de cada dispersão resultante da combinação dos *fillers* com o biopolímero foi acomodado em um prato de poliestireno, permitindo-se a secagem do filme à temperatura ambiente. Os filmes bionanocompósitos obtidos com a incorporação de material híbrido ou bio-híbrido foram denominados CMC/argila-APTES e CMC/argila-GEL, respectivamente, considerando-se também o tipo de argilomineral utilizado.

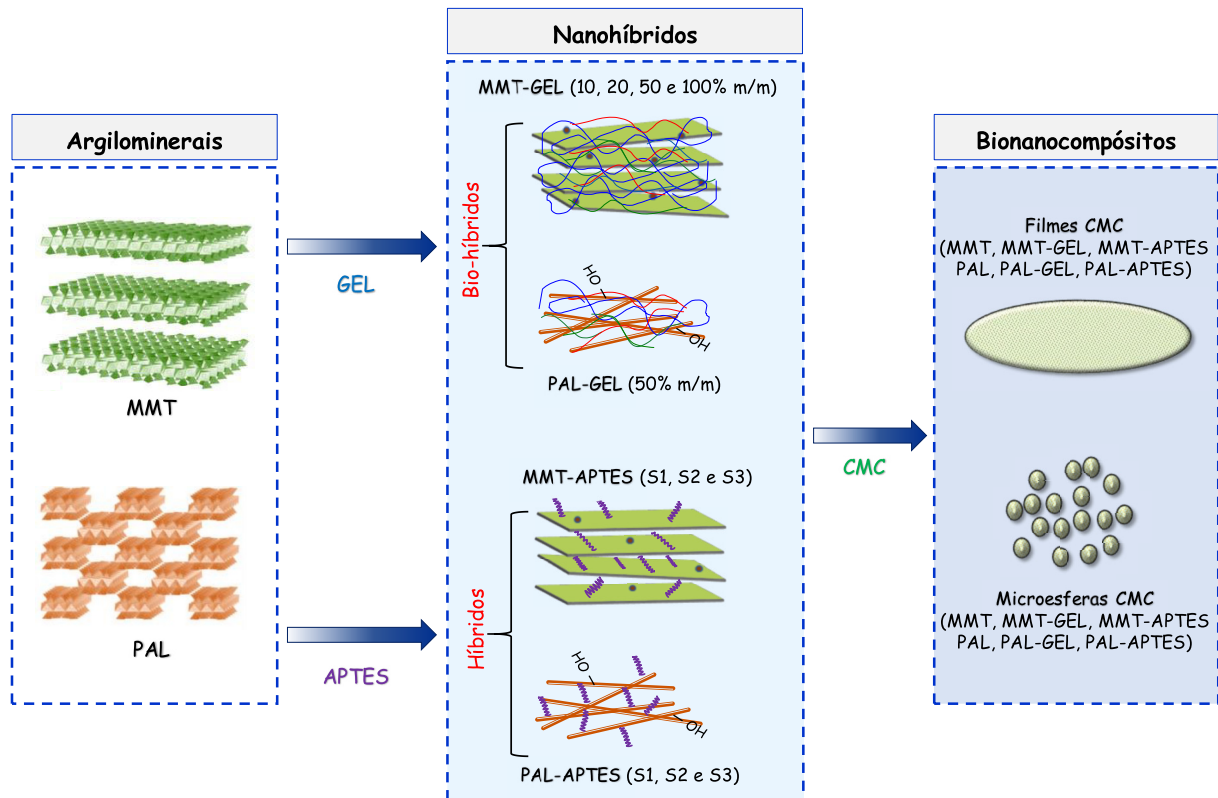
#### 4.4.3.2 *Preparação dos materiais bionanocompósitos à base de carboximetilcelulose (CMC) conformados em microesferas (beads)*

Na preparação dos materiais bionanocompósitos conformados em microesferas (*beads*), utilizou-se uma solução aquosa 5% (m/v) de cloreto de alumínio hexa-hidratado ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) como *cross-linking* para a CMC. Tipicamente, preparou-se um sistema onde a suspensão do bionanocompósitos foi gotejada lentamente na solução salina. Após isso, manteve-se os *beads* formados imersos nesta solução por um tempo de aproximadamente 20 minutos, lavando-os em seguida com água deionizada em abundância, com o objetivo de remover o excesso de íons  $\text{Al}^{3+}$ . Os *beads* preparados foram congelados em nitrogênio líquido, e então secos por processo de liofilização, ou submetidos a um processo de desidratação por troca de solvente, neste caso usou-se soluções alcoólicas de concentrações variáveis para retirar a água dos materiais bionanocompósitos. Similarmente, os *beads* bionanocompósitos obtidos com a incorporação de material híbrido ou bio-híbrido foram denominados CMC/argila-APTES e CMC/argila-GEL, respectivamente, considerando-se também o tipo de argilomineral utilizado.

As combinações e os tipos de materiais preparados neste trabalho são apresentados de acordo com o esquema da figura 5.



**Figura 5** – Representação esquemática da preparação dos materiais nanohíbridos e bionanocompósitos baseados em MMT ou PAL modificados com GEL ou APTES e usados como carga de reforço em matriz de CMC.



Fonte: o autor (2018)

#### 4.4.4 Avaliação da capacidade de adsorção dos materiais híbridos, bio-híbridos e bionanocompósitos para a remoção de contaminantes orgânicos em meio aquoso

A capacidade de adsorção dos materiais preparados foi estudada para a remoção de contaminantes orgânicos em meio aquoso através da avaliação do efeito do pH inicial da solução, da investigação do comportamento cinético e das isotermas de adsorção. Neste caso, dois tipos de contaminante modelo foram selecionados, um de caráter hidrofílico (caféina) e outro de caráter hidrofóbico (curcumina). Curvas de calibração foram obtidas a partir dos valores medidos de absorbância referentes a diferentes concentrações conhecidas de soluções de caféina em meio aquoso e curcumina em meio hidroalcológico, apresentando comportamento linear da absorbância na faixa de concentração usada, de acordo com a lei Lambert-Beer.

#### 4.4.4.1 Efeito do pH inicial

O estudo do efeito do pH inicial da solução de contaminante selecionado foi realizado na faixa de 4,0 a 8,5. A avaliação do efeito do pH inicial baseou-se em testes de adsorção realizados mantendo-se o tempo de contato em um valor fixo de 40 horas (tempo longo para garantir o equilíbrio do sistema), o volume de contaminante em 10 mL de solução, e a massa de adsorvente em um valor fixo de 30 mg de material híbrido ou bio-híbrido. Utilizou-se concentrações iniciais de cafeína e curcumina iguais a 0,1 e 0,015 mmol L<sup>-1</sup>, respectivamente, e o pH das soluções foi ajustado adicionando-se soluções de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de HCl ou NaOH.

#### 4.4.4.2 Cinética de adsorção

Experimentos de cinética de adsorção foram conduzidos usando-se uma massa fixa de adsorvente em um volume e valores de pH específicos de solução de concentrações iniciais de cafeína e de curcumina iguais a 0,1 mmol/L e 0,015 mmol/L, respectivamente, a massa de adsorvente em cada teste foi mantida fixa em 20 mg, e o volume de solução de contaminante em 10 mL, condicionados em recipientes plásticos e mantidos sob agitação magnética constante à temperatura ambiente. A concentração final do sobrenadante foi avaliada em diferentes intervalos de tempo, e determinada através da curva de calibração utilizando os dados de absorvância provenientes das análises de espectrofotometria de UV-Vis. A avaliação do comportamento cinético possibilita a determinação do tempo necessário de adsorção ( $T_{ads}$ ). Dessa forma, as quantidades de cafeína e curcumina adsorvidas foram calculadas a partir da seguinte equação (1):

$$Q_t = \frac{(C_i - C_t) \cdot V \cdot M}{m} \quad (1)$$

onde  $Q_t$  (mg/g) é a quantidade de contaminante adsorvida no tempo  $t$ ,  $C_i$  (mmol/L) é concentração inicial das soluções no tempo zero,  $C_t$  (mmol/L) é a concentração do sobrenadante no tempo  $t$ ,  $V$  (L) é o volume de solução usado,  $M$  (mg/mmol) é a massa molar do poluente e  $m$  (g) é a quantidade de adsorvente utilizada em cada ensaio.

#### 4.4.4.3 Isotermas de adsorção

A construção de isotermas de adsorção possibilitou a determinação da quantidade máxima de contaminante adsorvida no equilíbrio ( $Q_e$ ) por cada ecoadsorvente, de acordo com a equação 2. Os estudos da quantidade de contaminante adsorvido em função da concentração

inicial foram realizados de maneira análoga ao estudo da cinética de adsorção, neste caso, utilizando-se uma massa inicial de adsorvente de 20 mg, um volume fixo de solução de contaminante de 10 mL, variando-se as concentrações iniciais destas soluções em cada ensaio feito, numa faixa de 5 a 615 mg L<sup>-1</sup> para a cafeína, e de 4 a 92 mg L<sup>-1</sup> para a curcumina. Os ensaios das isotermas de adsorção foram realizados numa mesa orbital, em condições de temperatura ambiente, durante os tempos de contato respectivos a cada um dos contaminantes orgânicos estudados.

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot V \cdot M}{m} \quad (2)$$

onde  $Q_e$  (mg/g) é a quantidade de contaminante adsorvida no equilíbrio,  $C_i$  (mmol/L) é concentração inicial das soluções,  $C_e$  (mmol/L) é a concentração final do sobrenadante no equilíbrio,  $V$  (L) é o volume de solução usado,  $M$  (mg/mmol) é a massa molar do poluente e  $m$  (g) é a quantidade de adsorvente utilizada em cada ensaio.

O ajuste dos dados obtidos experimentalmente para a adsorção de cafeína e curcumina pelos materiais híbridos e bio-híbridos foi realizado usando-se dois modelos teóricos clássicos: Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir prediz a formação de uma monocamada de adsorbato sobre a superfície adsorvente, enquanto o modelo de Freundlich se trata de uma abordagem teórica usada para descrever sistemas heterogêneos.

O primeiro modelo foi descrito por Langmuir (1916) de acordo com a equação 3:

$$Q_e = \frac{q_L k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (3)$$

onde  $q_L$  (mg/g) e  $k_L$  (L/mg) são constantes relacionadas à máxima capacidade de adsorção e à afinidade entre os sítios do adsorvente e as moléculas de adsorbato, respectivamente.

O segundo modelo teórico aplicado foi estudado por Freundlich (1906), cuja relação é representada na equação 4:

$$Q_e = k_F C_e^{1/m_F} \quad (4)$$

onde  $k_F$  (mg<sup>(m<sub>F</sub>+1)</sup>/g L) e  $m_F$  (adimensional) são constantes relacionadas à capacidade de adsorção e à intensidade do processo de adsorção, respectivamente.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

### 5.1 Apresentação geral

Em consequência do desenvolvimento recente de áreas multidisciplinares como a ciência de polímeros e a nanotecnologia, a descoberta de nanocompósitos poliméricos baseados no uso de argilominerais de origem natural proporciona a concepção física e funcional de novos materiais avançados que podem ser destinados a diversas aplicações. Diante dessa perspectiva, esta seção compreende os principais resultados relacionados aos procedimentos sintéticos aplicados na preparação de materiais nanohíbridos. Adiante, serão analisados os resultados obtidos a partir de ensaios de bancada que estudam a possibilidade de utilização de tais materiais híbridos e bio-híbridos na formulação de ecoadsorventes. Por fim, será discutida a utilização desses materiais como carga de reforço em matrizes biopoliméricas (CMC) na preparação de microesferas e filmes bionanocompósitos para uso em aplicações avançadas, como por exemplo, a remediação de águas contaminadas por poluentes orgânicos

### 5.2 Propriedades dos materiais híbridos e bio-híbridos sintetizados

#### *5.2.1 Materiais bio-híbridos baseados na automontagem de gelatina (GEL) em argilominerais de natureza lamelar e fibrosa*

##### *5.2.1.1 Materiais bio-híbridos MMT-GEL*

A intercalação de polímeros catiônicos em esmectitas, como a montmorillonita, tem sido explicada através do mecanismo de troca catiônica, o qual é fundamentado em interações eletrostáticas de grupos positivos do polímero com a superfície negativamente carregada dos minerais, promovendo a substituição de cátions que atuam como compensadores de carga que constituem as camadas de hidratação presentes nos espaços interlamelares desses sólidos nanométricos (BRENN, 1999). Alguns exemplos recentes desses sistemas são encontrados na utilização de bio-híbridos baseados em montmorillonita e polímeros naturais, como a quitosana e o amido catiônico, aplicados na adsorção de poluentes tais como pesticidas (CELIS et al., 2012), corantes (WANG, L.; WANG, A., 2007) e ânions metálicos (AN; DULTZ, 2008; KORICHE et al., 2014).

Devido ao seu comportamento policatiônico inerente em meio aquoso, a gelatina (GEL) também figura como um excelente candidato para a intercalação de montmorillonita sódica (MMT) através do processo de troca catiônica. De fato, ainda em meados do século

passado, Talibudeen (1950) propôs o mecanismo que explica o processo de adsorção interlamelar de camadas polipeptídicas de gelatina em montmorillonita, sugerindo que tal processo é governado, principalmente, por forças eletrostáticas, que são reforçadas por fortes interações de Van der Waals, o que seria o suficiente para causar a desnaturação das moléculas de proteína em suspensão, e facilitar a penetração de cadeias polipeptídicas nos espaços interlamelares (TALIBUDEEN, 1955).

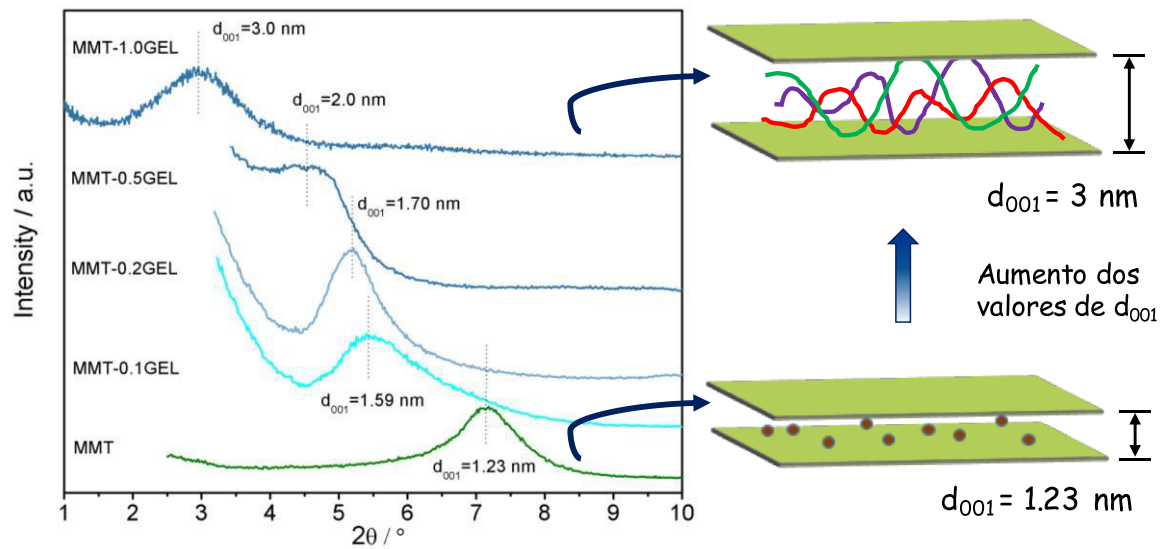
De acordo com pressuposto, suspensões de MMT foram modificadas com soluções de gelatina em diferentes concentrações, tal como descrito na parte experimental do presente trabalho. Sabendo-se que o ponto isoelétrico da gelatina tipo A está compreendido na faixa de 6 a 9, é fundamental que a solução de gelatina a ser empregada apresente um pH inferior a este intervalo, de modo a favorecer as interações eletrostáticas entre os grupos protonados do biopolímero e os sítios negativos da estrutura mineral. No presente caso, as soluções preparadas apresentaram um valor de pH aproximadamente igual a 5, não sendo, portanto, necessário a adição de ácido para corrigir o pH.

A figura 6 mostra os difratogramas obtidos para a MMT em sua forma original e seus diferentes bio-híbridos obtidos a partir da combinação com gelatina (GEL) nas seguintes proporções mássicas biopolímero-argila estudadas: 0,1:1; 0,2:1; 0,5:1; e 1:1. De acordo com a equação de Bragg (equação 5), a reflexão obtida em  $7,2^\circ$  ( $2\theta$ ) para a MMT corresponde a um espaçamento basal  $d_{(001)}$  de 1,23 nm, o que está em concordância com valores reportados para a montmorillonita sódica hidratada (JOHNSTON, 2010; NAM et al., 2009).

$$\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (5)$$

A distância basal  $d_{(001)}$  refere-se às reflexões do plano (001), enquanto a variação da distância interlamelar  $\Delta d_{(001)}$  em cada bio-híbrido foi calculada levando-se em conta o valor correspondente à espessura da camada de silicato ( $\sim 0,96$  nm) incluso no valor inicial de  $d_{(001)}$ . Os valores típicos de  $d_{(001)}$  e  $\Delta d_{(001)}$  obtidos para a MMT e os bio-híbridos MMT-GEL são apresentados na tabela 1.

**Figura 6** - Difratoogramas de raios-X da montmorillonita (MMT) e de seus bio-híbridos modificados com gelatina (GEL)



Montmorillonita (MMT) sem modificação, e seus bio-híbridos nas proporções mássicas iniciais biopolímero-argila de 0,1:1 (MMT-0.1GEL), 0,2:1 (MMT-0.2GEL), 0,5:1 (MMT-0.5GEL), e 1:1 (MMT-1.0GEL). As linhas pontilhadas indicam a reflexão referente ao plano (001), mostrando que o ângulo da reflexão original (MMT) sofre deslocamentos para valores inferiores de  $2\theta$ . Os difratogramas são exibidos na faixa de  $2-10^\circ$ , exceto para o material MMT-1,0GEL que inicia em  $1^\circ$  ( $2\theta$ ). À direita, o aumento do espaço interlamelar é ilustrado através da alteração no material MMT-1,0GEL em relação à MMT pura. Fonte: o autor (2018).

**Tabela 1** - Parâmetros específicos determinados por DRX para os bio-híbridos MMT-GEL

Amostra	Proporção gelatina/argila (m/m)	$d_{(001)}$ (nm)	$\Delta d_{(001)}$ (nm)
MMT	0	1,23	0,27
MMT-0,1GEL	0,1	1,59	0,63
MMT-0,2GEL	0,2	1,70	0,74
MMT-0,5GEL	0,5	2,0	1,04
MMT-1,0GEL	1,0	3,0	2,04

Fonte: o autor (2018).

A intercalação da gelatina entre os espaços lamelares da MMT é confirmada pelo deslocamento da reflexão (001) para baixos ângulos ( $2\theta$ ) nos bio-híbridos sintetizados, de forma que a distância entre as lamelas de silicato aumentou à medida que a proporção inicial de biopolímero na preparação dos bio-híbridos é aumentada, como pode ser visto na tabela 1. É importante ressaltar que as proporções aqui mencionadas não dizem respeito à quantidade

final de gelatina adsorvida nos bio-híbridos, mas sim à massa inicial de biopolímero adicionada em função da massa de argilomineral utilizada em cada síntese.

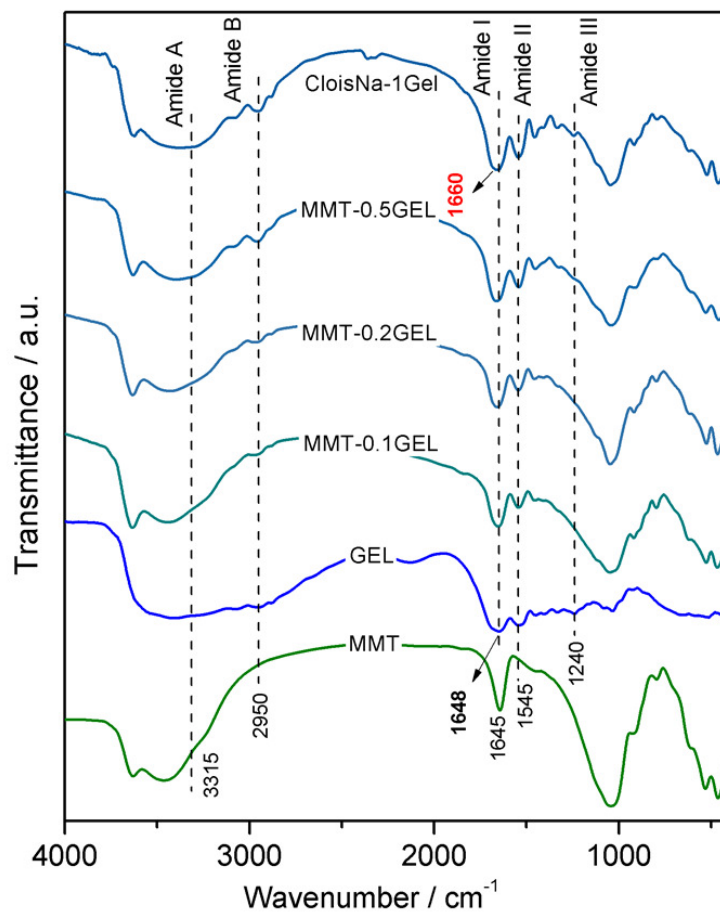
Os resultados das análises de DRX dos bio-híbridos preparados sugerem que houve a formação de uma monocamada constituída por cadeias polipeptídicas de proteína entre as lamelas de silicato no bio-híbrido MMT-0,1GEL, enquanto o aumento da quantidade inicial de gelatina sugere que é possível aumentar a distância interlamelar, possibilitando um arranjo de duas monocamadas bem organizadas na estrutura do bio-híbrido MMT-0,2GEL ( $\Delta d_{(001)} = 0,74$  nm). No primeiro caso, a reflexão mais ‘alargada’ observada em  $\sim 6^\circ$  ( $2\theta$ ) para o material MMT-0,1GEL, que corresponde à distância interlamelar  $\Delta d_{(001)} = 0,63$  nm, pode ter duas possíveis explicações: i) uma monocamada enrugada, que não se encontra perfeitamente alinhada ao plano das lamelas, é formada nos espaços interlamelares do mineral; ii) monocamadas de polipeptídios são parcialmente adsorvidas entre os espaços interlamelares. Em contraste, o difratograma do material MMT-0,2GEL mostra que há um grau de organização maior para esse bio-híbrido, sendo provável que a fase orgânica intercalada esteja organizada na forma de duas monocamadas automontadas. Por outro lado, os padrões de difração dos materiais MMT-0,5GEL e MMT-1,0GEL revelam que, aumentando-se a proporção inicial biopolímero-argila, é possível obter bio-híbridos com espaçamentos lamelares superiores, 1,04 e 2,04 nm, respectivamente, resultando em materiais que apresentam um menor grau de cristalinidade.

Adicionalmente, os difratogramas mostram que, à medida que a concentração inicial de proteína no sistema aumenta, observa-se um grau de intercalação da proteína entre as lamelas de silicato. Além disso, análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) podem oferecer mais evidências a respeito da estrutura dos materiais bio-híbridos obtidos.

A figura 7 mostra os espectros de FTIR obtidos para a MMT pura, a GEL, e os quatro materiais bio-híbridos sintetizados em diferentes proporções mássicas iniciais biopolímero-argila (0,1:1; 0,2:1; 0,5:1; 1:1). As interações moleculares entre a superfície mineral e as cadeias proteicas da estrutura da gelatina foram identificadas devido à presença de bandas de absorção em frequências características que indicam a ocorrência de aminoácidos nos materiais bio-híbridos. À vista disso, o complexo conjunto de bandas que aparecem em todos os materiais sintetizados em torno de  $3315\text{ cm}^{-1}$  é atribuído a vibrações de estiramento ( $\nu_{\text{N-H}}$ ) de grupos amidas A, acopladas por ligações de hidrogênio, enquanto as bandas identificadas em frequências próximas a  $2950\text{ cm}^{-1}$  são frequentemente atribuídas a vibrações de

estiramento ( $\nu_{C-H}$ ,  $\nu_{N-H}$ ) de amidas B. As vibrações de estiramento e deformação dos grupos amidas I ( $\nu_{COO}$ ,  $\nu_{N-H}$ ), amidas II ( $\delta_{N-H}$ ,  $\nu_{C-N}$ ) e amidas III ( $\nu_{C-N}$ ,  $\delta_{N-H}$ ) são observadas em frequências de  $1665\text{ cm}^{-1}$ ,  $1545\text{ cm}^{-1}$  e  $1240\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente (ENESCU et al., 2015). O deslocamento da banda de amida I, de  $1648\text{ cm}^{-1}$  na gelatina para  $1660\text{ cm}^{-1}$  nos bio-híbridos, indica o estabelecimento de interações eletrostáticas entre as cadeias polipeptídicas protonadas e as superfícies negativas do silicato argiloso. Estas interações proporcionam uma fase intercalada com alta organização estrutural, como foi sugerido anteriormente a partir das análises de DRX.

**Figura 7** - Espectros de FTIR dos bio-híbridos MMT-GEL comparados aos materiais precursores.



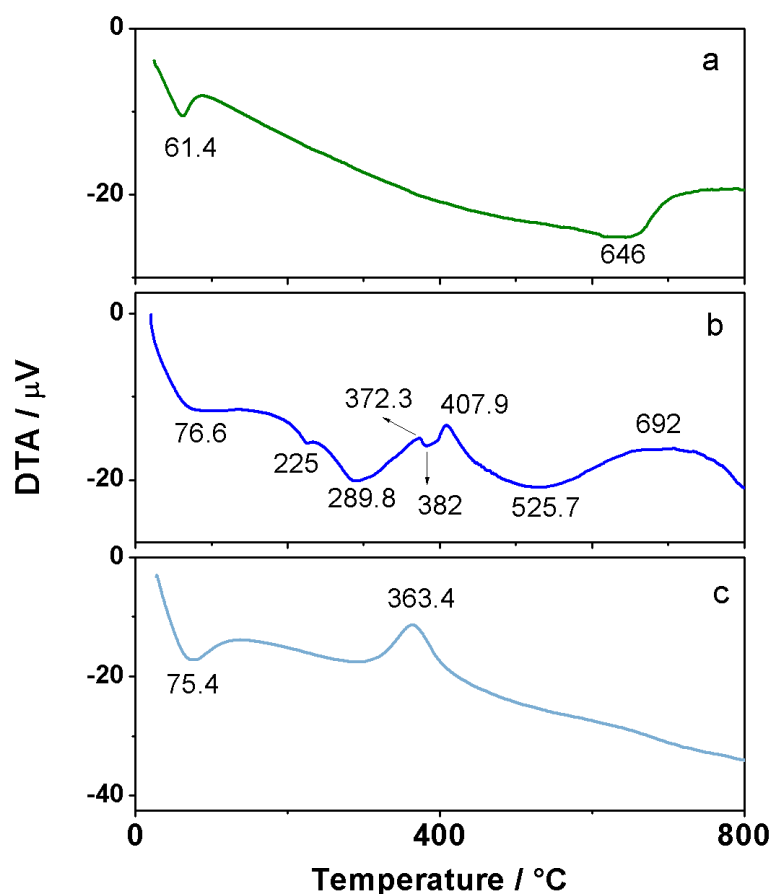
MMT e GEL em suas formas prístinas, e seus respectivos materiais bio-híbridos preparados nas proporções mássicas iniciais biopolímero-argila de 0,1:1 (MMT-0.1GEL), 0,2:1 (MMT-0.2GEL), 0,5:1 (MMT-0.5GEL), e 1:1 (MMT-1.0GEL). Os espectros são mostrados na faixa de  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ . Fonte: o autor (2018).

O comportamento térmico dos materiais (figura 8) foi avaliado a partir de um bio-híbrido selecionado (MMT-0,2GEL), comparado aos de seus precursores (MMT e GEL) e avaliado através de curvas de análise térmica diferencial (DTA). De um modo geral, observa-



se eventos endotérmicos em temperaturas inferiores a 100°C, os quais são referentes à eliminação de moléculas de água fisicamente adsorvidas. Comparando o material híbrido MMT-0,2GEL (figura 8c) com a gelatina pura (figura 8b), observa-se que a gelatina pura apresenta dois eventos de decomposição térmica em aproximadamente 370 e 408 °C. Uma vez combinada com a argila, o comportamento térmico da gelatina é modificado, sendo evidenciado na curva de DTA apenas um evento exotérmico em 363°C. Este comportamento indica uma melhora na estabilidade térmica da gelatina, provavelmente relacionado à inserção da mesma entre as galerias da montmorillonita, preservando sua estrutura e aumentando a estabilidade da proteína.

**Figura 8** - Curvas de DTA do bio-híbrido MMT-0,2GEL e seus precursores MMT e GEL.

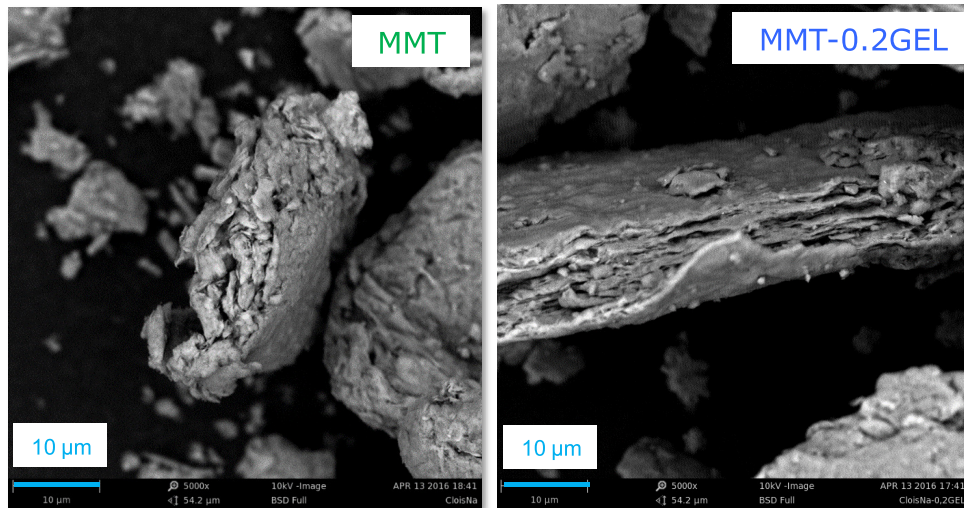


MMT (a) e GEL (b) em suas formas originais, e o material bio-híbrido MMT-0,2GEL (c). As curvas foram obtidas no intervalo de 25-800 °C, sob atmosfera de nitrogênio. Fonte: o autor (2018).

A mudança do aspecto morfológico da argila MMT após combinação com a gelatina é ilustrada pela figura 9. No detalhe da imagem de MEV do bio-híbrido MMT-0,2GEL, observa-se que a associação do biopolímero ao argilomineral conferiu uma nova textura ao material bio-híbrido, e ainda se nota a ocorrência de uma morfologia com organização de

camadas sobrepostas, típica de materiais híbridos a base de montmorillonita (ZHENG et al., 2002).

**Figura 9** - Aspecto morfológico do bio-híbrido MMT-0,2GEL comparado ao da MMT pura mostrado por imagens de MEV.



Montmorillonita (MMT) e o bio-híbrido MMT-0,2GEL. Aumento: 5000x; Barra de escala: 10 µm. Fonte: o autor (2018).

### 5.2.1.2 Materiais bio-híbridos PAL-GEL

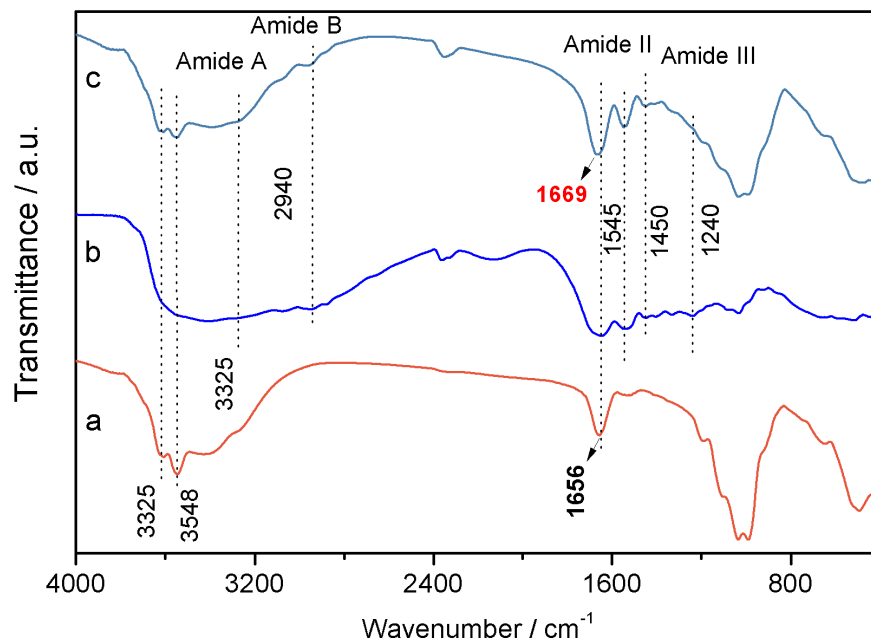
A possibilidade de combinar argilas fibrosas com biopolímeros para produzir novos materiais tem sido empregada em várias abordagens sintéticas reportadas recentemente, tais como o preparo de novas argilas organicamente modificadas baseadas na integração de sepiolita e palygorskita com zeína, uma proteína altamente hidrofóbica derivada do milho, que resultaram numa alternativa promissora como materiais aditivos para a produção de filmes bionanocompósitos para aplicações na indústria de embalagens alimentícias (ALCÂNTARA et al., 2012), bem como o uso de sepiolita como material de reforço para melhorar as propriedades mecânicas de bionanocompósitos baseados em gelatina (FERNANDES et al., 2011).

Neste sentido, preparou-se um novo material bio-híbrido baseado na adsorção direta de gelatina (GEL) em palygorskita (PAL) partindo de uma proporção inicial biopolímero-argila de 0,5:1 (m/m). As propriedades físico-químicas do bio-híbrido sintetizado, denominado PAL-0,5GEL, foram estudadas em termos de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), análise térmica diferencial (DTA) e análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os espectros de FTIR do bio-híbrido e de seus respectivos precursores são mostrados na figura 10. O espectro da palygorskita em sua forma original (figura 10a) mostra as bandas características deste mineral, incluindo as bandas observadas entre 3618 e 3548  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas a vibrações de estiramento ( $\nu_{\text{O-H}}$ ) de moléculas de água confinadas nos túneis do silicato, e o conjunto de bandas localizadas em torno de 1656  $\text{cm}^{-1}$ , comumente atribuídas a vibrações de deformação ( $\delta_{\text{H-O-H}}$ ) de moléculas de água coordenadas.

Na figura 10c, é possível observar bandas características de proteínas, que correspondem à estrutura do tipo tripla-hélice do colágeno, proteína precursora da gelatina, indicando a interação molecular entre as estruturas da proteína e do silicato. A banda ampla observada em 3325  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída a vibrações de estiramento ( $\nu_{\text{N-H}}$ ) de grupos amidas A, seguida pelas bandas localizadas em frequências próximas a 2945  $\text{cm}^{-1}$ , que são atribuídas a vibrações de estiramento ( $\nu_{\text{C-H}}$ ,  $\nu_{\text{N-H}}$ ), também chamadas de vibrações de grupos amidas B. Outras evidências são as bandas de estiramento e de deformação dos grupos conhecidos como amidas I ( $\nu_{\text{COO}}$ ,  $\nu_{\text{N-H}}$ ) e amidas II ( $\delta_{\text{N-H}}$ ,  $\nu_{\text{C-N}}$ ), as quais são facilmente apreciadas em frequências próximas a 1667  $\text{cm}^{-1}$  e 1548  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente (figura 10b,c).

**Figura 10** - Espectros de FTIR do bio-híbrido PAL-0,5GEL e de seus componentes iniciais.



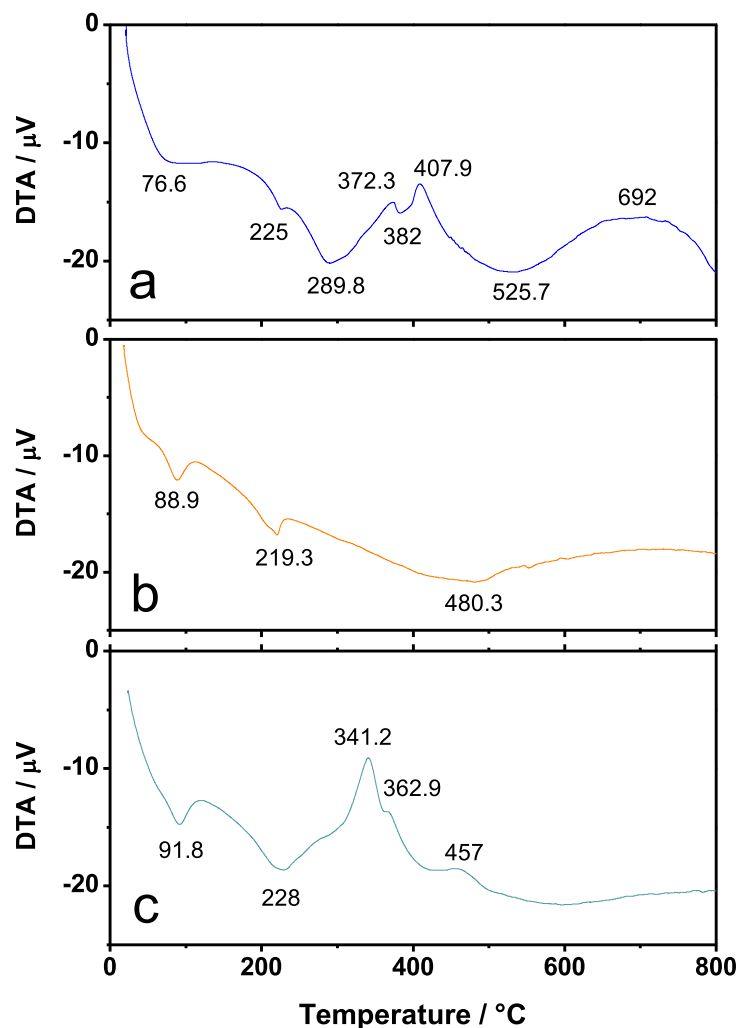
PAL (a), GEL (b) e o material bio-híbrido PAL-0,5GEL (c) sintetizado. Os espectros foram obtidos na faixa de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . Fonte: o autor (2018).

Nas análises de DTA do material bio-híbrido PAL-0,5GEL e de seus precursores PAL e GEL (figura 11) observa-se que a curva da palygorskita sem modificação (figura 11b)

apresenta dois picos endotérmicos em 89 e 219 °C que, segundo Lagaly e colaboradores (2006), correspondem à perda de moléculas de água fisicamente adsorvidas e águas zeolíticas, respectivamente.

A curva térmica da gelatina pura (figura 11a), por sua vez, mostra a ocorrência de dois eventos endotérmicos até a temperatura de 290 °C, onde os eventos exotérmicos seguintes indicam o início da decomposição do biopolímero. A figura 11c apresenta a curva referente ao bio-híbrido PAL-0,5GEL, a partir da qual é possível observar um comportamento térmico similar em relação aos seus componentes individuais, mas com um deslocamento dos eventos exotérmicos referentes à decomposição da contraparte polimérica para temperaturas inferiores.

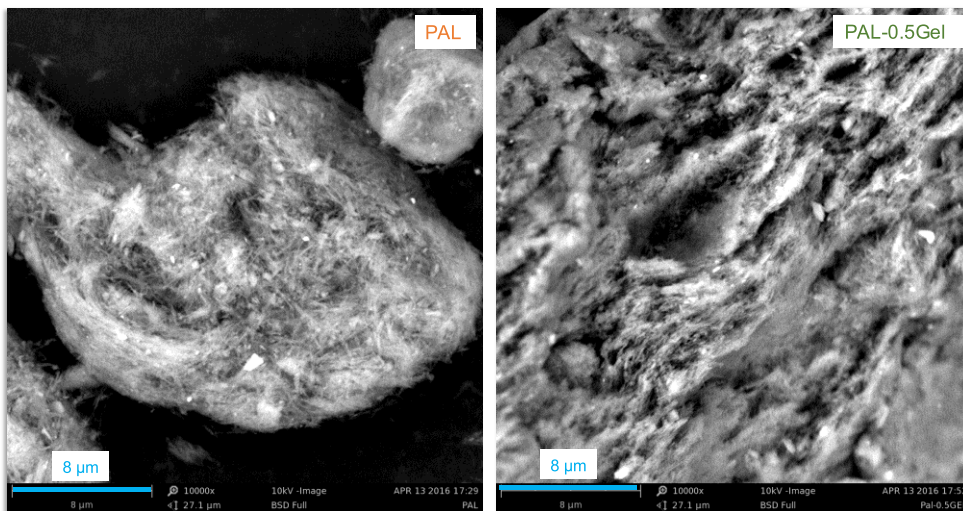
**Figura 11** - Curvas de DTA obtidas a partir da análise da GEL, PAL e material PAL-0,5GEL.



Gelatina (a), palygorskita (b) e PAL-0,5GEL (c). As medidas foram realizadas no intervalo de 25-800 °C, sob fluxo contínuo de nitrogênio. Fonte: o autor (2018).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) obtidas para a palygorskita e o bio-híbrido PAL-0,5GEL apresentam evidências de uma fase híbrida formada por suas contrapartes orgânica e inorgânica muito bem associadas. Como pode ser visto na figura 12, as microfibras características do mineral (figura 12a) encontram-se completamente dispersas na fase polimérica que integra o material bio-híbrido (figura 12b), de forma que a morfologia mais compacta obtida pode resultar em propriedades mecânicas melhoradas, algo que é de grande interesse no estudo desse tipo de materiais híbridos (ALCÂNTARA et al., 2014).

**Figura 12** - Imagens de MEV da palygorskita (PAL) e de seu bio-híbrido (PAL-0,5GEL) modificado com gelatina (GEL).



PAL (esquerda) e PAL-0,5GEL (direita). Aumento: 10000x; Barra de escala: 8  $\mu\text{m}$ . Fonte: o autor (2018).

### 5.2.2 *Materiais híbridos à base de argilominerais de natureza lamelar e fibrosa modificados com 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES)*

Apesar de ser bem conhecido a possibilidade de argilominerais naturais como a montmorillonita serem prontamente silanizados por silanos e/ou oligômeros de polissiloxanos em todas as suas superfícies (externa, interna e contorno de bordas) através de reações de acoplamento, poucas informações são disponíveis quanto à influência do solvente nesse tipo de modificação (HE et al., 2005; SHEN et al., 2007, 2009). Diante disso, com o intuito de avaliar a influência do meio nas reações de acoplamento de grupos silanos, três abordagens diferentes foram empregadas para preparar os materiais baseados nos argilominerais MMT e PAL modificados com APTES usando-se tolueno, água/etanol e água/acetona como solventes para a dispersar os argilominerais, respectivamente.

### 5.2.2.1 Materiais híbridos MMT-APTES

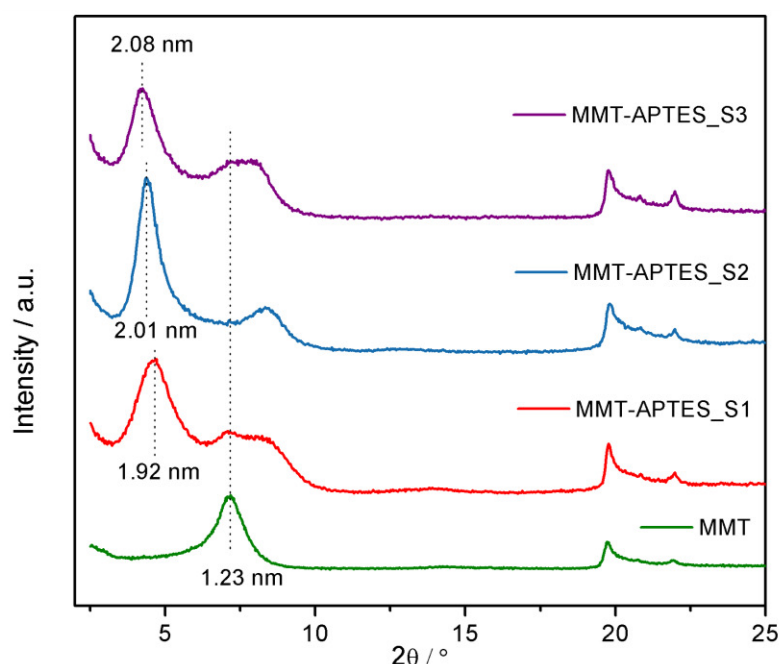
A modificação efetiva da superfície de argilominerais por compostos organossilanos, tais como o 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES), depende decisivamente da reatividade dessas superfícies, das características dos grupos silanos e das condições reacionais aplicadas (HE et al., 2013). No caso de argilas lamelares como a montmorillonita (MMT), esse tipo de modificação é um bom exemplo onde o surfactante pode ser confinado entre espaços bidimensionais nanométricos da estrutura do mineral, com a disposição molecular sendo governada por interações entre as duas contrapartes do sistema híbrido (LAGALY et al., 2006). Essa mudança do arranjo molecular é avaliada em termos de alterações observadas nos espaços interlamelares dos sólidos, determinadas a partir de medidas de difração de raios X. Nesta etapa, buscou-se a preparação de materiais híbridos baseados em MMT funcionalizada com APTES mediante diferentes abordagens sintéticas variando-se, principalmente, o solvente utilizado, como foi descrito anteriormente na seção experimental deste trabalho.

A figura 13 compara os difratogramas obtidos para a MMT pura e seus materiais híbridos modificados com APTES. A funcionalização aumentou a distância entre as lamelas, a partir da dedução correspondente à espessura de uma lamela (~0,96 nm) da distância basal, em todos os casos estudados. De acordo com a tabela 2, os valores da distância interlamelar variaram de 0,27 nm na MMT pura para 0,96, 1,05 e 1,14 nm nos materiais híbridos MMT-APTES\_S1, MMT-APTES\_S2 e MMT-APTES\_S3, respectivamente. Isto sugere a intercalação da fase orgânica nos espaços interlamelares da argila. Em argilominerais de estrutura expansível, como a MMT, tanto as superfícies interna e externa, quanto as bordas quebradas (do inglês, *broken edges*) das lamelas são possíveis sítios ativos para as reações de acoplamento de grupos silanos (HE et al., 2013).

Os difratogramas da figura 13 sugerem diferentes arranjos na estrutura dos híbridos sintetizados. De fato, o híbrido sintetizado usando-se tolueno como solvente apresenta um deslocamento na reflexão do plano (001), resultante de uma variação na distância interlamelar do híbrido MMT-APTES\_S1 (1,92 nm), em relação à MMT pura (1,23 nm). Além disso, esta reflexão mais expandida pode sugerir um certo grau de desordem, onde é possível que grupos silanos na forma de oligômeros estejam acoplados às bordas para formar uma estrutura pilarizada com as lamelas da argila, modificando o grau de cristalinidade do material. Resultados similares foram reportados na literatura para a sililação de minerais sintéticos,

como a laponita e a magadiita, com alcoxissilanos trifuncionais semelhantes ao APTES (HERRERA et al., 2004; ISODA; KURODA, 2000), e ainda sugerem que os sítios ativos presentes nas descontinuações das bordas quebradas que ocorrem nas lamelas de silicatos de estrutura expansível são considerados os mais reativos, quando comparados aos sítios presentes nas superfícies interna e externa, para reações de acoplamento de grupos silanos realizadas em tolueno (HE et al., 2013).

**Figura 13** – Difratoogramas de raios-X da MMT e de seus materiais híbridos baseados em APTES



MMT (a) em sua forma original, e os materiais híbridos MMT-APTES\_S1 (b), MMT-APTES\_S2 (c) e MMT-APTES\_S3 (d). Os difratogramas são exibidos na faixa de 2-25° (2 $\theta$ ). Fonte: o autor (2018).

**Tabela 2** - Parâmetros específicos determinados por DRX para os híbridos MMT-APTES.

Nome da amostra	Solvente empregado	$d_{(001)}$ (nm)	$\Delta d_{(001)}$ (nm)
MMT	-	1,23	0,27
MMT-APTES_S1	Tolueno	1,92	0,96
MMT-APTES_S2	Água / Etanol	2,01	1,05
MMT-APTES_S3	Água / Acetona	2,08	1,14

Fonte: o autor (2018).

A incorporação de APTES no material MMT-APTES\_S2 resultou em um aumento na distância basal, partindo de 1,23 nm na MMT pura até 2,01 nm no híbrido organo-inorgânico, como pode ser observado na figura 13. Neste caso, há chances das moléculas de APTES terem sido intercaladas diretamente entre as galerias da montmorillonita na forma não hidrolisada, porém é mais provável que estas tenham sofrido hidrólise na mistura água/etanol antes da intercalação (HE et al., 2005). Após a hidrólise, o APTES apresenta uma configuração modificada, e por consequência, o espaçamento interlamelar de 1,05 nm (tabela 2) obtido para o híbrido MMT-APTES\_S2 sugere um arranjo de camadas oligômeros de APTES confinadas entre as galerias do argilomineral. Apesar disso, ressalta-se que mesmo após a intercalação a estrutura organizada do silicato foi preservada.

Por outro lado, com a ocorrência de hidrólise e polimerização dos grupos silanos, diferentes polímeros com vários tamanhos e estruturas (linear, monocíclica, policíclica, etc.) podem ser formados, dependendo da quantidade de água presente no sistema reacional, resultando, portanto, em um impedimento para o processo de intercalação, caso as moléculas não apresentem configuração e tamanho adequados para que possam ser intercaladas entre as galerias da estrutura da argila (SPRUNG; GUENTHER, 1955). Com o objetivo de evitar a polimerização descontrolada de grupos silanos, que é favorecida em meio aquoso, o material híbrido MMT-APTES\_S3 foi sintetizado substituindo-se a água contida na dispersão de MMT por acetona, que devido ao seu baixo ponto de ebulição, pode ser facilmente removida após a sililação. O difratograma apresentado na figura 13 mostra que o APTES incorporado em MMT sob estas condições resultou em um espaçamento interlamelar de 1,14 nm (tabela 2). Isto sugere a ocorrência de um arranjo formado por camadas hidrolisadas de APTES confinadas nos espaços interlamelares do silicato. De acordo com experimentos previamente reportados para o acoplamento de silanos em montmorillonita através da exposição de vapores saturados de APTES sob condições de refluxo, a distância entre as lamelas do material híbrido tem sido relacionada à quantidade de organosilanos intercalada (SHEN et al., 2007).

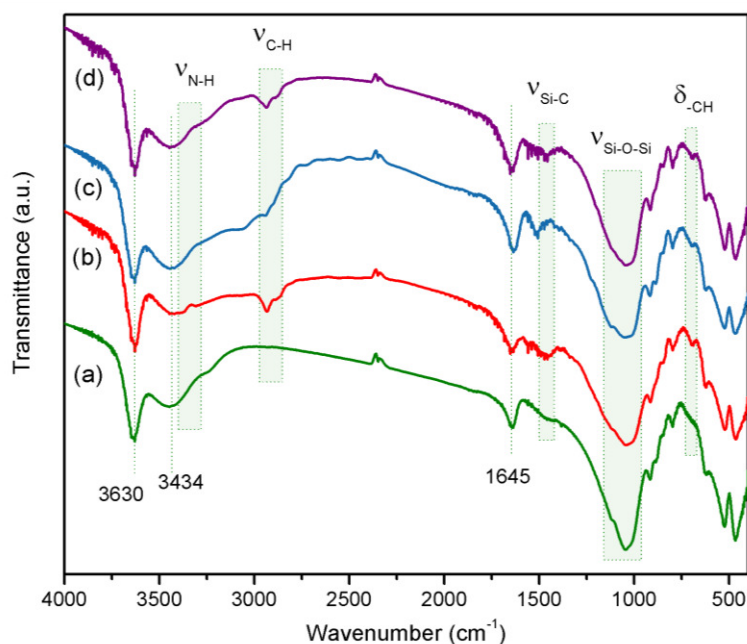
Uma outra evidência do êxito obtido na reação entre os grupos silanos do APTES e as lamelas da argila foi observada a partir de estudos de FTIR. Os espectros de FTIR da MMT pura e dos híbridos MMT-APTES\_S1, MMT-APTES\_S2 e MMT-APTES\_S3 são apresentados na figura 14. Observa-se a presença de bandas em frequências características do espectro da montmorillonita, como vibrações de estiramento de grupos hidroxilas ( $\nu_{O-H}$ ) em



$3630\text{ cm}^{-1}$ , e bandas amplas centralizadas em  $3434\text{ cm}^{-1}$  e  $1645\text{ cm}^{-1}$  que são frequentemente atribuídas ao modo de vibração de deformação ( $\delta_{\text{H-O-H}}$ ) de moléculas de água fisicamente adsorvidas, além do conjunto de bandas observado na faixa de  $1100$  a  $950\text{ cm}^{-1}$  atribuído a vibrações de estiramento das ligações Si-O-Si.

A funcionalização da MMT com grupos organossilanos foi analisada pelos espectros (b), (c) e (d) da figura 14, onde identifica-se o surgimento de novas bandas além daquelas já observadas no espectro original da argila (a). Conforme observado, as bandas presentes em  $2940\text{ cm}^{-1}$  e  $2880\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas a vibrações de estiramento assimétrico e simétrico ( $\nu_{\text{C-H}}$ ) do grupo metil que, em conjunto, indicam a reação de acoplamento bem-sucedida entre a MMT e o APTES.

**Figura 14** - Espectros de FTIR da MMT inicial e dos materiais híbridos funcionalizados com APTES.



MMT (a) e os materiais híbridos MMT-APTES\_S1 (b), MMT-APTES\_S2 (c) e MMT-APTES\_S3 (d). Os espectros são avaliados na faixa de  $4000$ - $400\text{ cm}^{-1}$ . Fonte: o autor (2018).

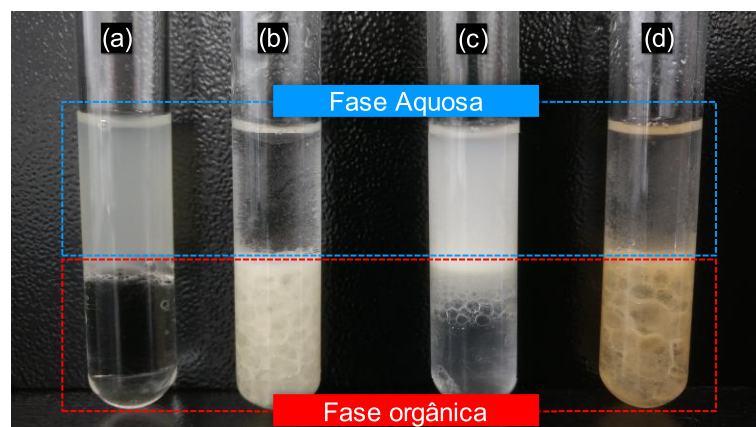
Este comportamento também foi observado em vários estudos previamente reportados na literatura, e a intensidade das bandas em  $2940\text{ cm}^{-1}$  e  $2880\text{ cm}^{-1}$  foi frequentemente relacionada à quantidade de silano acoplado e ao método de síntese empregado (ISODA; KURODA, 2000; HE et al., 2005; SHEN et al., 2007). Além disso, as bandas observadas em  $3300\text{ cm}^{-1}$ ,  $1450\text{ cm}^{-1}$  e  $700\text{ cm}^{-1}$ , principalmente no híbridos MMT-APTES\_S1 e MMT-APTES\_S3, foram atribuídas a vibrações de estiramento das ligações N-H e Si-C, e deformação do grupo  $-\text{CH}$ , respectivamente, suportando a ideia de que o APTES pode ter

sido acoplado à superfície mineral através de ligações covalentes, como foi recentemente observado em um estudo sobre a preparação de nanocompósitos epóxi baseados em MMT silanizada com APTES (ZABIHI et al., 2015).

Ao contrário da maioria das modificações realizadas em MMT através de métodos de troca iônica, onde as interações são predominantemente eletrostáticas, a funcionalização por meio de ligações covalentes resulta em materiais híbridos mais estáveis, tendo em vista que interações covalentes são notavelmente mais fortes quando comparadas às eletrostáticas. Além disso, a polaridade desses materiais híbridos é definida em função da natureza das ligações estabelecidas durante o processo de modificação com o APTES.

A figura 15 avalia a afinidade hidrofílica/hidrofóbica da MMT (a) e dos híbridos MMT-APTES\_S1 (b), MMT-APTES\_S2 (c) e MMT-APTES\_S3 (d) sintetizados, dispersos em uma mistura de composição bifásica formada por água e clorofórmio em banho ultrassônico durante 10 minutos. Como pode ser observado na figura 15 (a), a argila na sua forma original apresenta um caráter fortemente hidrofílico. Foi observado que após a modificação com APTES, a fase sólida do híbrido MMT-APTES\_S2 (figura 15c) permanece suspensa na fase hidrofílica (água), o que sugere que a modificação pode ter ocorrido *via* mecanismo de troca catiônica. Em comparação, um comportamento inverso é observado para os híbridos MMT-APTES\_S1 e MMT-APTES\_S3, onde as partículas sólidas migraram da fase aquosa para a fase orgânica, como pode ser visto na figura 15 (b e d), o que indica que a sililação de silicatos *via* ligações covalentes é capaz de alterar a afinidade hidrofílica inerente a esses minerais, tornando-os mais organofílicos.

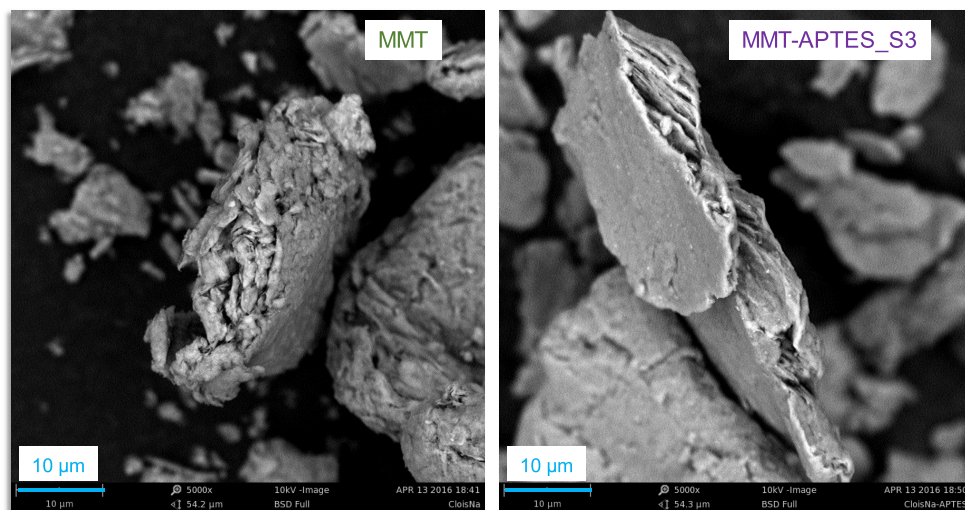
**Figura 15** - Perfil hidrofílico/hidrofóbico da MMT e dos híbridos modificados com APTES em sistema bifásico hidrofílico-hidrofóbico.



MMT (a) e os materiais híbridos MMT-APTES\_S1 (b), MMT-APTES-S2 (c) e MMT-APTES\_S3 (d) em mistura bifásica de água-clorofórmio (1:1) após dispersão em banho ultrassônico por 10 minutos. Fonte: o autor (2018).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da MMT e de seu material híbrido covalentemente funcionalizado com APTES (MMT-APTES\_S3) são mostradas na figura 16. A modificação com APTES resultou em um material híbrido com estrutura morfológica bem integrada e de aparência mais compacta, provavelmente devido à boa interação observada entre as fases orgânica e inorgânica. Esta mudança na textura do silicato pode resultar em melhores propriedades térmicas dos materiais modificados (ZABIHI et al., 2015).

**Figura 16** - Imagens de MEV mostrando a alteração da morfologia da MMT e de seu híbrido MMT-APTES\_S3.

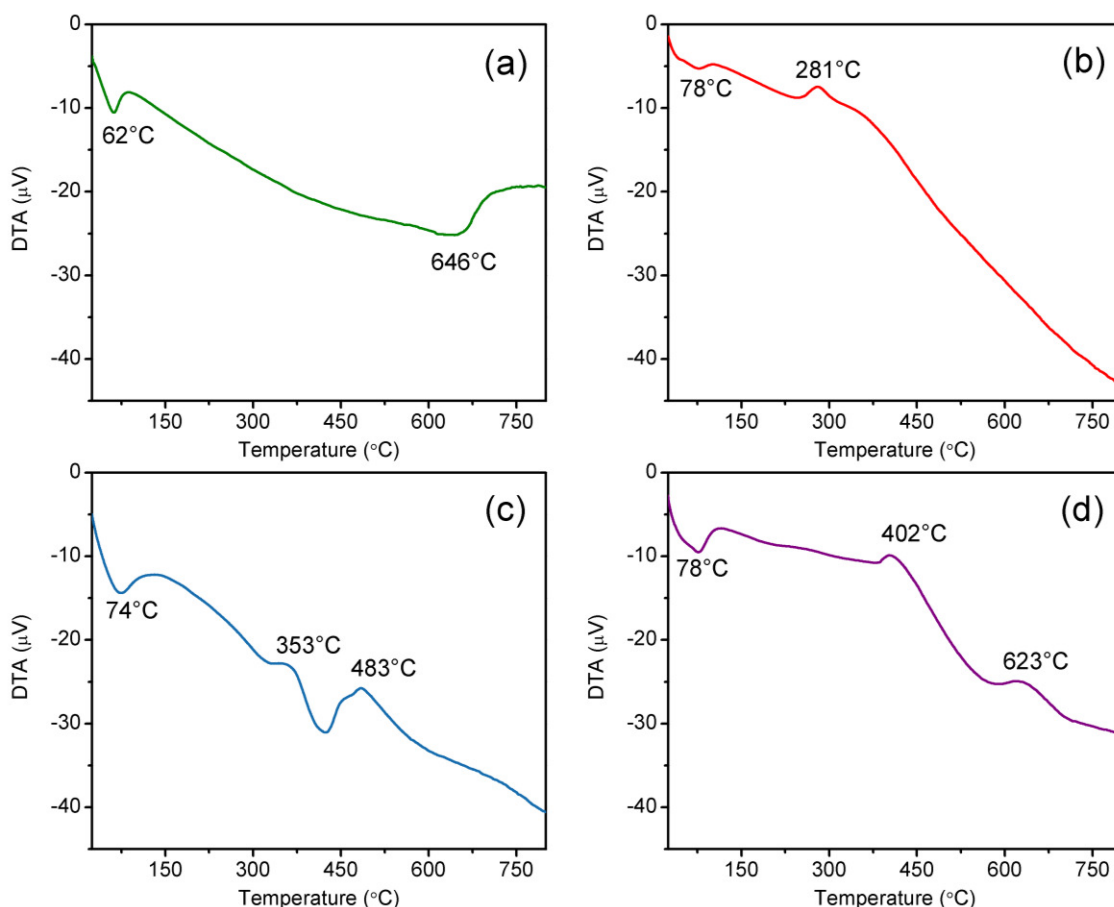


MMT (à esquerda) e MMT-APTES\_S3 (à direita). Aumento: 5000x; Barra de escala: 10 µm. Fonte: o autor (2018).

O comportamento térmico dos materiais híbridos obtidos a partir da funcionalização da MMT com APTES foi estudado por análise térmica diferencial (DTA). A figura 17 revela a ocorrência de dois picos endotérmicos na curva obtida para a MMT e de picos exotérmicos nos materiais híbridos associados à decomposição de silanos. A curva da MMT (figura 17a) mostra um processo endotérmico em 62 °C e outro em 646 °C, que são atribuídos à perda de água fisicamente adsorvida e à desidroxilação da argila, respectivamente (XI et al., 2004). Em comparação, além dos processos endotérmicos relacionados à eliminação de água fisicamente adsorvida exibidos entre 74 e 78 °C, os termogramas dos materiais híbridos apresentam diferentes picos associados à decomposição exotérmica de silanos em 281, 353 e 470 °C, que podem estar acoplados por ligações covalentes na superfície externa do mineral (figura 17b),

intercalados via mecanismo de troca iônica (figura 17c), ou covalentemente ligados nos espaços interlamelares (figura 17d), respectivamente (SHANMUGHARAJ et al., 2006; SHEN et al., 2007; PISCITELLI et al., 2010).

**Figura 17** - Curvas de DTA da MMT pura e de seus respectivos materiais híbridos modificados com APTES.



MMT (a) e os materiais híbridos MMT-APTES\_S1 (b), MMT-APTES\_S2 (c) e MMT-APTES\_S3 (d). As curvas foram obtidas no intervalo de 25-800 °C, sob atmosfera de nitrogênio. Fonte: o autor (2018).

#### 5.2.2.1 *Materiais híbridos PAL-APTES*

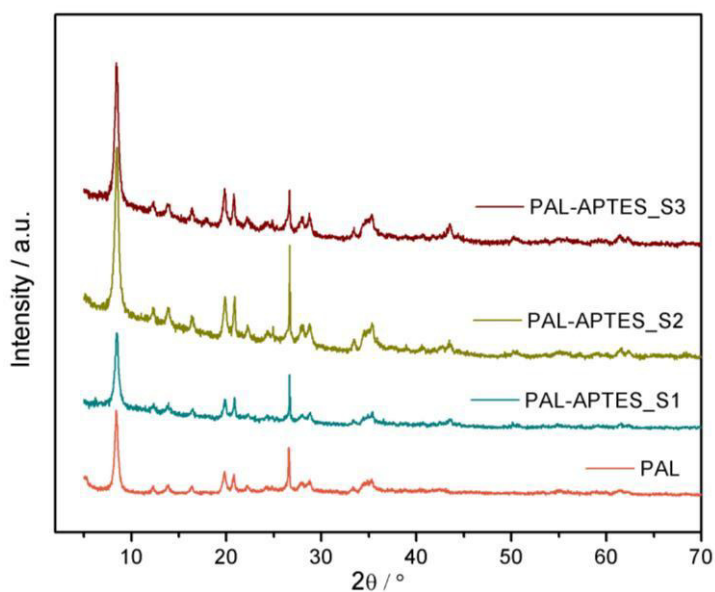
Além dos materiais híbridos baseados em MMT modificada com APTES, outros híbridos também foram sintetizados a partir da sililação de PAL com APTES. Os materiais híbridos denominados PAL-APTES\_S1, PAL-APTES\_S2 e PAL-APTES\_S3, foram caracterizados por análises de DRX, FTIR, DTA e imagens de MEV.

A figura 18 apresenta os difratogramas obtidos para a PAL e seus materiais híbridos modificados com APTES. Como pode ser notado, não foi observada nenhuma alteração na estrutura após a adição de APTES. Portanto, é assumido que o acoplamento de grupos silanos

ocorreu apenas na superfície da palygorskita, sem causar alterações na estrutura cristalina deste argilomineral.

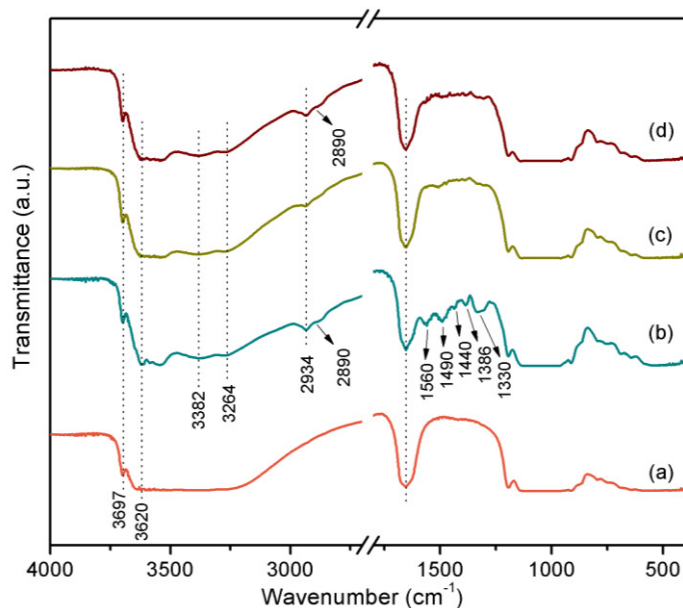
As interações moleculares entre a PAL e os grupos silanos foram avaliadas a partir das análises de FTIR do argilomineral puro e dos materiais híbridos preparados, conforme os espectros apresentados na figura 19.

**Figura 18** - Difratogramas da PAL pura e de seus respectivos materiais híbridos modificados com APTES.



Os difratogramas foram obtidos no intervalo de 2-70° (2θ). Fonte: o autor (2018).

**Figura 19** - Espectros de FTIR da PAL pura e de seus híbridos funcionalizados com APTES.

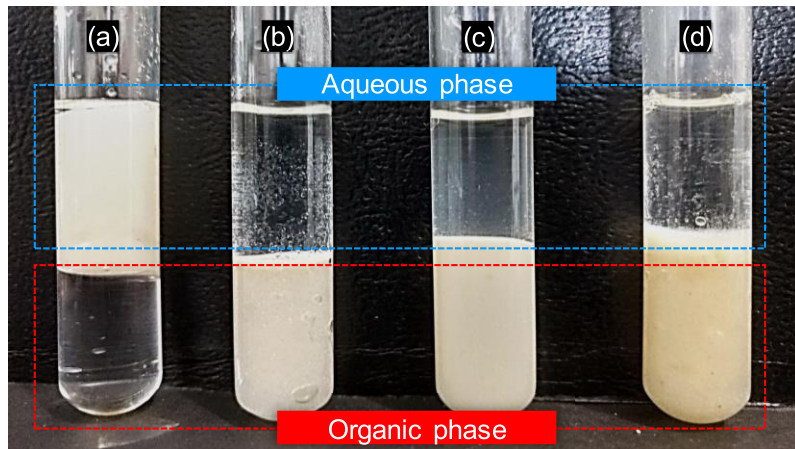


PAL (a), PAL-APTES\_S1 (b), PAL-APTES\_S2 (c) e PAL-APTES\_S3 (d). Espectros mostrados nos intervalos de 4000-2900  $\text{cm}^{-1}$  e 2100-400  $\text{cm}^{-1}$ . Fonte: o autor (2018).

Ambos os espectros da PAL pura (figura 19a) e dos híbridos modificados apresentam bandas características do mineral, incluindo as bandas observadas em 3697  $\text{cm}^{-1}$ , que é atribuída a vibrações de estiramento de ligações Mg-OH que, no entanto, permanecem inalteradas após o processo de modificação. As bandas identificadas nos espectros dos materiais modificados (figura 19b,c,d) nas frequências de 2934  $\text{cm}^{-1}$ , 1560  $\text{cm}^{-1}$  e em torno de 1440  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas ao modo de vibrações de estiramento de grupos metilas ( $\nu_{\text{C-H}}$ ), ligações C-N-H ( $\nu_{\text{C-N-H}}$ ) e Si-C ( $\nu_{\text{Si-C}}$ ), respectivamente, e indicam que houve uma modificação do silicato por parte do APTES, sendo bem mais intensas no material PAL-APTES\_S1.

Assim como no caso dos materiais híbridos baseados em MMT, a afinidade hidrofílica/hidrofóbica da PAL e de seus híbridos PAL-APTES\_S1, PAL-APTES\_S2 e PAL-APTES\_S3 foi analisada, de acordo com a figura 20. Neste caso, a argila PAL na sua forma original apresenta seu caráter naturalmente hidrofílico, enquanto os materiais híbridos migraram da fase aquosa para a orgânica, em função da modificação com o APTES.

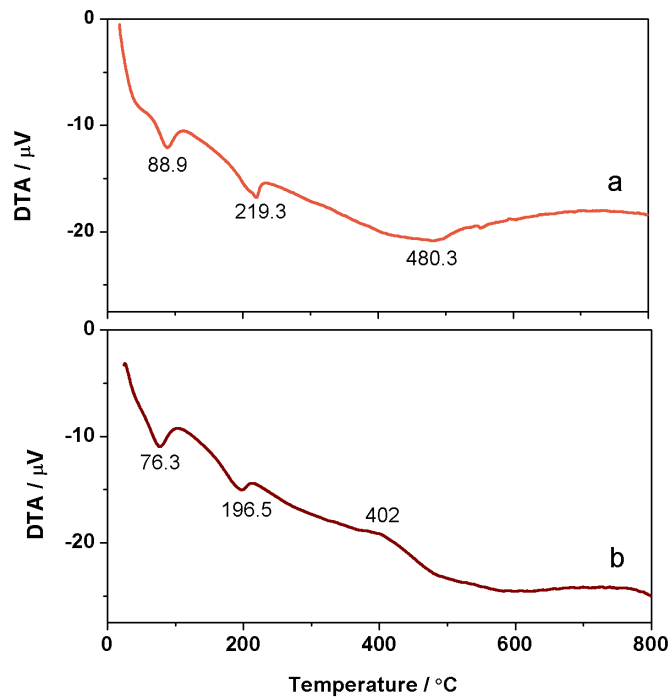
**Figura 20** - Perfil hidrofílico/hidrofóbico da PAL e dos híbridos modificados com APTES em sistema bifásico hidrofílico-hidrofóbico.



PAL (a) e os materiais híbridos PAL-APTES\_S1 (b), PAL-APTES-S2 (c) e PAL-APTES\_S3 (d) em mistura bifásica de água-clorofórmio (1:1) após dispersão em banho ultrassônico por 10 minutos. Fonte: o autor (2018).

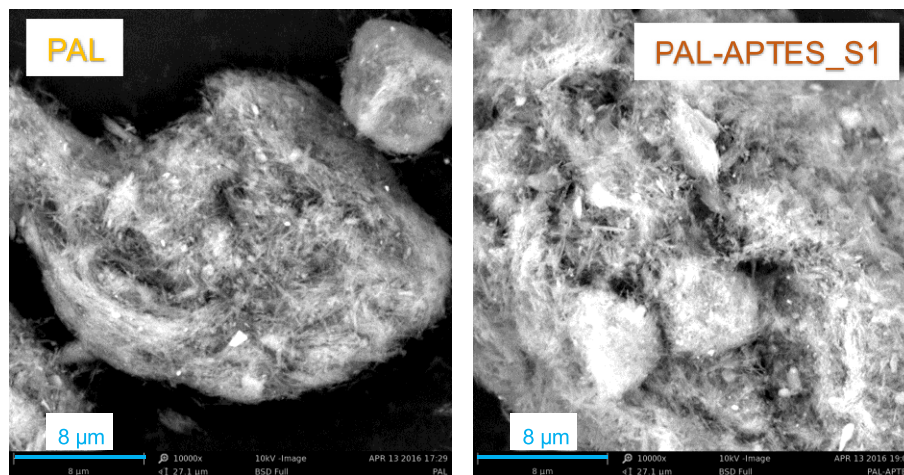
O híbrido PAL-APTES\_S1 também foi caracterizado através de análise de DTA, observando-se comportamentos térmicos bastante similares entre a palygorskita de origem e o material modificado com APTES. A figura 21 mostra as curvas de DTA da PAL (a) e do híbrido PAL-APTES\_S1 (b), onde nota-se que além dos dois picos endotérmicos atribuídos a eventos de perda de água fisicamente adsorvida e zeolítica característicos do termograma da argila, a palygorskita modificada exibe um pico exotérmico bem discreto em torno de 400 °C, sendo associado à decomposição de organossilanos acoplados à superfície externa do mineral. Além disso, a intensidade deste pico exotérmico ainda pode estar relacionada à quantidade de APTES acoplado no material híbrido, porém se faz necessário realizar um estudo da composição elementar do material para corroborar com esta observação.

**Figura 21** - Curvas de DTA da palygorskita e do material híbrido PAL-APTES\_S1.



PAL (a) e PAL-APTES\_S1 (b). Termogramas apresentados no intervalo de 25-800 °C, sob fluxo de nitrogênio. Fonte: o autor (2018).

**Figura 22** - Imagens de MEV da PAL e de seu híbrido PAL-APTES\_S1.



PAL (à esquerda) e PAL-APTES\_S1 (à direita). Aumento: 10000x; Barra de escala: 8 μm. Fonte: o autor (2018).

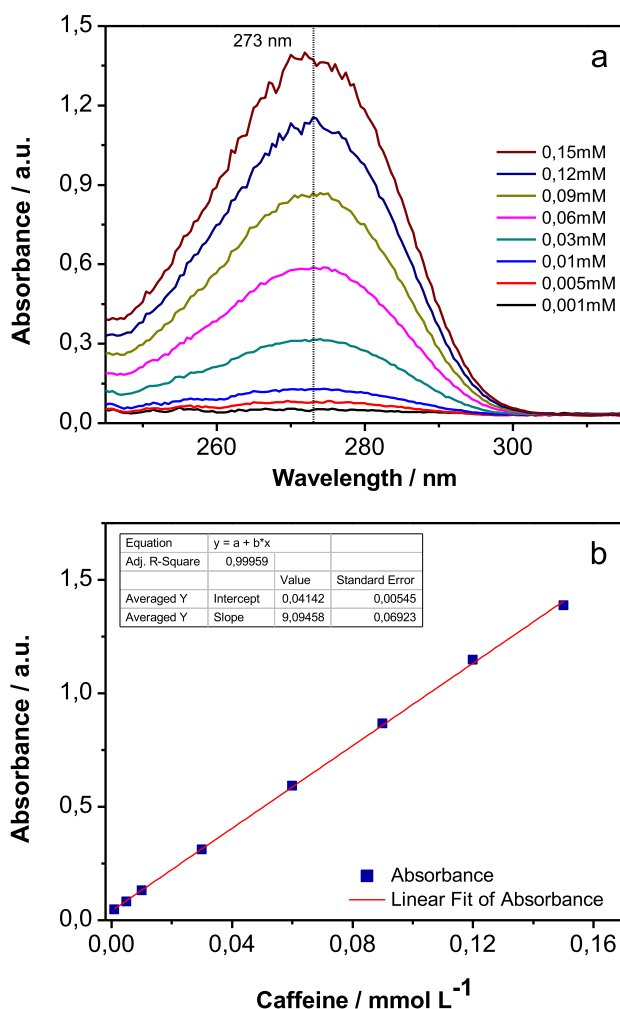
Imagens de MEV foram utilizadas para observar possíveis alterações da estrutura morfológica do híbrido em relação ao mineral sem modificação. A partir de uma observação cuidadosa das micrografias apresentadas na figura 22, é possível notar que o aspecto microfibrroso da PAL é preservado no material híbrido, indicando que a quantidade de APTES associada ao híbrido não resultou em mudanças expressivas na morfologia do argilomineral.



### 5.3 Estudo da adsorção de contaminantes farmacêuticos em meio aquoso utilizando os materiais híbridos e bio-híbridos sintetizados

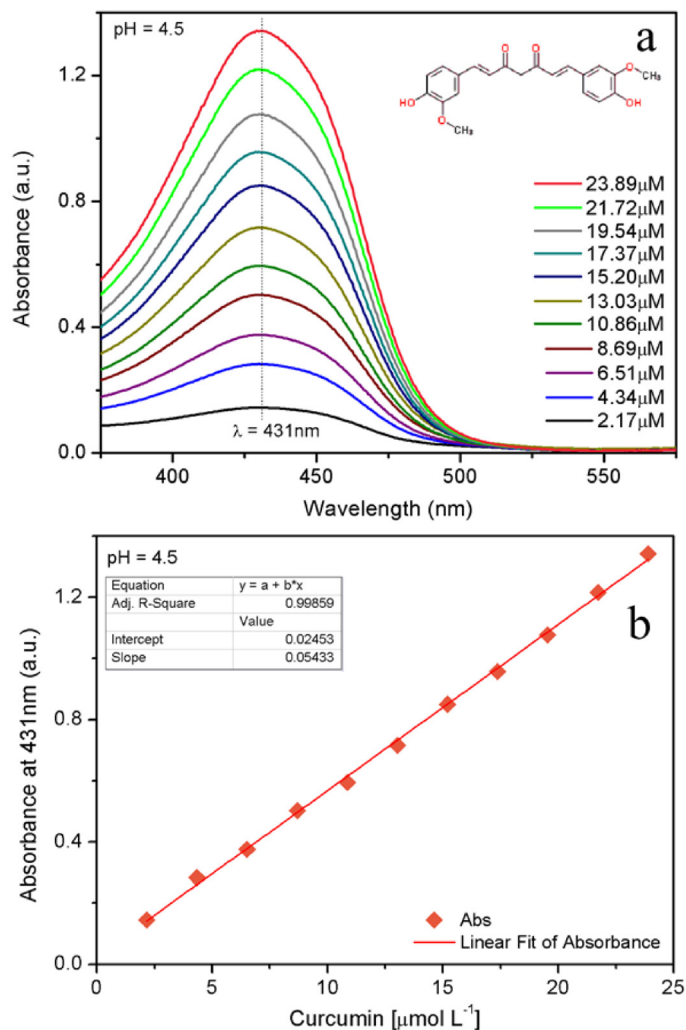
Os materiais híbridos e bio-híbridos foram aplicados como adsorventes na remoção de contaminantes de natureza hidrofílica e hidrofóbica em meio aquoso. Para tanto, a cafeína e a curcumina foram selecionadas como moléculas modelo de caráter hidrofílico e hidrofóbico, respectivamente.

**Figura 23** - Espectros de UV-Vis e reta de calibração em diferentes concentrações de CFN.



Os espectros de UV-Vis (a) são apresentados no intervalo de comprimento de onda de 245-315 nm; os valores máximos de absorvância foram medidos em 273 nm para as soluções de cafeína (pH = 4,0); a curva de calibração (b) foi obtida a partir de concentrações variando entre 0,001 e 0,15 mM. Fonte: o autor (2018).

Inicialmente, obteve-se uma reta de calibração característica para cada contaminante estudado através de medidas obtidas por espectrofotometria na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), como pode ser observado nas curvas da figura 23 para o caso da cafeína, e da figura 24 para as medidas com curcumina.

**Figura 24** - Espectros de UV-Vis e reta de calibração em diferentes concentrações de CUR.

Os espectros de UV-Vis (a) são apresentados no intervalo de comprimento de onda de 350-600 nm; os valores máximos de absorvância foram medidos em 431 nm para as soluções de curcumina (pH = 5,5); a curva de calibração (b) foi obtida a partir de concentrações variando entre 0,002 e 0,024 mM. Fonte: o autor (2018).

O objetivo das retas de calibração é poder determinar as quantidades adsorvidas em cada teste de adsorção. Os espectros de UV-Vis obtidos revelam uma relação de proporcionalidade, de forma que há um comportamento linear, sendo assim possível encontrar a concentração de contaminante a partir da absorvância obtida em cada medida.

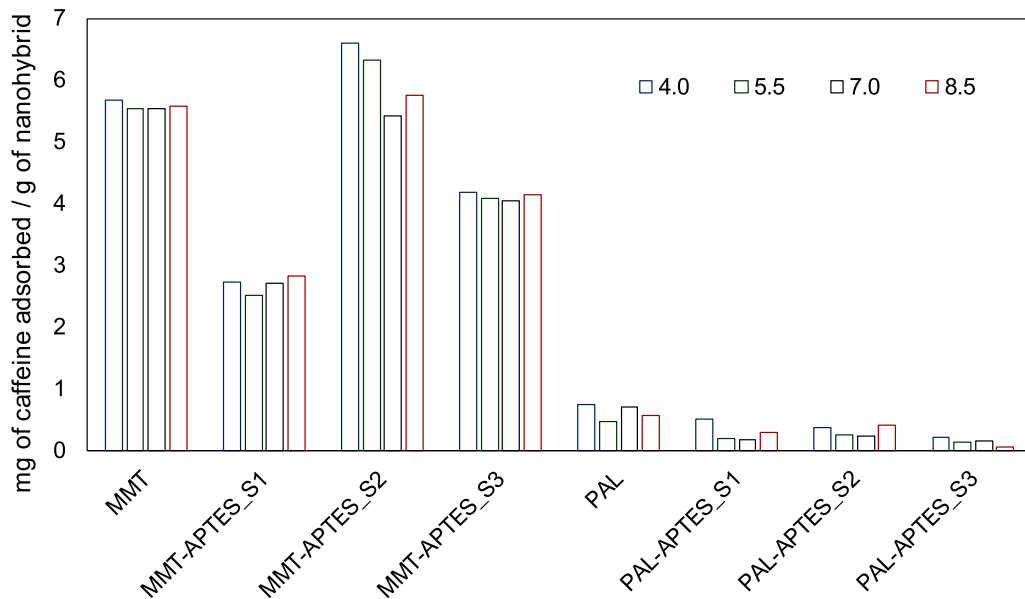
A partir disso, realizou-se um estudo do efeito do pH inicial das soluções para a remoção dos contaminantes estudados. Em seguida, experimentos em regime de batelada foram conduzidos para avaliar a cinética de adsorção dos contaminantes por parte de cada material estudado a fim de conhecer o tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção. Então, a capacidade de adsorção dos materiais adsorventes foi estudada em função da concentração inicial das soluções de fármacos para determinar a quantidade máxima de

contaminante adsorvida. Ao final de cada ensaio, a quantidade adsorvida de cada contaminante foi determinada pela diferença entre a concentração em equilíbrio e a inicial, e calculada a partir de uma curva de calibração construída para cada contaminante orgânico.

### 5.3.1 pH inicial de adsorção

Os materiais híbridos baseados em MMT e PAL foram avaliados em relação ao efeito do pH inicial na adsorção de cafeína e curcumina. De forma geral, os materiais que exibem caráter mais hidrofílico, de acordo com o teste de polaridade realizado previamente (figura 15), apresentam melhor desempenho na remoção de cafeína, isto deve-se ao caráter hidrofílico desta molécula.

**Figura 25** - Avaliação do efeito de pH inicial na remoção de cafeína aplicando os materiais híbridos baseados em MMT e PAL modificados com APTES.

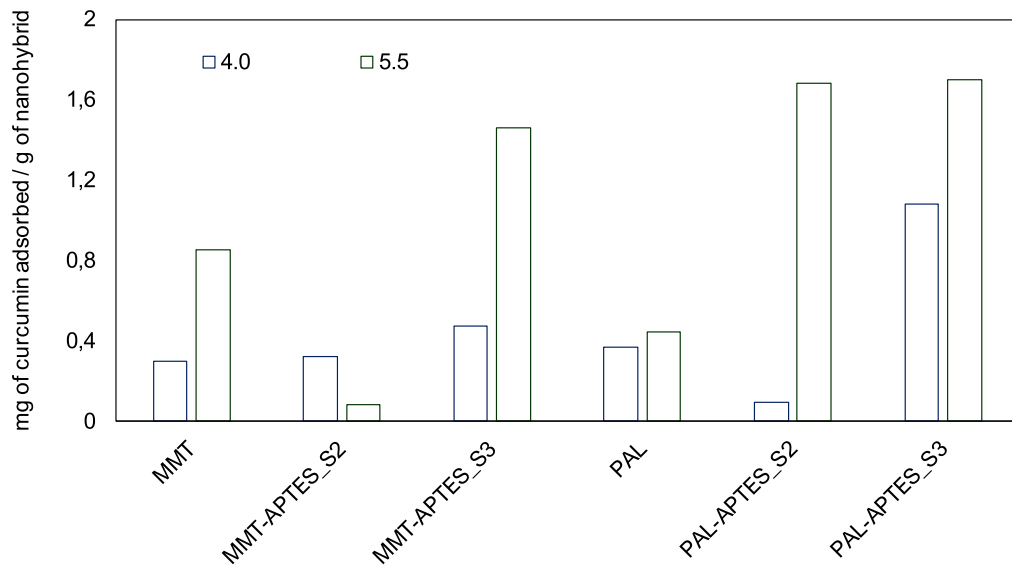


Fonte: o autor (2018).

De acordo com o comportamento observado na figura 25, o pH ótimo foi definido com o valor igual a 4, e o material híbrido MMT-APTES\_S2 foi selecionado para os testes posteriores de isotermas de adsorção, e comparado ao desempenho da MMT pura e do híbrido MMT-APTES\_S1. Além disso, nota-se claramente que nenhum dos materiais baseados em PAL apresentam boa afinidade pela cafeína, o que indica que tais materiais apresentam um caráter mais hidrofóbico em relação aos à base de MMT.

Em contrapartida, esses materiais de caráter predominantemente hidrofóbico apresentam boas propriedades de remoção para a curcumina (figura 26), como já era esperado em função da baixa polaridade desta molécula. Assim, o efeito do pH inicial também foi avaliado para soluções de curcumina em meio ácido, e o valor de 5,5 foi determinado como condição ótima para a construção das isotermas de adsorção.

**Figura 26** - Avaliação do efeito de pH inicial na remoção de curcumina aplicando materiais híbridos selecionados à base de MMT e PAL modificados com APTES.

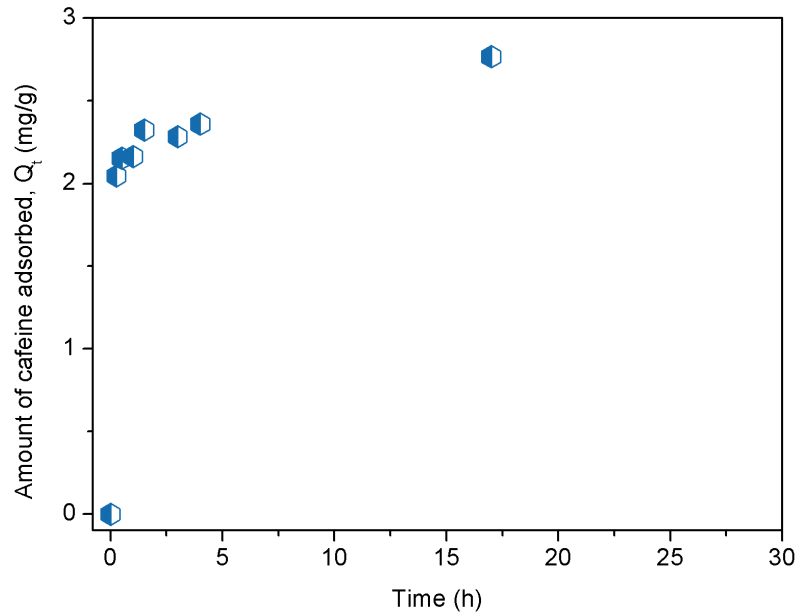


Fonte: o autor (2018).

### 5.3.2 Comportamento cinético

Foram avaliados os tempos de contato necessários para cada material híbrido ou bio-híbrido atingir o equilíbrio durante a adsorção de cafeína e curcumina. A figura 27 avalia a cinética de adsorção de cafeína na aplicação do material bio-híbrido MMT-0,2GEL como adsorvente, e baseando-se no comportamento cinético, o tempo de adsorção foi definido em 24 h.

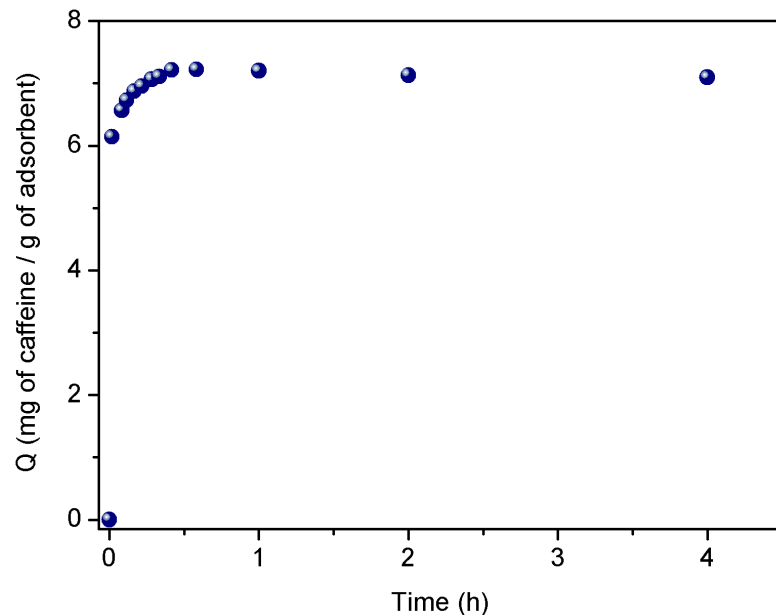
**Figura 27** - Cinética de adsorção de cafeína pelo material bio-híbrido MMT-0,2GEL, pH 4,0.



Fonte: o autor (2018).

A partir dos dados cinéticos obtidos para a adsorção de cafeína pelo material híbrido MMT-APTES\_S2, definiu-se em 1 h o tempo necessário para o sistema alcançar o equilíbrio de adsorção, como pode ser observado na figura 28. O pH inicial da solução de cafeína usada foi corrigido para o valor de 4,0, como fora previamente otimizado no teste de pH.

**Figura 28** - Cinética de adsorção de cafeína pelo material híbrido MMT-APTES\_S2, pH 4,0.

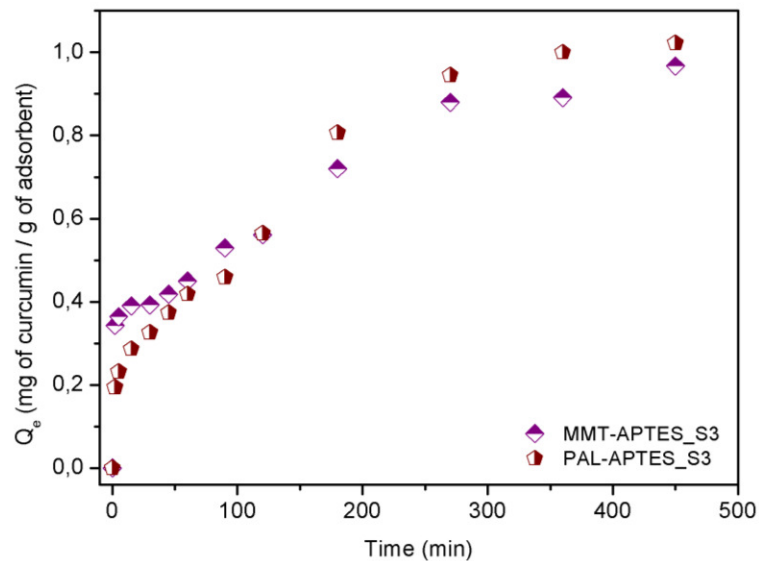


Fonte: o autor (2018).

Por outro lado, um material híbrido baseado em MMT (MMT-APTES\_S3) e outro baseado em PAL (PAL-APTES\_S3) foram testados na avaliação da cinética de adsorção de

curcumina. Baseando-se na figura 29, o tempo ótimo de adsorção de curcumina, partindo-se de soluções com um pH inicial igual a 5,5, foi definido em 8 h (480min) para os materiais estudados.

**Figura 29** - Cinética de adsorção de curcumina pelos materiais híbridos MMT-APTES\_S3 e PAL-APTES\_S3, pH 5,5.



Fonte: o autor (2018).

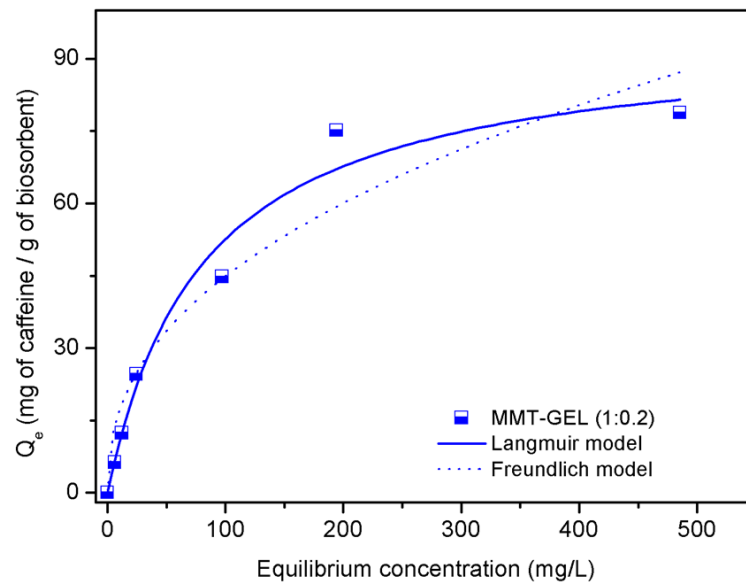
### 5.3.3 Isotermas de adsorção

Uma avaliação da eficiência dos materiais adsorventes foi feita através do estudo da quantidade de cafeína adsorvida em função da concentração de poluente na condição de equilíbrio. Para melhor compreensão do mecanismo que relaciona a concentração de cafeína e a quantidade adsorvida pelos materiais estudados, os dados de equilíbrio foram ajustados a modelos teóricos que possibilitam a construção de isotermas de adsorção, como os modelos de Langmuir e Freundlich, que são úteis para prever como se comporta o processo de adsorção na superfície dos materiais adsorventes.

De forma geral, em todos os casos a capacidade de adsorção de contaminantes nos materiais estudados aumentaram com o aumento da concentração inicial, até atingir um eventual equilíbrio de saturação entre as fases líquida e sólida. De acordo com a classificação de Giles (1973), as isotermas de adsorção nos materiais MMT-0,2GEL (figura 30), MMT-APTES\_S2 e da MMT pura (figura 31) assumem um formato L-3, enquanto o material híbrido MMT-APTES\_S1 exibe um formato L-4. Como pode ser observado, as isotermas do tipo L-3 indicam que ainda há sítios ativos disponíveis no adsorvente à medida que a

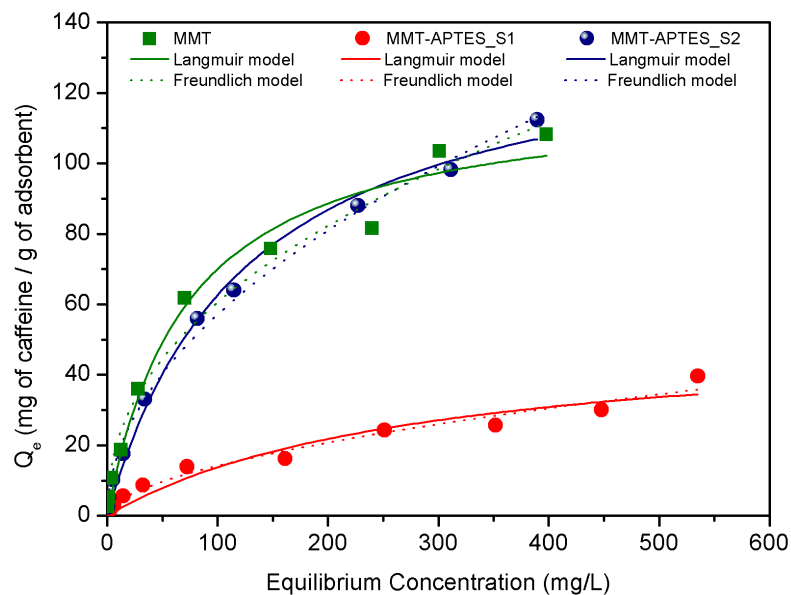
concentração de equilíbrio e quantidade de cafeína adsorvida aumentam, enquanto o tipo L-4 indica que o sistema atinge um grau de saturação dos sítios ativos ainda em concentrações de equilíbrio baixas de cafeína, como é observado para o material MMT-APTES\_S1 (figura 31).

**Figura 30** - Isotermas de equilíbrio para a adsorção de cafeína no material MMT-0,2GEL, à temperatura ambiente.



Símbolos: dados experimentais; linha contínua: Langmuir; linha tracejada: Freundlich. Fonte: o autor (2018).

**Figura 31** - Isotermas de equilíbrio para a adsorção de cafeína nos materiais MMT, MMT-APTES\_S1 e MMT-APTES\_S2, à temperatura ambiente, pH 4,0.



Símbolos: dados experimentais; linhas contínuas: Langmuir; linhas tracejadas: Freundlich. Fonte: o autor (2018).

Os materiais que apresentaram bom desempenho para a adsorção de cafeína, como no caso de MMT-0,2GEL e MMT-APTES\_S2, foram comparados a outros materiais híbridos reportados na literatura para a remoção de cafeína. De acordo com a tabela 3, os resultados indicam que esses materiais possuem alto potencial em aplicações na área de remediação de contaminantes orgânicos em meio aquoso.

**Tabela 3** - Capacidade máxima de adsorção de cafeína derivada do modelo de Langmuir para os materiais MMT-0,2GEL e MMT-APTES\_S2, comparados a outros materiais híbridos reportados na literatura.

Material híbrido	Cafeína adsorvida, $Q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	Referência
Saponita / APTES	88	(Marçal, et al., 2015)
Saponita / CTAB	65	
Montmorillonita / BA	143,7	(Okada, et al., 2015)
Saponita / BA	133,9	
Saponita / CONH	52,4	
MMT-0,2GEL	95	Este trabalho
MMT-APTES_S2	141,5	

3-aminopropiltrióxissilano (APTES), brometo de n-hexadeciltrimetilamônio (CTAB), benzilamônio (BA), neostigmina (CONH), gelatina (GEL). Fonte: o autor (2018).

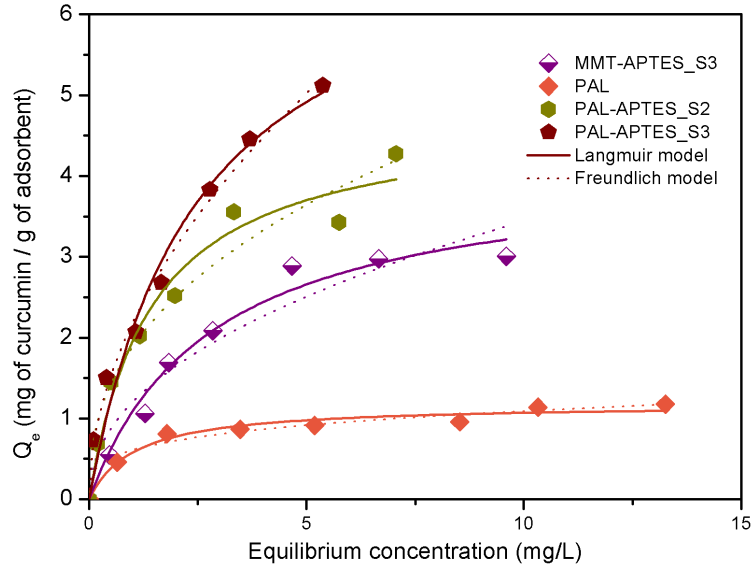
De forma análoga, nas isotermas de adsorção de curcumina (figura 32), os materiais híbridos MMT-APTES\_S3, PAL-APTES\_S2 e PAL-APTES\_S3 apresentam um comportamento do tipo L-3, enquanto o tipo da isoterma da PAL pura é classificado como L-4. Neste caso, pode-se observar claramente que os materiais híbridos apresentam um desempenho muito superior ao dos minerais puros, como foi previamente sugerido pelo estudo do efeito do pH inicial (figura 26), com destaque para o material híbrido PAL-APTES\_S3, que apresentou um desempenho na capacidade de adsorver curcumina de aproximadamente sete vezes maior que a PAL pura.

Para a remoção de cafeína, o material baseado em argila lamelar, MMT-APTES\_S2, apresentou a maior capacidade de adsorção, já no caso da remoção de curcumina, o material à base de argila fibrosa, PAL-APTES\_S3, obteve o melhor desempenho em relação à capacidade máxima de adsorção. A análise desses resultados foi feita a partir da regressão não



linear dos dados obtidos experimentalmente, de acordo com os modelos de Langmuir e Freundlich.

**Figura 32** - Isotermas de equilíbrio para a adsorção de curcumina nos materiais MMT-APTES\_S3, PAL, PAL-APTES\_S2 e PAL-APTES\_S3, à temperatura ambiente, pH 5,5.



Símbolos: dados experimentais; linhas contínuas: Langmuir; linhas tracejadas: Freundlich. Fonte: elaborada pelo autor. Fonte: o autor (2018).

**Tabela 4** - Parâmetros das equações de Langmuir e Freundlich para os ensaios de adsorção.

	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
	$q_L$ (mg/g)	$k_L$ (L/mg)	$R^2$	$k_F$ ( $\text{mg}_F^{m_F+1}/\text{g L}$ )	$m_F$	$R^2$
<b>Cafeína</b>						
MMT	120,8321	0,0137	0,98	7,9042	2,2616	0,9789
MMT-0,2GEL	95,0297	0,0124	0,9754	6,4891	2,3807	0,9209
MMT-APTES_S1	52,7865	0,0035	0,9328	1,1089	1,8086	0,9698
MMT-APTES_S2	141,4834	0,0079	0,9916	5,6316	1,9878	0,9948
<b>Curcumina</b>						
MMT-APTES_S3	4,1599	0,3541	0,9762	1,2021	2,1891	0,9307
PAL	1,1805	0,9653	0,9656	0,6090	3,9547	0,9679
PAL-APTES_S2	4,7589	0,6986	0,9675	1,8899	2,4529	0,9629
PAL-APTES_S3	7,3664	0,4014	0,9721	2,1878	1,9370	0,9928

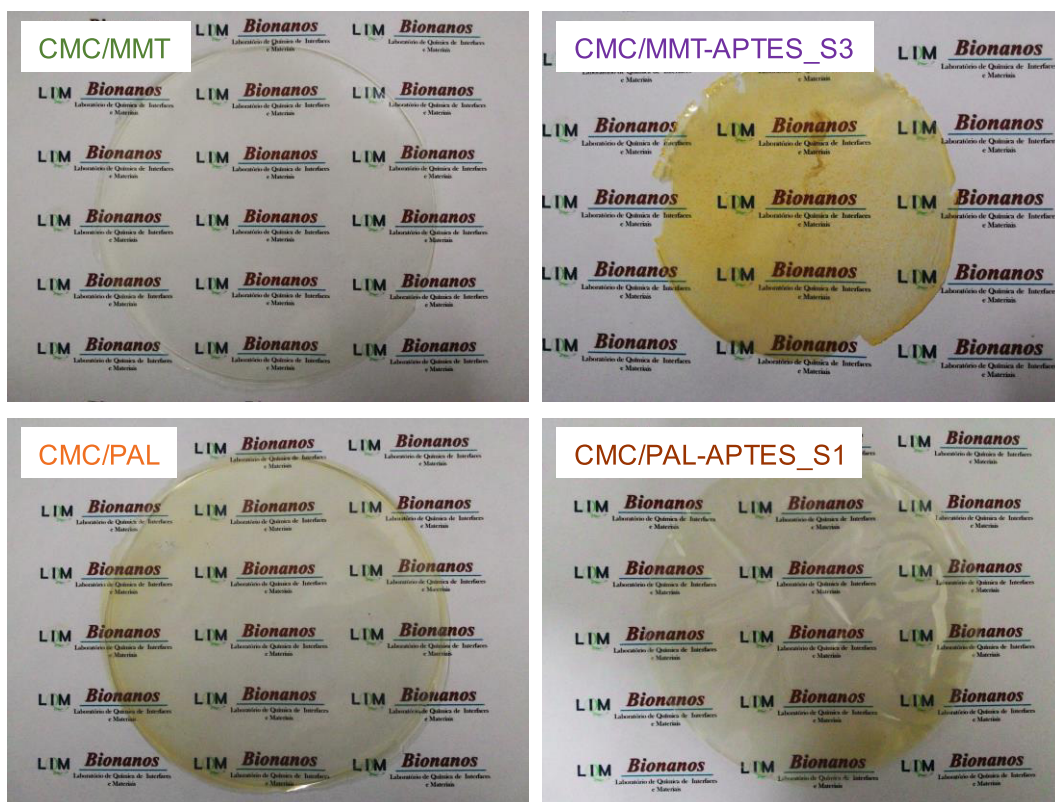
Fonte: o autor (2018).

Os parâmetros das equações de Langmuir e Freundlich são apresentados na tabela 4. Em ambos os modelos, os coeficientes de correlação dos modelos,  $R^2$ , foram superiores a 0,92, sendo que o modelo de Langmuir se adequou melhor aos dados de adsorção de cafeína no material MMT-APTES\_S2, e o modelo de Freundlich apresentou um coeficiente de ajuste maior para os dados de equilíbrio na adsorção de curcumina no material PAL-APTES\_S3.

#### 5.4 Aplicação dos materiais bionanocompósitos na remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso

Os materiais híbridos e bio-híbridos podem ser usados com cargas de reforço na composição de bionanocompósitos como uma alternativa aos materiais híbridos convencionais baseados em sais quaternários de amônio. A partir disso, os materiais preparados à base de MMT e PAL foram incorporados em solução matriz de carboximetilcelulose (CMC) para formar seus respectivos bionanocompósitos. Os materiais bionanocompósitos conformados em filmes apresentam transparência e boa dispersão da fase híbrida na matriz biopoliméricas, como pode ser observado em alguns exemplos na figura 33.

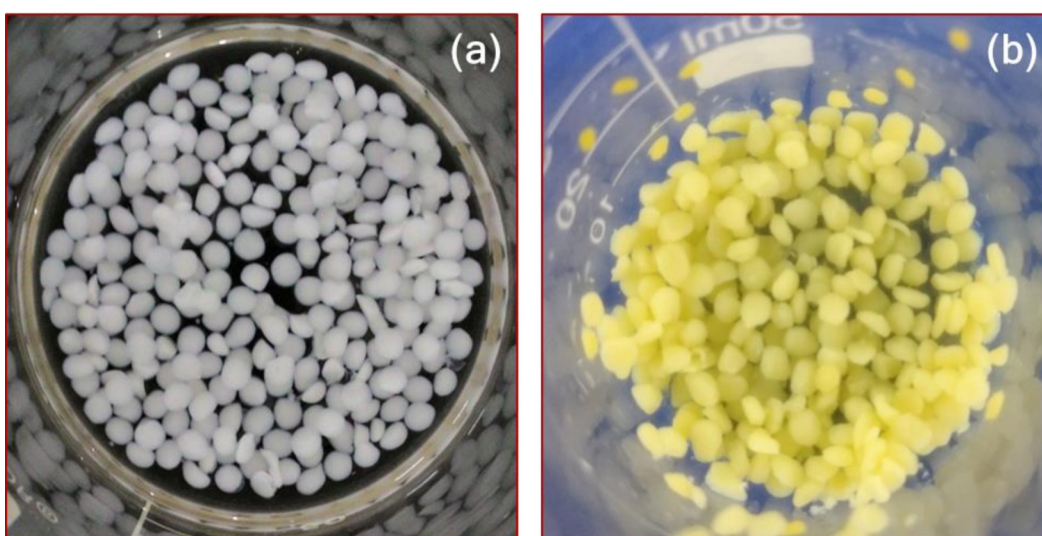
**Figura 33** - Fotografias digitais dos filmes bionanocompósitos preparados à base de CMC.



Filme de CMC 2% m/v em água, com cargas de 12,5 % (m/m) dos materiais sólidos MMT, MMT-APTES\_S3, PAL e PAL-APTES\_S1. Fonte: o autor (2018).

Adicionalmente, esses materiais bionanocompósitos foram conformados em microesferas biopoliméricas, que são mostradas na figura 34. Esses materiais apresentam um grande potencial para serem usados como ecoadsorventes na remoção de contaminantes orgânicos presentes em águas residuais devido à alta capacidade de adsorção proveniente não só dos próprios híbridos como também do sinergismo entre a fase híbrida e a matriz biopolimérica.

**Figura 34** – Materiais bionanocompósitos conformados em microesferas à base de MMT híbrida dispersa em matriz biopolimérica de CMC.



Microesferas de CMC 2% em água, com cargas de 12,5 % (m/m) de material híbrido: antes (a) e depois da adsorção de curcumina (b). Fonte: o autor (2018).

Entre outras vantagens, a utilização desses materiais bionanocompósitos proporciona um aumento da capacidade máxima de adsorção e facilita a recuperação do adsorvente. Além disso, esses bionanocompósitos são oriundos de matéria prima barata, minerais e biopolímeros encontrados em abundância na natureza, que são biodegradáveis e ajudam a mitigar os impactos ambientais no tratamento de águas residuais. Estas características em conjunto favorecem a possibilidade promissora de aplicação desses adsorventes em grande escala.

## 6 CONCLUSÃO

---

As estratégias de sínteses e os resultados apresentados neste texto compreendem um conjunto de informações usualmente abordadas durante a preparação de materiais bionanocompósitos, com ênfase especial aos materiais híbridos nanoestruturados de natureza orgânico-inorgânica baseados na automontagem de proteínas como a gelatina, e no acoplamento de grupos organossilanos como o APTES, em argilominerais de natureza lamelar e fibrosa, a exemplo da montmorillonita e da palygorskita. Neste aspecto, pode-se mencionar algumas conclusões relacionadas aos principais objetivos propostos e aos resultados alcançados durante o desenvolvimento do presente trabalho.

Os resultados obtidos a partir das diversas caracterizações dos materiais bio-híbridos baseados no sistema argila-gelatina indicam a possibilidade de intercalar biomacromoléculas de origem proteica nos espaços nanométricos de silicatos lamelares, como a montmorillonita, observando-se que o aumento da concentração inicial de gelatina resulta em um grau de intercalação crescente. Além disso, verifica-se ainda que é possível promover uma interação dos grupos funcionais da gelatina com a superfície cristalina de argilominerais fibrosos, como a palygorskita.

A preparação de híbridos a partir da modificação de montmorillonita com grupos silanos provenientes do componente 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) foi abordada por diferentes rotas sintéticas. Assim, percebe-se que a natureza do solvente influencia significativamente nas propriedades finais dos compósitos, como por exemplo, alterando o caráter hidrofílico inerente do silicato, que é preservado no caso dos materiais bio-híbridos à base de gelatina, mas torna-se predominantemente hidrofóbico na maior parte dos híbridos silanizados. O método de preparação é, portanto, um fator determinante que deve ser considerado no processo de síntese de materiais modificados com APTES.

Em função das características hidrofílicas e hidrofóbicas dos materiais sintetizados, nota-se que há um comportamento seletivo evidenciado na capacidade de remoção dos contaminantes estudados, o que está diretamente relacionado com a polaridade das moléculas selecionadas como modelo no estudo das isotermas de adsorção. Neste sentido, o material híbrido MMT-APTES\_S2 apresenta uma boa capacidade de remover cafeína em meio aquoso, enquanto os materiais PAL-APTES\_S2 e PAL-APTES\_S3 mostram potencial para serem aplicados no tratamento de resíduos aquosos contendo curcumina, com uma capacidade de adsorção avaliada em sete vezes superior àquela do silicato em sua forma original.

Os resultados obtidos neste trabalho também indicam que é possível preparar materiais bionanocompósitos, na forma de filmes automontados ou microesferas, usando-se precursores de baixo custo, vasta disponibilidade na natureza, e que são totalmente biodegradáveis, como os argilominerais e os biopolímeros. Portanto, essas características apontam essa classe de bionanocompósitos como uma alternativa promissora para o tratamento avançado de água contaminada por moléculas orgânicas.

Por fim, conclui-se que o desenvolvimento de nanocompósitos baseados em componentes de origem natural é um tema promissor para diversas áreas do conhecimento, sobretudo em aplicações avançadas, como por exemplo, na composição de materiais ecoadsorventes aplicados ao tratamento de águas residuais.

## REFERÊNCIAS

---

ACHET, D. & HE, X. W., 1995. Determination of the renaturation level in gelatin films. *Polymer*, 36(4), pp. 787-791.

AHMAD, T. et al., 2010. *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, Volume 28, p. 231–271.

ALCÂNTARA, A. C. S., DARDER, M., ARANDA, P. & RUIZ-RITZKY, E., 2012. Zein-Fibrous Clays Biohybrid Materials.. *Eur. J. Inorg. Chem.*, pp. 5216-5224.

ALCÂNTARA, A. C. S. et al., 2014. Clay-bionanocomposites with sacran megamolecules for the selective uptake of neodymium. *Journal of Materials Chemistry A*, Volume 2, pp. 1391-1399.

ALCÂNTARA, A., DARDER, M., ARANDA, P. & RUIZ-HITZKY, E., 2014. Polysaccharide-fibrous clay bionanocomposites.. *Applied Clay Science*, 96, pp. 2-8.

ALCÂNTARA, A., DARDER, M., P., A. & E., R.-H., 2010. Bionanocomposites based on alginate–zein/layered double hydroxide materials as drug delivery systems. *Journal of Materials Chemistry*, Volume 20, p. 9495–504.

ALEXANDRE, M. & DUBOIS, P., 2000. *Materials Science and Engineering*, 28, p. 1–63.

AN, J. H. & DULTZ, S., 2008. Adsorption of Cr(VI) and As(V) on chitosan-montmorillonite: selectivity and pH dependence. *Clays Clay Miner.*, 56(9), pp. 549-557.

AVEROUS, L. & POLLET, E., 2012. Green Nano-Biocomposites. Em: *Environmental Nano-Biocomposites*. 1 ed. London: **Springer**, p. 1–12.

AZHAR, F. F. & OLAD, A., 2014. A study on sustained release formulations for oral delivery of 5-fluorouracil based on alginate–chitosan/montmorillonite nanocomposite systems. *Applied Clay Science*, V. 101, pp. 288-296.

BAE, H. J. et al., 2009. Effect of clay content, homogenization RPM, pH, and ultrasonication on mechanical and barrier properties of fish gelatin/montmorillonite nanocomposite films. *LWT - Food Science and Technology*, Volume 42, p. 1179–1186.

BERGAYA, F., THENG, B. K. G.; LEGALY, G., 2006. General Introduction: Clays, Clays Minerals, and Clay Science. Em: *Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science*. Amsterdam: **Elsevier**.

BREEN, C., 1999. The characterisation and use of polycation-exchanged bentonites. *Applied Clay Science*, V. 15, p. 187–219.

CELIS, R., ADELINO, M. A., HERMOSÍN, M. C.; CORNEJO, J., 2012. Montmorillonite–chitosan bionanocomposites as adsorbents of the herbicide clopyralid in aqueous solution and soil/water suspensions. *J. Hazard. Mater.*, Volume 209-210, pp. 67-76.

CHURCHMAN, G. J., 2002. Formation of complexes between bentonite and different cationic polyelectrolytes and their use as sorbents for non-ionic and anionic pollutants. *Applied Clay Science*, V. 21, pp. 177-189.

CONEJO, J.; CELIS, R., 2008. *The Fate of Persistent Organic Pollutants in the Environment*. s.l.:**Springer**.

DARDER, M. et al., 2008. Design and preparation of bionanocomposites based on layered solids with functional and structural properties. *Materials Science and Technology*, 24(9), pp. 1100-1111.

DARDER, M., ARANDA, P.; RUIZ-HITZKY, E., 2007. Bionanocomposites: A New Concept of Ecological, Bioinspired, and Functional Hybrid Materials. *Advanced Materials*, Volume 19, p. 1309.

DARDER, M., COLILLA, M. & RUIZ-HITZKY, E., 2003. Biopolymer-clay nanocomposites based on chitosan intercalated in montmorillonite. *Chemistry of Materials*, V. 15, p. 3774–3780.

DARDER, M. et al., 2006. Bio-Nanohybrids Based on Layered Inorganic Solids: Gelatin Nanocomposites. *Current Nanoscience*, V. 2, pp. 231-241.

DAS, D.; PAL, S., 2015. Modified biopolymer-dextrin based crosslinked hydrogels: application in controlled drug delivery. *RSC Adv.*, V. 5, pp. 25014-25050.

DE WILDE, T. et al., 2007. *Pest Management Science*. 2007, V. 63, p. 111–128.

DE, M., YOU, C.-C., SRIVASTAVA, S.; ROTELLO, V. M., 2007. Biomimetic Interactions of Proteins with Functionalized Nanoparticles: A Thermodynamic Study. *Journal of American Chemistry Society*, V. 129, pp. 10747-10753.

- DENG, C. et al., 2007. Biological properties of the chitosan-gelatin sponge wound dressing. *Carbohydr. Polym.*, Volume 69, pp. 583-589.
- DUJARDIN, E.; MANN, S., 2002. Bio-inspired Materials Chemistry. *Advanced Materials*, V. 14, pp. 775-788.
- ELY, A., BAUDU, M., BASLY, J.-P., KANKOU, M., 2009. *Journal of Hazardous Materials*, 171, pp. 405-409.
- ENESCU, D., FRACHE, A., GEOBALDO, F., 2015. Formation and oxygen diffusion barrier properties of fish gelatin/natural sodium montmorillonite clay self-assembled multilayers onto the biopolyester surface. *RSC Adv.*, 5(75), pp. 61465 -61480.
- FENG, X. & PELTON, R., 2007. Carboxymethyl Cellulose:Polyvinylamine Complex Hydrogel Swelling. *Macromolecules*, 40(5), p. 1624–1630.
- FERNANDES, F. M., MANJUBALA, I., RUIZ-RITZKY, E., 2011. Gelatin renaturation and the interfacial role of fillers in bionanocomposites. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, V. 13, p. 4901–4910.
- FREUNDLICH, H. M. F., 1906. Over the Adsorption in Solutions. *Z. Phys. Chem.*, V. 57, pp. 385-471.
- GHADAMI, A., NIKFARJAM, N. T. Q. N., 2014. Ionic Conductivity in Gelatin-Based Hybrid Solid Electrolytes: The Non-trivial Role of Nanoclay. *J. Mater. Sci. Technol.*, 30(11), pp. 1096-1102.
- GILES, C. H., SMITH, D., HUITSON, A., 1973. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. Theoretical. *J. Colloid Interface Sci.*, V. 47, p. 755–765.
- GÓMEZ-ROMERO, P., SÁNCHEZ, C. Functional Hybrid Materials. Weinheim: *Wiley-VCH*, 2004.
- HE, H., DUCHET, J., GALY, J., GERARD, J., 2005. Grafting of swelling clay materials with 3-aminopropyltriethoxysilane., *Journal of Colloid and Interface Science*. V. 288(1) p. 171–176.
- HE, H. et al., 2013. Silylation of clay mineral surfaces. *Appl. Clay. Sci.*, Volume 71, pp. 15-20.



HERRERA, N. et al., 2004. Aqueous dispersions of silane-functionalized laponite clay platelets. A first step toward the elaboration of water-based polymer/clay nanocomposites.. *Langmuir*, 20, p. 1564–1571.

IGNATOWICZ, K., 2009. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 169, p. 953–957.

ISODA, K. & KURODA, K., 2000. Interlamellar Grafting of  $\gamma$ -Methacryloxypropylsilyl Groups on Magadiite and Copolymerization with Methyl Methacrylate.. *Chem. Mater.* 12, p. 1702.

JIN, X. et al., 2004. Multifunctional cationic polymer decorated and drug intercalated layered silicate (NLS) for early gastric cancer prevention. *Biomaterials*, V. 35, pp. 3298-3308.

JOHNSTON, C. T., 2010. Probing the nanoscale architecture of clay minerals. *Clay Minerals*, V. 45, pp. 245-279.

JUNPING, Z., JIAHUI, S., ZHAOMING, F., KANGDE, Y., 2011. Preparation and Properties of Gelatin-Chitosan/Montmorillonite Drug-loaded Microspheres. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci.* Ed., 26(4), pp. 628 -633.

KEVADIYA, B. D. et al., 2014. Biodegradable gelatin-ciprofloxacin-montmorillonite composite hydrogels for controlled drug release and wound dressing application. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, V. 122, p. 175–183.

KORICHE, Y. et al., 2014. Bionanocomposites based on layered silicates and cationic starch as eco-friendly adsorbents for hexavalent chromium removal. *Dalton Trans.*, V. 43, pp. 10512-10520.

LAGALY, G., OGAWA, M., DÉKÁNY, I., 2006. *Handbook of Clay Science*. Amsterdam: Elsevier.

LANGMUIR, I., 1916. The Constitution and Fundamental Properties os Solids and Liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, V. 38, pp. 2221-2295.

LIUA, J., ZHANG, G., 2014. Recent advances in synthesis and applications of clay-based photocatalysts: a review. *Phys.Chem.Chem.Phys.*, V. 16, pp. 8178-8192.

MARÇAL, L. et al., 2015. Organically Modified Saponites: SAXS Study of Swelling and Application in Caff eine Removal. *ACS App. Mater. Interfaces*, V. 7, p. 10853–10862.

MOREIRA, M. A. et al., 2017. Effect of chemical modification of palygorskite and sepiolite by 3-aminopropyltriethoxysilane on adsorption of cationic and anionic dyes. *Applied Clay Science*, V. 135, pp. 394-404.

NAM, H., EBINA, T., MIZUKAMI, F., 2009. Formability and properties of self-standing clay film by montmorillonite with different interlayer cations. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, V. 346, p. 158–163.

NCBI, s.d. *PubChem Compound Database*, CID=969516. [Online] Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/969516> [Acesso em Julho 2018].

OKADA, T. et al., 2015. Organoclays in Water Cause Expansion That Facilitates Caffeine Adsorption. *Langmuir*, V. 31, p. 180 – 187.

OLIVER, S. R. J., 2009. Cationic inorganic materials for anionic pollutant trapping and catalysis. *Chem. Soc. Rev.*, V. 38, p. 1868–1881.

PINNAVAIA, T. J., BEALL, G., 2000. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. Em: M. e. D. P. Alexandre, ed. *Polymer - Clay Nanocomposites*. New York: **John Willey & Sons**, p. 1–63.

PISCITELLI, F. et al., 2010. Sodium montmorillonite silylation: Unexpected effect of the aminosilane chain length. *J. Colloid Interface Sci.*, V. 351 (1), p. 108–115.

QIU, J. et al., 2015. Adsorption performance of low-cost gelatin–montmorillonite nanocomposite for Cr(III) ions. *RSC Adv.*, V. 5, p. 58284–58291.

RAY, S. S., BOUSMINA, M., 2005. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Progress in Materials Science*, V. 50, p. 962–1079.

RUIZ-HITZKY, E. Organic-inorganic materials: From intercalation chemistry to devices. Em: *Functional Hybrid Materials*. Weinheim: **Wiley-VCH**, 2004.

RUIZ-HITZKY, E., ARANDA, P., DARDER, M., 2008. Bionanocomposites. Em: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Hoboken, NJ: **John Wiley Sons**, p. 1–28.

RUIZ-HITZKY, E., ARANDA, P. & DARDER, M., HOBOKEN. *Bionanocomposites*. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.. s.l.:**John Wiley Sons**.

RUIZ-HITZKY, E., ARANDA, P., DARDER, M. & OGAWA, M., 2011. Hybrid and biohybrid silicate based materials: molecular vs. block-assembling bottom-up processes. *Chem. Soc. Rev.*, V. 40, pp. 801-828.

RUIZ-HITZKY, E. et al., 2013. Fibrous clays based bionanocomposites. *Progress in Polymer Science*, V. 32, pp. 1392-1414.

SAMAL, S. et al., 2012. Cationic polymers and their therapeutic potential. *Chem. Soc. Rev.*, V. 41, pp. 7147-7194.

SANCHEZ, C., BELLEVILLE, P., POPALL, M., NICOLE, L., 2011. Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market. *Chem. Soc. Rev.* 40, pp. 696-753.

SANNINO, F. et al., 2009. *Journal of Hazardous Materials*, V. 166, p. 1174-1179.

SANNINO, F. et al., 2008. *Water Research*, V. 42, p. 643-652.

SARIKA, P., PAVITHRAN, A., JAMES, N. R., 2015. Cationized gelatin/gum arabic polyelectrolyte complex: Study of electrostatic interactions. *Food Hydrocolloids*, V. 49, pp. 176-182.

SHANMUGHARAJ, A. M., RHEE, K. Y., RYU, S. H., 2006. Influence of dispersing medium on grafting of aminopropyltriethoxysilane in swelling clay materials. *J. Colloid Interface Sci.*, V. 298 (2), p. 854-859.

SHARMA, N. et al., 2015. Preparation and catalytic applications of nanomaterials: a review. *RSC Adv.*, V. 5, pp. 53381-53403.

SHEN, W. et al., 2007. Grafting of montmorillonite with different functional silanes via two different reaction systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 313, p. 268-273.

SHEN, W. et al., 2009. Preparation and characterization of 3-aminopropyltriethoxysilane grafted montmorillonite and acidactivated montmorillonite.. *Chinese Science Bulletin*, 54, p. 265-271.

SHEN, X. et al., 2016. Hydrogels based on cellulose and chitin: fabrication, properties, and applications. *Green Chem.*, V. 18, pp. 53-75.

SPRUNG, M., GUENTHER, F., 1955. The Partial Hydrolysis of Ethyltriethoxysilane. *J. Am. Chem. Soc.* 77, p. 3996.

SRINIVASAN, N. & KUMAR, S., 2012. Ordered and disordered proteins as nanomaterial building blocks. *WIREs Nanomed. Nanobiotechnol.*, V. 4, p. 204–218.

SRINIVASAN, R., 2011. Advances in Application of Natural Clay and Its Composites in Removal of Biological, Organic, and Inorganic Contaminants from Drinking Water. *Adv. Mater. Sci. Eng.*, V. 2011, p. 17 pages.

SUN, T., QING, G., SU, B., JIANG, L., 2011. Functional biointerface materials inspired from nature. *Chem. Soc. Rev.*, V. 40, p. 2909–2921.

TALIBUDEEN, O., 1950. Interlamellar Adsorption of Protein Monolayers on Pure Montmorillonoid Clays. *Nature*, V. 166, p. 236.

TALIBUDEEN, O., 1955. Complex formation between montmorillonoid clays and amino-acids and proteins. *Trans. Faraday Soc.*, V. 51, pp. 582-590.

USEPA, 2017. *U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY*. [Online] Available at: [www.epa.gov/sites/production/files/2017-01/documents/pesticides-industry-sales-usage-2016\\_0.pdf](http://www.epa.gov/sites/production/files/2017-01/documents/pesticides-industry-sales-usage-2016_0.pdf) [Acesso em junho 2018].

VALENCIA, G. A., LOURENÇO, R. V., BITTANTE, A. M. Q. B., SOBRAL, P. J. A., 2016. Physical and morphological properties of nanocomposite films based on gelatin and Laponite. *Applied Clay Science*, V. 124–125, pp. 260-266.

W.H.O., 2017. *World Health Organization*. [Online] Available at: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs391/en/> [Acesso em abril 2018].

WANG, K. et al., 2005. Preparation of Highly Exfoliated Epoxy/Clay Nanocomposites by “Slurry Compounding”: Process and Mechanisms. *Langmuir*, V. 21 (8), p. 3613–3618.

WANG, L., WANG, A., 2007. Adsorption characteristics of Congo Red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite. *J. Hazard. Mater.*, 147(3), pp. 979-985.

WANG, Q., O’HARE, D., 2012. Recent Advances in the Synthesis and Application of Layered Double Hydroxide (LDH) Nanosheets. *Chem. Rev.*, V. 112, p. 4124–4155.

WICKLEIN, B., DARDER, M., ARANDA, P., RUIZ-HITZKY, E., 2010. Bio-organoclays based on phospholipids as immobilization hosts for biological species. *Langmuir*, V. 26, pp. 5217-5225.

WICKLEIN, B., DARDER, M., ARANDA, P., RUIZ-HITZKY, E., 2011. Phospholipid–sepiolite biomimetic interfaces for the immobilization of enzymes. *ACS Applied Materials and Interfaces*, V. 3, pp. 4339-4348.

XI, Y. F., DING, Z., HE, H. P., FROST, R. L., 2004. Structure of organoclays — an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. *J. Colloid Interface Sci.*, 277, p. 116.

XUE, A. et al., 2011. Effective NH<sub>2</sub>-grafting on attapulgite surfaces for adsorption of reactive dyes. *J. Hazard. Mater.*, V. 194, pp. 7-14.

YUE, Q. et al., 2007. Formation and characteristics of cationic-polymer/bentonite complexes as adsorbents for dyes. *Applied Clay Science*, 35(3-4), p. 268–275.

ZABIHI, O., KHAYYAM, H., FOX, B. & NAEBE, M., 2015. Enhanced thermal stability and lifetime of epoxy nanocomposites using covalently functionalized clay: experimental and modelling. *New J. Chem.*, 39, p. 2269.

ZHENG, J. P., LI, P., MA, Y. L., YAO, K. D., 2002. Gelatin/montmorillonite hybrid nanocomposite. I. Preparation and properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, V. 86, pp. 1189-1194.

## APÊNDICES

### APÊNDICE A – Tabela de reagentes

**Tabela A1** – Reagentes empregados neste trabalho, incluindo suas respectivas fórmulas química, pureza e fornecedor.

Nome do reagente	Fórmula química	Pureza (%)	Fornecedor
Nitrato de Prata	$\text{AgNO}_3$	A.C.S.	Isofar
Tolueno	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\geq 99,5$	Isofar
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	A.C.S.	Synth
Ácido Clorídrico 37%	$\text{HCl}$	A.C.S.	Synth
Acetona	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	A.C.S.	Isofar
Cloreto de Alumínio Hexa-hidratado	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\geq 99,0$	Isofar
Clorofórmio	$\text{CHCl}_3$	A.C.S.	Isofar

Fonte: Isofar; Labsynth.

## APÊNDICE B – Participação em eventos científicos e outras divulgações da pesquisa

- 56° Congresso Brasileiro de Química, **2016**. (Congresso). *Bionanocompósitos baseados em gelatina intercalada em argila lamelar montmorillonita*. ISBN 978-85-85905-19-4.
- XVI International Clay Conference, **2017**. (Congresso). *Nanohybrid silicate-based materials as adsorbents for water remediation*. Scientific Research Abstracts. Vol. 7, p. 41, 2017. ISSN 2464-9147 (Online).
- Portal UFMA, **2017**. (Website). *Pesquisa da UFMA que visa reaproveitamento de água ganha destaque internacional*.
- Rádio Ciência, **2017**. (Programa de rádio). *Pesquisadores da UFMA desenvolvem projeto sobre reaproveitamento de água*.
- CAEQ – Centro Acadêmico de Engenharia Química, **2017**. (Blog). *Aluno de engenharia química da UFMA ganha destaque internacional com pesquisa na área de adsorção*.
- Revista Portal de Ciência, **2018**. (Revista online). *Descontaminação de água por meio de argilas modificadas é destaque internacional*. Ano VI, Nº1, p. 24, 2018. ISSN 2178-9090 (Online).
- XXIX SEMIC, **2017**. Melhor pôster (3º lugar)
- CNPq. XV Prêmio Destaque em Iniciação Científica e Tecnológica, **2017**. (Indicação na categoria Ciências Exatas, da Terra e Engenharias).
- *Clay-Aminosilane Nanohybrid Materials for Selective Removal of Hydrophilic and Hydrophobic Pollutants in Water Remediation* (artigo em preparação).
- *Cellulose-Clay Bionanocomposite Adsorbents for Highly Efficient Removal of Drugs in Water* (artigo em preparação).