



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS
CURSO DE QUÍMICA LICENCIATURA

MATEUS VERAS PEREIRA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
ARGILA/QUITOSANA PARA REMOÇÃO DE CORANTE AZUL DE METILENO
EM MEIO AQUOSO**

São Luís
2020

MATEUS VERAS PEREIRA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
ARGILA/QUITOSANA PARA REMOÇÃO DE CORANTE AZUL DE METILENO
EM MEIO AQUOSO**

Monografia apresentada à Coordenação do curso de Química Licenciatura da Universidade Federal do Maranhão, como requisito para obtenção do grau de Licenciado em Química.

Orientador: Prof. Dr. Cicero Wellington Brito Bezerra

São Luís
2020

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

Pereira, Mateus Veras.

Preparação e caracterização de compósitos de Argila/Quitosana para remoção de corante Azul de Metileno em meio aquoso / Mateus Veras Pereira. - 2020.

78 f.

Orientador(a): Cicero Wellington Brito Bezerra.

Monografia (Graduação) - Curso de Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2020.

1. Adsorção. 2. Argila. 3. Corante. 4. Poluição de águas. 5. Quitosana. I. Bezerra, Cicero Wellington Brito. II. Título.

MATEUS VERAS PEREIRA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
ARGILA/QUITOSANA PARA REMOÇÃO DE CORANTE AZUL DE METILENO
EM MEIO AQUOSO**

Monografia apresentada à Coordenação do curso de
Química Licenciatura da Universidade Federal do
Maranhão, como requisito para obtenção do grau de
Licenciado em Química.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Cicero Wellington Brito Bezerra (Orientador)

Departamento de Química – UFMA

Prof. Dr. Hildo Antonio dos Santos Silva

Departamento de Química – UFMA

Prof. Mestre Mauro Cosme de Carvalho Góes

Laboratório de Química de Interfaces e Materiais (LIM) – UFMA

*A Deus,
aos meus pais, Elias e Eliane,
ao meu irmão, Marcos,
às minhas avós, Maria Luiza e Francisca,
ao meu avô Firmino (em memória),
e às minhas tias Netinha e Cicinha.*

AGRADECIMENTOS

A **Deus**, pois Ele é razão de tudo que sou e de tudo que tenho. Por nunca me abandonar e sempre cuidar tão bem de mim. Me faltam palavras para agradecê-lo e descrever todas as coisas maravilhosas que Ele fez, e isso por pelo menos duas razões: 1) porque provavelmente nem tive consciência de metade dos pequenos e grandes milagres que Ele operou para que isto se tornasse realidade, e mesmo não tendo consciência tenho a certeza de que Sua infinita misericórdia e graça estavam a me cercar; e 2) porque se há alguma coisa boa aqui, a intenção sempre foi que fosse para Sua glória.

Aos **meus queridos pais, Elias e Eliane**, por nunca desistirem de mim, por sempre me aconselharem a fazer o que é certo e por acima de tudo, acima de todas as dificuldades que é possível imaginar, sonharem juntos comigo. Não há palavras para expressar ou descrever tudo que eles representam para mim, não há uma conquista que eu não lembre deles.

Ao meu querido irmão **Marcos Dione** que, apesar das diferenças que possuímos, sempre está me ajudando e me escutando quando falo dos meus planos. Assim como eu, ele é uma prova viva de que Deus cuida e tudo provê. Obrigado meu irmão!

Às minhas **avós, Maria Luiza e Francisca**, sei que as orações delas têm me sustentado. Ao meu avô **Firmino Veras** (*em memória*), por um dia ter me colocado para estudar, eternamente serei grato

Às minhas tias, **Netinha e Cicinha**, por serem as melhores tias do mundo, por sempre acreditarem em mim e celebrarem junto comigo cada conquista ou até mesmo por estarem ao meu lado quando nada acontece, e porque juntas com minha mãe sempre choram o que eu não consigo chorar (rsrsrs), mas sei que é um choro de felicidade.

Aos meus familiares, em especial ao meu tio **Jorge** pelo companheirismo e por sempre ver além do que eu mesmo consigo ver; e meu tio **Nego (Emelson)**, por ser um tio que sempre que possível me ajuda.

Ao irmão **Francisco** por ajudar ao meu irmão e a mim e ser uma benção não somente para nós mas para minha mãe também.

Aos meus primos que me ajudaram muito durante todo esse tempo: **Kayron, Wdson, Lorrane, Sara, Lívia** e **Joás**. Eles são muito especiais para mim.

Aos meus tios **Gesiel** e **Fran**. Se não fosse por eles talvez eu nem estaria aqui concluindo este curso, creio que Deus usou eles para me acolherem nos primeiros meses aqui em São Luís, que Deus os abençoe. À irmã **Marina** que sempre conversava comigo e me fazia, por um minuto, esquecer dos problemas e da rotina cansativa da universidade ouvindo suas histórias.

Aos meus amigos que muito me ajudaram, **Cleomar, Concita, Cleomilson** e **Nágela**. Foi uma família que muito me ajudou e que jamais esquecerei de todo carinho que eles compartilharam e ainda compartilham comigo. Sou grato a Deus pela vida dos quatro.

À minha querida irmã **Maria José** por ser uma grande amiga de longas datas, por sempre orar por mim, por sempre me escutar e torcer para que coisas boas aconteçam em minha vida. Aos meus amigos e irmãos em Cristo **Valdecir, Júnior, Célia, Márcia** (*em memória*) e **Jeniffer** por serem amigos tão especiais para minha vida que Deus me deu.

À minha amiga **Eliene** por sempre me encorajar com palavras de esperança. Mas do que alguém para conversar, ela é uma benção que veio do coração de Deus para minha vida. Fico até sem palavras...

Aos meus grandes amigos **Paulo Henrique**, vulgo **Júnior da Sônia** (rsrsrs), **Sâmara, Cinthya** e **Sônia** por sempre se alegrarem juntamente comigo, vocês são demais.

Aos meus amigos do Ensino Médio: **Fernandinha, Lauriane, João Pedro, Werberth, Andreza, Railane, Railene, Raniele, Rayssa, Luan, Rhuana, Rodrigo, Piercarlo, Francisca, Elem, Karol, Thaynara, Pâmela, João Victor, Mauricio, Juliana** (a “*best*” rsrsrs), **Jefferson, Fernanda Laís** e tantos outros que fizeram parte da minha história nesse período tão bom.

Aos **meus Professores** que eu tive durante toda a minha formação básica, meu muito obrigado. Em especial destaco nome de algumas professoras que acreditaram em mim quando nem eu mesmo acreditava, são elas: **Mariêda, Hiarley, Amanda Janaína e Rosângela**. Meus sinceros agradecimentos a vocês, obrigado. Vocês são uma fonte de inspiração pra mim.

Aos meus grandes amigos da Universidade: **Emília, Pedro, Bianca, Gustavo e Ricky**. O que dizer deles? Foram amigos e irmãos que Deus me deu para conviver durante os últimos quatro anos. Cada um deles tem uma história e por isso aprendi muito com cada um. As risadas que dávamos, os choros de Emília e Bianca nos finais de semestre, as confraternizações que fazíamos entre nós todo final de semestre, no CCET ou na Residência Universitária, a torta de Pedro nessas confraternizações, as horas e horas de estudos na biblioteca do CCET, e tantos outros momentos que vivemos juntos não esquecerei jamais, só tenho mesmo que agradecer-los por me proporcionarem isso. Afirmo com toda certeza, se eu fosse Gideão eles estariam entre uns dos meus trezentos valentes. E que valentia! Só posso agradecer...

À minha grande amiga **Dona Lis** que conheci durante os anos de graduação. Ela foi uma pessoa que me ensinou a não desistir do curso, mesmo com todas suas dificuldades ela não desistiu, se ela não desistiu eu não tenho esse direito também.

À minha amiga **Adriana**, por tudo que me ensinou sobre uma verdadeira amizade, me encorajando e me fazendo acreditar no melhor de Deus para nossas vidas. Nossa amizade é um tesouro que para sempre vou guardar.

Ao meu grande amigo, colega de curso e irmão em Cristo **Leonel**. O nosso índio da Química! Agradeço a Deus pela vida dele.

Aos meus amigos **Alex e Elizonete** pela amizade e força.

Ao meu grande amigo e irmão em Cristo **Daniel Albuquerque**, que sempre me ajudou e me aconselhou, foi amigo que veio realmente enviado por Deus para abençoar minha vida. Queria eu ter palavras para expressar minha gratidão pela vida dele. **Deus foi muito bom comigo!**

Ao meu grande amigo e secretário da coordenação do curso de Química **Igor**. Por sempre ser tão calmo, gentil com todos os graduandos do curso e além disso, resolver os 1001 problemas que enfrentamos no curso. O que seria da nossa vida na universidade sem Igor? Eu mesmo respondo: nada. Até nosso psicólogo ele é (hehehehe)! Que Deus possa abençoar e recompensá-lo por tudo.

Aos **Professores da Universidade Federal do Maranhão**, que contribuíram no meu processo de formação, sou grato pela vida de cada um.

A todos os meus amigos que fazem parte do movimento estudantil **Mover** (movimento este baseado em princípios bíblicos), em especial ao **Judi, Iza, Darlysson, Soraya de Jesus, Natália, Vinícios, Klycia, Andrezza, Lalia, Adriana, Camila, Davi, Daniel, Yuri, Lucas, Natan, Frederico, Karla, Carmem, Vanessa**, meus dois amigos que chamam **Luís** (um de Matemática e o outro de Direito), **Thayslla** e tantos outros que conheci. Que Deus continue abençoando este movimento.

Aos meus colegas de quarto (quarto número 08) da Residência Universitária - UFMA, **Fernando, Américo, Ediancley, Ney, Max, Lázaro, Junior e Marcos** (meu irmão), que durante estes anos me ensinaram a me tornar uma pessoa melhor. Agradeço por Deus me conceder esta oportunidade de conviver com cada um deles.

Aos meus amigos que conheci durante esse tempo todo na Residência Universitária: **Juniele, Kellen, Talita, Larissa Bontempo, Larissa Pereira, Nailza, Fernanda, Ellen, Beatrice, Vanille, Larissa de Geografia, Paulo de Química Industrial, Marcelo, Rafael** (vulgo Rafa), **Jordan, Pedro, Suiara, Josivan, Mayara, Solange, Joyce, Kelly, David, Rose, Dinha, Deuzilene, Anacleta, Hortência, Aninha, Natália, Lucas, Gilsandro, Paulo de Direito, Maria, Kleyton, Ian, Aristóteles, Edson** e tantos outros, muito obrigado.

Aos meus amigos e companheiros do Laboratório de Química de Interface de Materiais (LIM) que ajudaram muito na realização de minha pesquisa: **Suringo, Rayan, Mauro, Letícia, Tyron, Lucas, José, Maurício, Arthur, Marcos Paulo, Pâmela e Chirlene**. À **Liane** que não somente foi amiga e companheira de laboratório, como também foi quase uma co-orientadora, me auxiliando, tirando algumas dúvidas e também me acalmando acerca dos resultados da pesquisa, sempre me dizendo que no fim tudo iria dar certo, agradeço a Deus pela amizade dela.

Aos professores do Laboratório de Química de Interface de Materiais (LIM): professora Dr^a. **Sirlane**, Dr^a **Jaciene** e professor Dr. **Hildo**, por todo apoio durante esse pequeno período que passei no grupo de pesquisa.

Ao meu orientador Prof. Dr. **Cícero Bezerra**, que além de orientador se tornou um grande amigo que para sempre levarei em meu coração, um presente que veio diretamente de Deus. Agradeço muito pela oportunidade de trabalhar com você. Você é um exemplo de professor que deve ser seguido, é por isso que és tão admirado pelos graduandos do curso de Química. Suas contribuições neste trabalho são inestimáveis. Obrigado pela disposição, incentivo e conhecimento. Queria poder expressar em palavras toda minha gratidão. Muito obrigado!

À **Central Analítica de Materiais (CeMAT)** pela realização das análises de Difratometria de Raios-X.

À **Central Analítica de Química do Programa de Pós-Graduação em Química** da UFMA pelas análises de Espectroscopia na Região do Infravermelho realizadas.

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

Enfim, **a todos que me ajudaram** direta e indiretamente para que tudo isso acontecesse. Para aqueles que acreditam que todas as coisas cooperam para o bem daqueles que amam a Deus e acima de tudo não desistem de sonhar, pois “vale a pena sonhar... Quem não sonha não alcança nada. Quem sonha, pode até não chegar onde sonhou, mas sempre chega em algum lugar, muitas vezes além de seus sonhos. O final, é mais que o começo. Conquistar tem sempre um alto preço, mas ele já foi pago com o sangue derramado por mim, e por isso os meus sonhos não têm fim...”

*Ó profundidade da riqueza da sabedoria
e do conhecimento de Deus!*

*Quão insondáveis são os Seus juízos
e inescrutáveis os Seus caminhos!*

*“Quem conheceu a mente do Senhor?
Ou quem foi seu conselheiro?”*

*“Quem primeiro lhe deu,
para que Ele o recompense?”*

Pois dEle, por Ele e para Ele são todas as coisas.

A Ele seja a glória para sempre! Amém.

(Romanos 11:33-36)

RESUMO

Um dos problemas que assola a sociedade é a poluição hídrica, geralmente causada pelas indústrias têxteis que não possuem um método eficiente para remoção do corante, dessa forma liberando seus resíduos nas águas e as poluindo. Logo, sabendo que a água livre de contaminantes é importante para os seres vivos e sabendo que são necessárias medidas para diminuir o impacto causado, o objetivo do estudo foi sintetizar compósitos de argila/quitosana, caracterizá-los e aplicá-los na remoção de corante em meio aquoso. Para isso, os materiais percussores e os compósitos foram caracterizados por Espectroscopia na Região do Infravermelho (IFTR), Difratometria de Raios-X (DRX) e pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}). As caracterizações por IFTR e DRX mostraram que houve interação da quitosana com a argila, sendo que no primeiro verificou-se a conservação de grupos de ambos materiais percussores e pelo segundo revelou que a interação foi somente superficial pois não houveram deslocamentos dos picos verificados nos difratogramas. Os valores obtidos de pH_{pcz} para os compósitos Ar-180/QT e Ar-580/QT foram: 8,5 e 8,4, respectivamente. O estudo do pH foi realizado na faixa de 3 a 11, sendo que o pH 10 foi considerado como pH ótimo, para ambos os materiais, nos testes de adsorção. Os experimentos cinéticos foram conduzidos em pH 10, a 25 °C e com a concentração do AM de 100 mg L⁻¹. Nas condições estudadas, os tempos de equilíbrio para os compósitos Ar-180/QT e Ar-580/QT obtiveram tempos de equilíbrio de 300 e 250 minutos, respectivamente, entretanto foi estabelecido o tempo de 300 minutos como sendo o tempo ótimo para a adsorção. Os resultados experimentais melhor se ajustaram ao modelo cinético de segunda ordem, com valores de $R^2 > 0,95$. As isotermas de adsorção foram obtidas para a faixa de concentração de AM de 5 a 350 mg L⁻¹. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram aplicados na avaliação dos dados experimentais. O modelo que melhor se ajustou foi o de Freundlich, com valores de $R^2 > 0,98$. As capacidades de máxima adsorção observadas foram: 46,04 e 41,38 mg g⁻¹ para os compósitos Ar-180/QT e Ar-580/QT, respectivamente. Verificou-se, que os compósitos preparados foram obtidos de uma síntese eficiente, definida pelas caracterizações assim como a sua aplicação, tendo em vista os ensaios de adsorção trabalhados.

Palavras-chave: Adsorção. Argila. Quitosana. Corante. Poluição de águas.

ABSTRACT

One of the problems that plagues society is water pollution, usually caused by textile industries that do not have an efficient method for dye removal, thereby releasing their waste into the water and polluting it. Knowing that contaminant-free water is important for living beings and knowing that measures are needed to reduce the impact, the aim of the study was to synthesize clay/chitosan composites, characterize them and apply them to dye removal in aqueous media. For this, the percussive materials and composites were characterized by Infrared Spectroscopy (IFTR), X-Ray Diffraction (XRD) and pH at zero charge point (pH_{zpc}). The characterization by IFTR and XRD showed that there was interaction of chitosan with the clay, and in the first it was verified the conservation of groups of both percussive materials and the second revealed that the interaction was only superficial because there were no changes in the clay structure. The pH_{zpc} values obtained for the Ar-180/QT and Ar-580/QT composites were: 8,5 and 8,4, respectively. The pH study was carried out in the range of 3 to 11, and pH 10 was considered as the optimum pH for both materials in the adsorption tests. The kinetic experiments were conducted at pH 10, at 25 ° C and with the concentration of AM of 100 mg L⁻¹. Under the conditions studied, equilibrium times for the Ar-180/QT and Ar-580/QT composites obtained equilibrium times of 300 and 250 minutes, respectively. The experimental results best fit the second order kinetic model, with values $R^2 > 0,95$. Adsorption isotherms were obtained for the AM concentration range from 5 to 350 mg L⁻¹. Langmuir and Freundlich models were applied to evaluate experimental data. The best-fit model was Freundlich's, with values $R^2 > 0,98$. The maximum adsorption capacities observed were: 46,04 and 41,38 mg g⁻¹ for the Ar-180/QT and Ar-580/QT composites, respectively. It was verified that the prepared composites were obtained from an efficient synthesis, defined by the characterizations as well as their application, considering the adsorption tests.

Keywords: Adsorption. Clay. Chitosan. Dye. Water pollution.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Estrutura química do corante AM | 20 |
| Figura 2 - Estrutura cristalina de uma argila esmectita | 23 |
| Figura 3 - Desacetilação da quitina a QT | 24 |
| Figura 4 - Formas possíveis de isotermas de adsorção..... | 26 |
| Figura 5 - Espectros de absorção da QT (a), Ar-180 (b) e do compósito Ar-180/QT (c) na região do infravermelho..... | 33 |
| Figura 6 - Espectros de absorção da QT (a), Ar-580 (b) e do compósito Ar-580/QT (c) na região do infravermelho..... | 34 |
| Figura 7 - Difratogramas de Raios-X da QT (a), Ar-180 (b) e do compósito Ar-180/QT (c) | 36 |
| Figura 8 - Difratogramas de Raios-X da QT (a), Ar-580 (b) e do compósito Ar-580/QT (c) | 37 |
| Figura 9 - Modelo de interação Argila/QT | 37 |
| Figura 10 - Determinação do pH no ponto de carga zero para Ar-180 (a) e para o compósito Ar-180/QT (b) | 38 |
| Figura 11 - Determinação do pH no ponto de carga zero para Ar-580 (a) e para o compósito Ar-580/QT (b) | 39 |
| Figura 12 - Espectros de UV-Vis da solução do corante AM em diferentes pH's | 40 |
| Figura 13 - Curvas analíticas para soluções de corante AM em diversos pH's..... | 41 |
| Figura 14 - Quantidade de corante AM adsorvida em função do pH..... | 42 |
| Figura 15 - Quantidade de corante AM adsorvida em função do pH para os materiais precursores..... | 43 |
| Figura 16 - Cinética de adsorção do corante AM pelos compósitos Ar-180/QT (a) e Ar-580/QT (b), experimental e ajustado aos modelos não lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem..... | 44 |
| Figura 17 Modelo linear da isoterma de Langmuir a 25 °C para o compósito Ar-180/QT | 46 |
| Figura 18 - Modelo linear da isoterma de Langmuir a 25 °C para o compósito Ar-580/QT .. | 46 |
| Figura 19 - Modelo linear da isoterma de Freundlich a 25 °C para o compósito Ar-180/QT | 47 |
| Figura 20 - Modelo linear da isoterma de Freundlich a 25 °C para o compósito Ar-580/QT | 47 |
| Figura 21 - Comparação dos modelos não linearizados da adsorção do corante AM pelos compósitos Ar-180/QT (a) e Ar580/QT (b) | 48 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Composição química das argilas (AR-180 E AR-580). | 32 |
| Tabela 2 - Atribuições das bandas de absorção obtidas através da análise de infravermelho na QT, Ar-180 e Ar-180/QT..... | 35 |
| Tabela 3 - Atribuições das bandas de absorção obtidas através da análise de infravermelho na QT, Ar-580 e Ar-580/QT..... | 35 |
| Tabela 4 - Equações das retas para o AM, valor da absortividade e coeficientes de correlação | 41 |
| Tabela 5 . Parâmetros cinéticos para adsorção de corante AM em função do tempo | 45 |
| Tabela 6 - Parâmetros dos modelos das isotermas | 48 |

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Ar-180 – Tonsil[®] Supreme 180 FF

Ar-180/QT – Compósito preparado com Tonsil[®] Supreme 180 FF e Quitosana

Ar-580 – Tonsil[®] Terrana 580 FF

Ar-580/QT – Compósito preparado com Tonsil[®] Terrana 580 FF e Quitosana

AM – Azul de Metileno

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química do Oxigênio

DRX – Difractometria de Raios-X

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier

pH – Potencial Hidrogeniônico

pH_{pcz} – pH no ponto de carga zero

QT – Quitosana

UV-Vis – Ultravioleta-Visível

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 19 |
| 2 | OBJETIVOS | 21 |
| 2.1 | Geral..... | 21 |
| 2.2 | Específicos | 21 |
| 3 | REFERENCIAL TEÓRICO | 22 |
| 3.1 | Contaminação por corante | 22 |
| 3.2 | Argilas..... | 23 |
| 3.3 | Quitosana | 24 |
| 3.4 | Adsorção | 24 |
| 4 | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 27 |
| 4.1 | Material inicial..... | 27 |
| 4.2 | Reagentes e soluções | 27 |
| 4.3 | Local da pesquisa..... | 27 |
| 4.4 | Síntese dos compósitos baseados na modificação de argilas do tipo esmectita (Ar-180 e Ar-580) com quitosana (QT) | 27 |
| 4.5 | Métodos de caracterização e equipamentos utilizados | 28 |
| 4.5.1 | Difratometria de Raios-X | 28 |
| 4.5.2 | Espectroscopia de infravermelho | 28 |
| 4.5.3 | Determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}) | 29 |
| 4.6 | Avaliação da capacidade de adsorção dos compósitos para a remoção de corante ... | 29 |
| 4.7 | Estudo do pH inicial de adsorção | 29 |
| 4.8 | Cinética de adsorção | 30 |
| 4.9 | Isotermas de adsorção | 31 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 32 |
| 5.1 | Caracterização dos materiais | 32 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 5.1.1 | Composição química das argilas | 32 |
| 5.1.2 | Espectroscopia na região do infravermelho..... | 32 |
| 5.1.3 | Difratometria de Raios-X | 36 |
| 5.1.4 | Determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}) | 37 |
| 5.2 | Estudos da adsorção do contaminante AM utilizando os compósitos preparados..... | 40 |
| 5.2.1 | Estudo do pH inicial de adsorção | 41 |
| 5.2.2 | Estudo cinético de adsorção | 44 |
| 5.2.3 | Isotermas de adsorção..... | 45 |
| 6 | CONCLUSÃO | 49 |
| | REFERÊNCIAS | 50 |
| | APÊNDICE | 57 |

1 INTRODUÇÃO

Um dos problemas que vem gerando grande preocupação à sociedade é a poluição das águas proveniente das indústrias têxteis, que por não terem um método eficiente no tratamento dos resíduos gerados, acabam por contribuir para o aumento da poluição ambiental. Estima-se que cerca de 90% de todo corante presente nos resíduos (efluentes) das indústrias de tecidos é lançado em rios, e assim entende-se a causa de toda a preocupação gerada em torno dessa situação, que é devido à extrema importância que há na água livre de contaminantes para todos os organismos vivos (SOUZA; ANTUNES; CONCEIÇÃO, 2013; ALFREDO *et al.*, 2015; KAUSAR *et al.*, 2019).

Entre os corantes mais utilizados se encontra o Azul de Metileno (AM), um corante catiônico que em meio aquoso acaba se dissociando em ânions cloretos e cátions azul de metileno (KAUSAR *et al.*, 2019, como representado na figura 1. Este corante, quando exposto sem controle, pode provocar efeitos prejudiciais à saúde humana, dentre eles se encontram o aumento dos batimentos cardíacos, dor de cabeça intensa, náuseas, vômitos, diarreia, sudorese profunda e convulsões (GHOSH; BHATTACHARYYA, 2002; SENTHILKUMAAR *et al.*, 2005). E além de ser prejudicial à saúde humana, o AM é capaz de causar desequilíbrio em ecossistemas aquáticos, pois ele faz com que haja o aumento da Demanda Bioquímica e Química do Oxigênio (DBO e DQO, respectivamente), diminuindo assim, a quantidade de oxigênio disponível na água (SHEN *et al.*, 2011). Desse modo, percebe-se que há uma necessidade de remediar a situação apresentada.

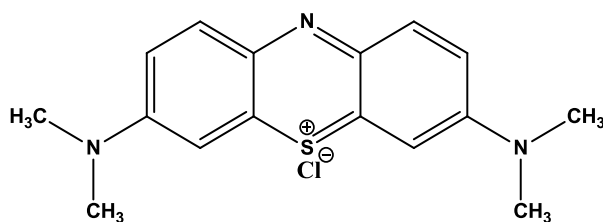
Existem vários métodos para amenizar e/ou remover os corantes que são encontrados em águas, estes são descritos na literatura, tais como degradação fotoquímica, coagulação, oxidação química, floculação, osmose reversa, métodos eletroquímicos e etc (AZIZIAN; HAERIFAR; BASHIRI, 2009; KAUSAR *et al.*, 2019), entretanto, esses métodos ou são de alto custo ou possuem uma taxa de remoção de corante baixa em larga escala. No entanto, um método eficiente e de baixo custo é a adsorção. Este método se baseia na transferência de massa contaminante de um fluido para a superfície de um determinado material (NASCIMENTO, 2014), que pode ser obtido a partir da natureza ou então sintetizado em laboratório (tentando conservar características adsorptivas de dois ou mais materiais percussores).

Na literatura são encontrados estudos onde foram utilizados materiais adsorptivos dos quais se encontram as argilas (ERRAIS *et al.*, 2011; CHAGAS *et al.*, 2014; ELMOUBARKI *et al.*, 2015; CASTRO; FRANCO; CIDADE, 2018; OMER *et al.*, 2018; KAUSAR *et al.*, 2019). As argilas apresentam uma química riquíssima e, além disso, podem ser modificadas facilmente

(LOPES *et al.*, 2010; LOPES *et al.*, 2011). Um dos modificadores que vem sendo estudado nos processos de adsorção é a Quitosana (QT) (AUTA; HAMEED, 2014; HABIBA *et al.*, 2018; KAUSAR *et al.*, 2019), um biopolímero obtido a partir da quitina, o segundo polissacarídeo em maior abundância na natureza que ao passar pelo processo de desacetilação acaba se convertendo neste biopolímero de interesse (SILVA; SANTOS; FERREIRA, 2006; SANTOS; CIRILO; NUNES; 2011).

Neste trabalho serão usados como materiais percussores dois tipos de argilas. Assim, este estudo visa sintetizar compósitos de argilas/QT, caracterizá-los e avaliá-los em relação à capacidade de adsorção na remoção do corante AM, bem como verificar o melhor modelo que descreve a cinética e a isoterma de adsorção e, além disso, analisar qual dos compósitos sintetizados se apresenta como melhor material adsorvente.

Figura 1 - Estrutura química do corante AM



Fonte: Alfredo et al. (2015)

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Estudar a influência da Quitosana na interação com argilas, caracterizando os materiais obtidos tanto do ponto de vista da composição, quanto como adsorventes (perfil e capacidades adsorventes).

2.2 Específicos

- Desenvolver uma rota de síntese para obtenção dos compósitos argilas/Quitosana;
- Caracterizar os materiais percursoros por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), Difratomia de Raios-X (DRX) e pH no ponto de carga zero (pH_{pcz});
- Caracterizar os compósitos preparados por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), Difratomia de Raios-X (DRX) e pH no ponto de carga zero (pH_{pcz});
- Realizar ensaios de adsorção (influência do pH, cinéticos, isoterma) do corante AM pelos compósitos preparados.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Contaminação por corante

Nos últimos anos é observável o crescimento da humanidade, sociedade, tecnologia, entretanto Gupta e Suhas (2009) afirmam em seu estudo que o que estamos pagando ou pagaremos no futuro custará muito alto, além disso, eles citam que uma das consequências desse crescimento é poluição ambiental. Corroboram da mesma ideia Kausar *et al.* (2018) mostrando em seu trabalho que as atividades antrópicas, por exemplo, contaminam a água e assim causando sérios problemas ambientais.

Entre uma das classes de contaminantes ambientais mais conhecidos se encontram os corantes. De acordo com Kausar *et al.* (2018), os corantes são compostos orgânicos coloridos com grupos funcionais, como por exemplo o grupo cromóforo (NR₂, NHR, NH₂, COOH e OH), a exemplo temos estrutura química do corante AM anteriormente mostrada na figura 1. Os corantes acabam sendo subestimados devido à sua concentração, pois são encontrados em ambientes aquáticos com concentrações muito baixas, no entanto são inúmeras atividades onde são utilizados e em praticamente todo o mundo (TKACZYK; MITROWSKA; POSYNIAK, 2020).

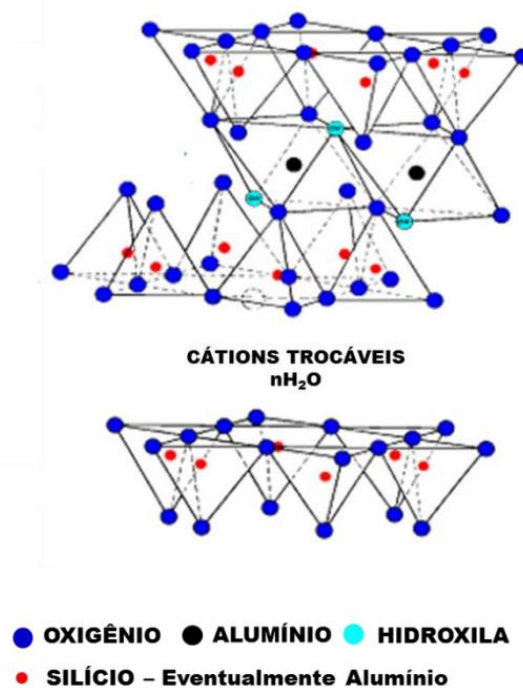
As indústrias têxteis são responsáveis por cerca de 54% da presença de efluente com corante no meio ambiente (CHOWDHURY *et al.*, 2020). O descarte de corante no meio ambiente acarreta sérios problemas ao ecossistema e ainda apresentando influência negativa na saúde humana (SANTOSO *et al.*, 2020).

O corante AM é um dos corantes mais usados e também estudados, em decorrência de seus aspectos positivos e negativos, tendo assim uma vasta aplicação. Ele vem sendo utilizado no tratamento de infecções clínicas humanas (CECATTO *et al.*, 2020), em estudos sobre os mecanismos neurometabólicos para o aumento da memória e neuroproteção (ROJAS; BRUCHEY; GONZALEZ-LIMA, 2012), doenças neurodegenerativas e cânceres (YANG *et al.*, 2017). Entretanto, existem alguns problemas encontrados na literatura associados a este corante que são prejudiciais à saúde humana, como náuseas, pressão alta, vômito, diarreia etc. (MASHKOOR; NASAR, 2020). Assim como os demais corantes, o AM não é facilmente removido da água pelo processo de oxidação biológica (SARMA; GUPTA; BHATTACHARYYA, 2019).

3.2 Argilas

Segundo Ngulube *et al.* (2017), as argilas são aluminossilicatos hidratados definidos como aqueles minerais que compõem a fração colóide de solos, sedimentos, rochas e água. As argilas possuem estruturas organizadas em camadas. Existem alguns tipos de argilas e entre elas estão as argilas do grupo esmectita, que são constituídos por duas folhas de silicatos tetraédricos, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas (CÂMARA, 2015). As argilas esmectita podem ser nomeadas de modo bem simples, porque leva em consideração a razão entre as folhas tetraédricas e as folhas octaédricas. Logo, uma argila com camada 1:1 tem uma folha tetraédrica e outra octaédrica, já a de razão 2:1 apresenta duas folhas tetraédricas e apenas uma octaédrica (CAVALCANTI *et al.*, 2010). A figura a seguir ilustra a estrutura cristalina de uma argila esmectita.

Figura 2 - Estrutura cristalina de uma argila esmectita



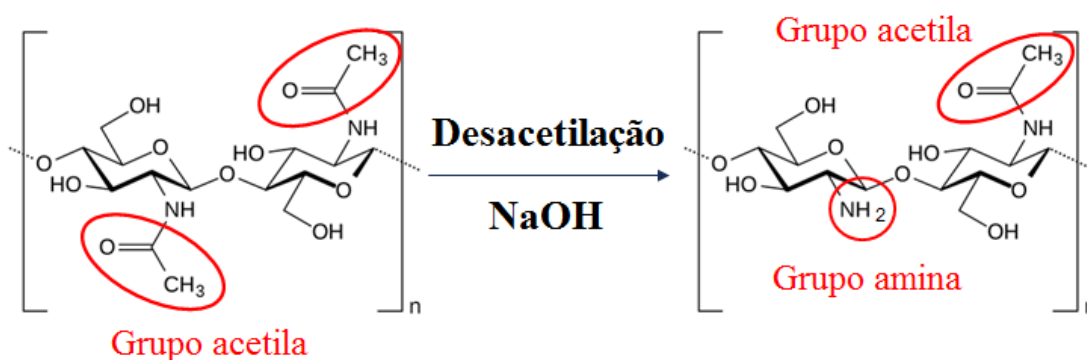
Fonte: Câmara (2015).

É importante destacar que as argilas se enquadram na classificação de recursos naturais que não são renováveis. Mesmo tendo um grande potencial geológico em todo o mundo ela é de quantidade finita e que além disso, caso aconteça exploração desse recurso sem limite pode trazer danos ambientais desastrosos (HOLANDA; SILVA, 2011; SÁ *et al.*, 2017).

3.3 Quitosana

A QT é obtida a partir da desacetilação da quitina, segundo polímero em maior abundância na natureza e é encontrado facilmente no exoesqueleto de camarão, por exemplo. Esse processo de desacetilação consiste na remoção dos grupos acetila ($-\text{COCH}_3$), deixando assim os grupos amina ($-\text{NH}_2$) livres nos polissacarídeos. Entretanto, vale ressaltar que essa remoção dos grupos não é completa, e sim parcial, deste modo, é necessário determinar o grau de desacetilação, entre outras palavras é a fronteira entre a quitina e a QT. A QT só será considerada caso o grau de desacetilação da quitina seja maior que 60%, ou permanecerá identificada como quitina (ZOUAOUI *et al.*, 2020). A figura na sequência apresenta de maneira simples a desacetilação da quitina para obtenção de QT.

Figura 3 - Desacetilação da quitina a QT



Fonte: Adaptado de Zouaoui *et al.* (2020).

A aplicação da QT vem sendo estudada em várias áreas, como na saúde, entrega de fármacos, agroindústria, biotecnologia, cosméticos agentes antimicrobianos, engenharia de tecidos, purificação de águas residuais e entre muitas outras aplicações (FAKHRI *et al.*, 2020; PRADO-AUDELO *et al.*, 2020; CHAUDHARY *et al.*, 2020; BAKSHI *et al.*, 2020).

3.4 Adsorção

A adsorção é “uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluídos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desse fluídos” de acordo com Nascimento (2014). Portanto, é um processo que ocorre na interface do material em contato

com o contaminante. A espécie que se acumula na interface do material é identificada como adsorvato e a superfície sólida na qual se acumula o adsorvato é chamada de adsorvente.

Segundo Al-Ghouti e Daana (2020) o processo de adsorção é dependente de alguns fatores e entre eles pode citar as propriedades do adsorvente e adsorvato, área superficial, pH, temperatura e equilíbrio de adsorção são alguns desses fatores.

As isotermas de adsorção possibilitam a determinação da quantidade máxima de contaminante que foi adsorvida no equilíbrio (q_e) pelos materiais estudados neste trabalho (SILVA *et al.*, 2018), conforme a equação 1.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

onde q_e (mg/g) é a quantidade de contaminante adsorvida no equilíbrio, C_i (mg/L) é a concentração inicial das soluções, C_e (mg/L) é a concentração final da solução no equilíbrio, V (L) é o volume de solução usado e m (g) é a quantidade de adsorvente utilizada em cada ensaio.

Muitos modelos teóricos já foram propostos para fazer o ajuste dos dados obtidos experimentalmente para a adsorção para que assim seja possível compreender o comportamento da adsorção, dentre os quais podemos citar os modelos de Langmuir e Freundlich.

O modelo de Langmuir tem como pressuposto que no processo de adsorção o adsorvente possui um número definido de sítios, sendo que a energia desses sítios é equivalente e desse modo às moléculas não fazem interações umas com as outras e a adsorção ocorre em uma monocamada (NASCIMENTO, 2014). A equação de Langmuir pode ser representada pela seguinte forma linearizada, equação 2.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} C_e + \frac{1}{q_{m\acute{a}x} \cdot K} \quad (2)$$

onde C_e (mg/L) é a concentração final da solução no equilíbrio, q_e (mg/g) é a quantidade de contaminante adsorvida no equilíbrio, $q_{m\acute{a}x}$ (mg/g) é a capacidade máxima de adsorção que pode ser adsorvida sobre a superfície do material, K (L/mg) é a constante de interação adsorvato/adsorvente.

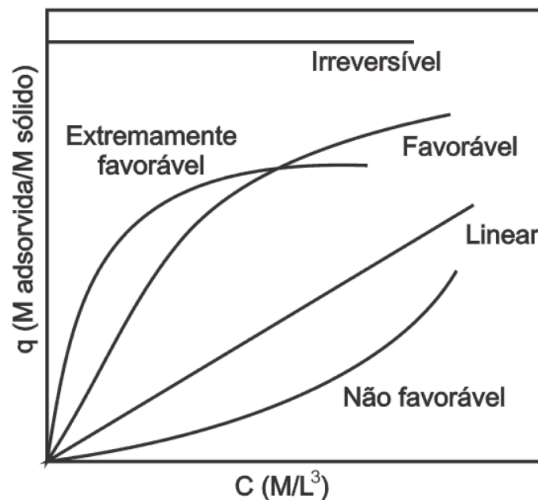
Já o modelo de Freundlich prediz que a energia dos sítios ativos não é igual, e a adsorção acaba ocorrendo por multicamada. A equação para essa isoterma é expressa na forma linearizada, equação 3.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3)$$

onde q_e (mg/g) é a quantidade de contaminante adsorvida no equilíbrio, K_F ($mg^{1-1/n} \cdot L^{1/n} \cdot g^{-1}$) é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich, n é a constante indicativa da intensidade de adsorção e C_e (mg/L) é a concentração final da solução no equilíbrio (TRACTZ *et al.*, 2018).

Além de determinar a quantidade máxima adsorvida pelo adsorvente é possível ainda com a construção das isotermas e verificar variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a concentração da fase líquida, em uma determinada temperatura. A seguir são apresentadas na figura as possíveis formas da isotermas de adsorção e com isso verificar de que tipo são.

Figura 4 - Formas possíveis de isotermas de adsorção



Fonte: Rodrigues Filho (2012).

De acordo com Nascimento (2014) a isoterma linear nos revela que a quantidade de massa do adsorvato acumulada por unidade de massa do adsorvente é proporcional a concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, enquanto que a isoterma favorável e extremamente favorável nos apresenta que a massa do adsorvato retirada por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato; a isoterma não favorável e irreversível nos mostram que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independente da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e que a massa do adsorvente é baixa mesmo para uma alta concentração de equilíbrio.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Material inicial

Os materiais desenvolvidos no presente estudo foram sintetizados a partir de preparações envolvendo duas argilas do tipo esmectita da linha Tonsil[®] Supreme 180 FF (Ar-180) e Tonsil[®] Terrana 580 FF (Ar-580), ambas comercializadas e identificadas pelo Sud Chemie Group.

O modificador utilizado na preparação dos híbridos foi a Quitosana (QT), comercializada pela Sigma-Aldrich, de peso molecular médio e pureza analítica.

4.2 Reagentes e soluções

Os reagentes empregados neste estudo foram: corante AM (ISO FAR), Cloreto de Potássio, KCl (ISO FAR), Brometo de Potássio, KBr (ISO FAR), Ácido Clorídrico, HCl (QUIMEX), Ácido Acético (ISO FAR), Hidróxido de Sódio, NaOH (QUIMEX), todos com pureza analítica. Água destilada foi usada para preparar as soluções.

4.3 Local da pesquisa

Todas as etapas do estudo foram realizadas em laboratórios da Universidade Federal do Maranhão. As sínteses foram desenvolvidas no Laboratório de Interfaces e Materiais (LIM – UFMA), bem como medidas de espectroscopia de ultravioleta e visível; as medidas de espectroscopia de infravermelho foram realizadas na Central Analítica de Química (PPGQuim – UFMA) e os difratogramas de Raios-X foram obtidos na Central Analítica de Materiais (CeMAT – UFMA).

4.4 Síntese dos compósitos baseados na modificação de argilas do tipo esmectita (Ar-180 e Ar-580) com quitosana (QT)

O compósito foi preparado seguindo a metodologia proposta por Messa *et al.* (2016), tendo algumas modificações no decorrer do processo. Inicialmente foi preparada uma solução de QT (2% m/v) em 100 mL de ácido acético (5% v/v). Para isso a QT foi solubilizada na solução de ácido acético, permanecendo em agitação por 24 horas. Após esse período em

agitação, adicionou-se ao sistema 7 g de Ar-180, e o mesmo permaneceu sob agitação por mais 24 horas.

Logo após, o material resultante foi gotejado sobre uma solução de NaOH 8% (m/v), produzindo microesferas do compósito Ar-180/QT. Posteriormente as microesferas foram, filtradas, lavadas com água destilada até pH próximo da neutralidade e levadas à estufa por 24h a 50 °C. Por fim, as amostras secas foram armazenadas em local adequado, à temperatura ambiente, e identificadas como Ar-180/QT.

De modo análogo, fez a síntese do compósito com Ar-580 e QT, produzindo microesferas, sendo que após a preparação foram identificadas como Ar-580/QT.

4.5 Métodos de caracterização e equipamentos utilizados

Os materiais precursores e os compósitos produzidos foram analisados por técnicas de caracterizações físico-químicas, que permitem uma avaliação das propriedades estruturais e funcionais.

Ao analisar os materiais por Difractometria de Raios-X (DRX) é possível obter informações acerca dos materiais antes e após a síntese em relação à distância basal e às reflexões do plano cristalino. Já a análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dá informações a respeito dos grupos funcionais presentes nos materiais e as possíveis interações entre a fase orgânica e inorgânica.

4.5.1 Difractometria de Raios-X

Os difratogramas de Raios-X foram obtidos pelo método de varredura, que consiste na incidência de Raios-X sobre uma amostra compactada, sob a forma de pó. O equipamento utilizado foi um difratômetro da marca Bruker (modelo D8-ADVANCE), com radiação (λ) gerada por um ânodo de Cu ($K\alpha$) de 0,015405 nm, operando com 30 mA de corrente e 40 kV de tensão. As análises foram realizadas no intervalo de 3 a 75° (2θ).

4.5.2 Espectroscopia de infravermelho

Na caracterização por Espectroscopia de Infravermelho, utilizou-se o aparelho de marca Shimadzu (modelo IR-Prestige-20). Empregou-se a técnica de pastilha, que consiste em misturar uma pequena quantidade da amostra em aproximadamente 100 mg de KBr, previamente seco e pulverizado, a mistura é então prensada até a obtenção de um disco

(pastilha), em seguida a pastilha é levada ao espectrômetro. Os espectros foram então obtidos no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

4.5.3 Determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{pcz})

Para determinação do pH_{pcz} dos materiais foi utilizado o método descrito por Silva *et al.* (2010), que consistiu em medidas diretas do pH em soluções padrão (HCl 0,1 mol.L⁻¹/KCl 0,1 mol.L⁻¹ e NaOH 0,1 mol.L⁻¹/KCl 0,1 mol.L⁻¹, sendo que a força iônica é constante e igual a 1 mol.L⁻¹), antes e após o contato com os materiais.

Foram colocados 100 mg do material em 12 erlenmeyers diferentes, e foram adicionados em cada um deles uma alíquota de 25 mL de soluções com pH variando de 1 a 12. Em seguida, os sistemas ficaram em agitação por 24 horas. Após este tempo, as soluções foram filtradas, e por fim o pH final foi medido, para que assim fosse construído o gráfico que mostra a variação do pH ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$) em função do $\text{pH}_{\text{inicial}}$ e a partir do gráfico pudesse ser estimado o pH_{pcz} de cada material.

4.6 Avaliação da capacidade de adsorção dos compósitos para a remoção de corante

A capacidade de adsorção dos compósitos preparados foi estudada para a remoção de corante através da avaliação do efeito do pH inicial da solução, da investigação do comportamento cinético e das isotermas de adsorção. Neste estudo, foi utilizado como contaminante o corante AM. Foram construídas as curvas de calibração a partir de valores medidos de absorvância referente a diferentes concentrações conhecidas de soluções de Azul de metileno e pH no intervalo de 3 a 11, apresentando assim comportamento linear da absorvância na faixa de concentração e pH usadas, de acordo com a lei de Lambert-Beer. As concentrações do corante foram determinadas em um espectrofotômetro KASUAKI (modelo IL-592S-BI) em $\lambda = 665 \text{ nm}$.

4.7 Estudo do pH inicial de adsorção

O estudo do pH inicial de adsorção foi realizado na faixa de pH 3,0 a 11,0. A concentração inicial do corante era de 100 mg.L⁻¹, em meio iônico 0,1 mg.L⁻¹ de KCl. Foram utilizadas soluções de HCl e NaOH para ajustar os pH's (GÓES, 2013). Em diferentes erlenmeyers foram adicionadas alíquotas de 25 mL de solução de corante azul de metileno em

50 mg do adsorvente (Ar-180/QT e Ar-580/QT) em temperatura ambiente e agitação constante (100 rpm) por 24 horas. Após esse tempo, as amostras das soluções foram submetidas à leitura no espectrofotômetro na região do Uv-Vis e a medição do pH final, sendo que foi utilizada a curva de calibração do corante azul de metileno para o comprimento de onda de 665 nm correspondente ao pH final.

A eficiência de remoção (%) e a quantidade de corante adsorvido (q_t , mg.g^{-1}) no momento $t = 24h$ foram calculadas por meio das equações 4 e 5 (TOALDO, 2015), respectivamente.

$$\% \text{ Remoção} = \frac{(C_i - C_f) \times 100}{C_i} \quad (4)$$

$$q = \frac{(C_i - C_f) \times V}{m} \quad (5)$$

onde, C_i e C_f são as concentrações inicial e final, após o período de 24 horas, da solução de corante (mg.L^{-1}), respectivamente, V o volume da solução de corante (L), m a massa de adsorvente (g) e q representa a capacidade de adsorção do material (mg.g^{-1}) após 24 horas.

4.8 Cinética de adsorção

Os experimentos para o estudo cinético de adsorção foram realizados no pH mais adequado de remoção, sendo conduzidos usando-se uma massa fixa dos adsorventes. Colocou-se uma alíquota de 25 mL de solução do contaminante (corante AM), com concentração inicial de 100 mg.L^{-1} , em contato com 50 mg dos materiais adsorventes, condicionados em erlenmeyers e mantidos sob agitação constante (100 rpm). A concentração final da solução foi avaliada em diferentes intervalos de tempo, e determinada através da curva de calibração utilizando os dados de absorbância provenientes das análises de espectrofotometria de UV-Vis. Desse modo, as quantidades de AM adsorvidas foram calculadas a partir da seguinte equação 6:

$$q_t = \frac{(C_i - C_t) \times V}{m} \quad (6)$$

onde q_t (mg/g) é a quantidade de contaminante adsorvida no tempo t , C_i (mg/L) é a concentração inicial das soluções no tempo zero, C_t (mg/L) é a concentração da solução no tempo t , V (L) é o volume de solução usado e m (g) é a quantidade de adsorvente utilizada em cada ensaio.

Os resultados obtidos foram então adequados as equações linearizadas dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, equações 4 e 5 (NASCIMENTO *et al.*, 2014), respectivamente.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (7)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

4.9 Isotermas de adsorção

O estudo das quantidades adsorvidas a partir da isoterma foi realizado de igual modo ao estudo cinético, portanto, utilizou-se uma massa de adsorvente de 50 mg, volume fixo de solução de corante de 25 mL, o pH inicial da solução foi ajustado para pH 10, variando-se as concentrações iniciais destas soluções em cada ensaio realizado, numa faixa de 5 a 350 mg.L⁻¹. Os ensaios das isotermas foram realizados numa mesa agitadora com velocidade de 100 rpm, em temperatura controlada de 25 °C, durante o tempo de contato verificado no estudo cinético. O ajuste dos dados obtidos experimentalmente para a adsorção de corante AM pelos compósitos foi realizado utilizando os modelos teóricos de Langmuir (NASCIMENTO, 2014) e Freundlich (TRACTZ *et al.*, 2018).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos materiais

5.1.1 Composição química das argilas

Pode-se observar na tabela 1 que o SiO₂ (Dióxido de Silício), nas argilas analisadas, apresenta-se como o mais abundante em relação a todos os outros constituintes, sendo que na Ar-180 apresentou-se em maior quantidade. O Alumínio pode ser destacado como o segundo elemento mais abundante nas amostras analisadas, tendo uma quantidade maior expressa na Ar-580. Além disso, faz-se necessário destacar que a Ar-180 possui acidez livre, logo, entende-se que essa argila passou por um processo de ativação ácida e, de acordo com a literatura, esse processo aumenta a acidez dos argilominerais (PATRICIO; HOTZA; JÚNIOR, 2014), o que se verifica na tabela 1.

Tabela 1 - Composição química das argilas (Ar-180 e Ar-580).

| Amostras | Concentração (%) | |
|--------------------------------|------------------|-------------|
| | Ar-180 | Ar-580 |
| SiO ₂ | 77,0 – 87,0 | 42,0 – 60,0 |
| Al ₂ O ₃ | 2,0 – 8,0 | 16,0 – 20,0 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,0 – 3,0 | 6,0 – 10,0 |
| MgO | 0,3 – 0,9 | 1,0 – 8,0 |
| CaO | 0,2 – 0,8 | 1,0 – 8,0 |
| TiO ₂ | 0,7 – 1,3 | 0,4 – 3,0 |
| K ₂ O | 0,1 – 0,3 | 0,3 – 3,0 |
| Na ₂ O | 0,1 – 0,3 | 0,3 – 3,0 |
| Perda ao fogo a 950 °C | 5,0 – 12,0 | 6,0 – 12,0 |
| Acidez Livre | Máx. 1,0 | Isenta |

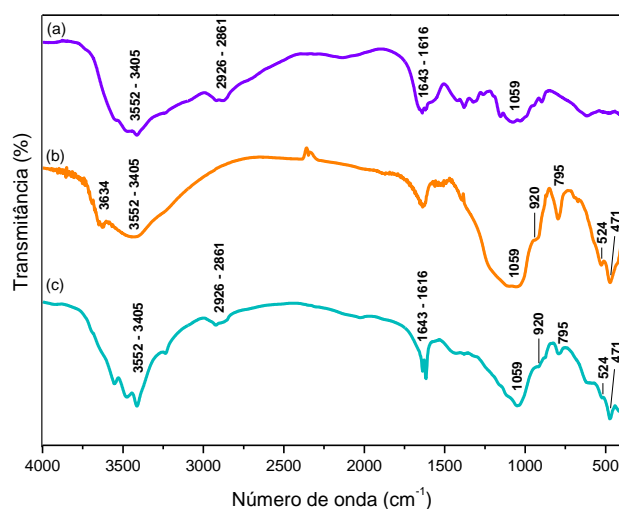
Fonte: Sud Chemie Group.

5.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho

A caracterização por espectroscopia na região do infravermelho revela os grupos funcionais que estão presentes no material de estudo através das vibrações de ligações

existentes nas moléculas (GÓES, 2013), e, além disso, informa se a síntese do material híbrido foi efetiva ou não. As figuras 5 e 6 apresentam o conjunto de espectros vibracionais na região do infravermelho para a QT, um precursor e o correspondente híbrido obtido. Notadamente: QT, Ar-180, e Ar-180/QT; QT, Ar-580 e Ar-580/QT, respectivamente.

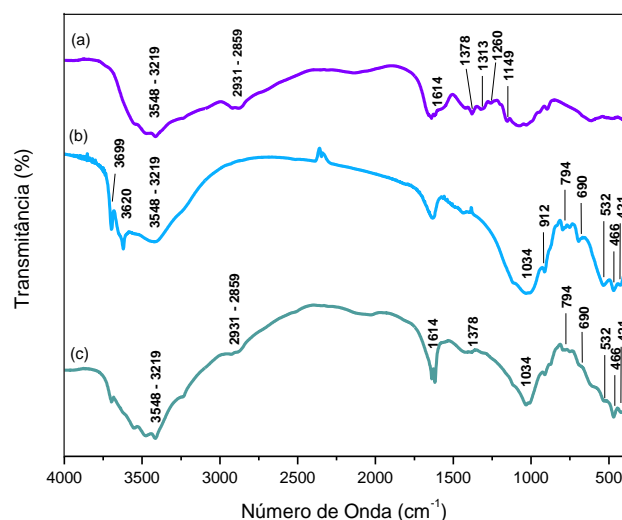
Figura 5 - Espectros de absorção da QT (a), Ar-180 (b) e do compósito Ar-180/QT (c) na região do infravermelho



Fonte: o autor, 2020.

Verifica-se que, de acordo com a figura 2, a QT e a Ar-180 diferenciam-se em muitos processos vibracionais, sendo estes os responsáveis pela verificação do sucesso da síntese, como os correspondentes aos números de onda: 3634 cm^{-1} que indica vibrações de estiramento dos grupos hidroxila estruturais da argila esmectita (MARIANI; VILLALBA; ANAISSI, 2013; JOVIĆ-JOVIČIĆ *et al.*, 2016), $2926 - 2861\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento do grupo $-\text{CH}$, às vibrações de deformação dos grupos metila e metileno e às vibrações de estiramento $-\text{N-H}$ (TOPCU *et al.*, 2018), $1643 - 1616\text{ cm}^{-1}$ que compreendem a modos de alongamento de carbonila de amidas secundárias CONH-R (CHEIKH *et al.*, 2019), 920 cm^{-1} indicando vibração de dobramento de Al-Al-OH (CACCIOTTI *et al.*, 2019), 795 cm^{-1} é referente às vibrações da Si-O-Si (JOVIĆ-JOVIČIĆ *et al.*, 2016), 524 e 471 cm^{-1} estão relacionadas com o estiramento Si-O-Al e Si-O-Fe (COGO, 2011).

Figura 6 - Espectros de absorção da QT (a), Ar-580 (b) e do compósito Ar-580/QT (c) na região do infravermelho



Fonte: o autor, 2020.

De maneira semelhante, o espectro de infravermelho da QT e da Ar-580 se diferenciam pelas bandas referentes às vibrações em: 3699 cm^{-1} atribuída às vibrações de estiramento Al-OH-Al (COGO, 2011), 3620 cm^{-1} às hidroxilas da superfície interna ligada a Al^{3+} (COGO, 2011; BALDUINO, 2016), $2931 - 2859\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento do grupo -CH, às vibrações de deformação dos grupos metila e metileno e às vibrações de estiramento -N-H (TOPCU *et al.*, 2018), 1614 cm^{-1} ao alongamento de carbonila de amidas secundárias CONH-R (CHEIKH *et al.*, 2019), 1378 , 1313 , 1260 e 1149 cm^{-1} a deformação axial de -C-N de grupo secundário, primário, terciário e estrutura sacarídea (SOUZA, 2017), 912 cm^{-1} vibração de dobramento de Al-Al-OH (CACCIOTTI *et al.*, 2019), 794 cm^{-1} as vibrações Si-O-Si (JOVIĆ-JOVIČIĆ *et al.*, 2016), 690 cm^{-1} deformação angular Si-O (BALDUINO, 2016), 532 , 466 e 421 cm^{-1} a deformação acoplada de Al-O-Si e Si-O-Si (TOPCU *et al.*, 2018; BALDUINO, 2016). Como o híbrido formado apresenta contribuição de ambos precursores, facilmente se conclui do sucesso da modificação realizada.

Todos os espectros foram devidamente caracterizados e as respectivas atribuições estão apresentadas nas tabelas 2 e 3.

Tabela 2 - Atribuições das bandas de absorção obtidas através da análise de infravermelho na QT, Ar-180 e Ar-180/QT

| Número de onda (cm ⁻¹) | Modo vibracional/ atribuições ou grupo funcional |
|------------------------------------|---|
| 3634 | v: OH |
| 2926 - 2861 | v: -CH e -N-H |
| 1643 -1616 | v: CONH-R |
| 920 | δ: Al-Al-OH |
| 795 | v: Si-O-Si |
| 524 | v: Si-O-Al |
| 471 | v: Si-O-Fe |

v - Deformação Axial ou estiramento; δ - deformação angular no plano ou dobramento.

Fonte: o autor, 2020.

Tabela 3 - Atribuições das bandas de absorção obtidas através da análise de infravermelho na QT, Ar-580 e Ar-580/QT

| Número de onda (cm ⁻¹) | Modo vibracional/ atribuições ou grupo funcional |
|------------------------------------|---|
| 3699 | v: Al-OH-Al |
| 3620 | v: -OH |
| 2931 – 2859 | v: -CH e -NH |
| 1614 | v: CONH-R |
| 1378 | v: -C-N de grupo secundário |
| 1313 | v: -C-N de grupo primário |
| 1260 | v: -C-N de grupo terciário |
| 1149 | v: estrutura sacarídea |
| 912 | δ: Al-Al-OH |
| 794 | v: Si-O-Si |
| 690 | δ: Si-O |
| 532 | v: Al-O-Si |
| 466 - 421 | v: Si-O-Si |

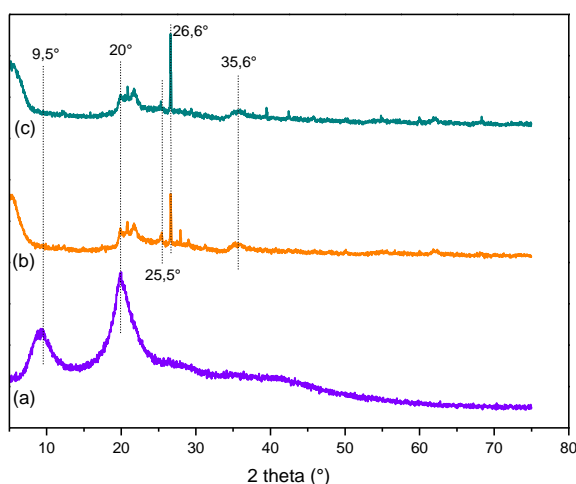
v - Deformação Axial ou estiramento; δ - deformação angular no plano ou dobramento.

Fonte: o autor, 2020.

5.1.3 Difractometria de Raios-X

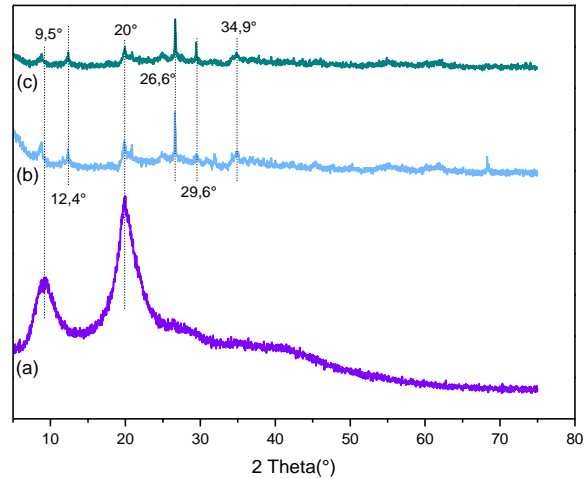
As figuras 7 e 8 mostram os difratogramas de raios-X dos materiais precursores QT, Ar-180 e Ar-580 e dos compósitos preparados Ar-180/QT e Ar-580/QT. Sabe-se que a partir desse método de caracterização é possível obter informações estruturais dos materiais antes e após a síntese e às reflexões do plano cristalino. Pode-se notar nas figuras que há a presença de dois picos de reflexão, situados em torno de $2\theta = 10^\circ$ e o outro $2\theta = 20^\circ$, sendo estes característicos da QT e confirmam a presença de hidratos e cristais de anidros em sua estrutura (SANTOS *et al.*, 2018). É notável que após a síntese dos híbridos não houve o surgimento de novos picos e também não há o deslocamento de nenhum pico. Desse modo, compreende-se que os grupos da QT interagiram com as argilas apenas superficialmente, sem causar nenhum deslocamento de pico, ou seja, a QT não interagiu com as argilas se depositando em seus espaçamentos interlamelares, mas sim em sua superfície. Esse processo é representado na figura 9. Existem alguns picos nos difratogramas que aparentemente desapareceram no processo de síntese, entretanto pode-se inferir que o que houve foi à superposição dos picos das argilas em relação aos picos da quitosana no híbrido formado, alguns destes picos estão identificados nos difratogramas.

Figura 7 - Difratomogramas de Raios-X da QT (a), Ar-180 (b) e do compósito Ar-180/QT (c)



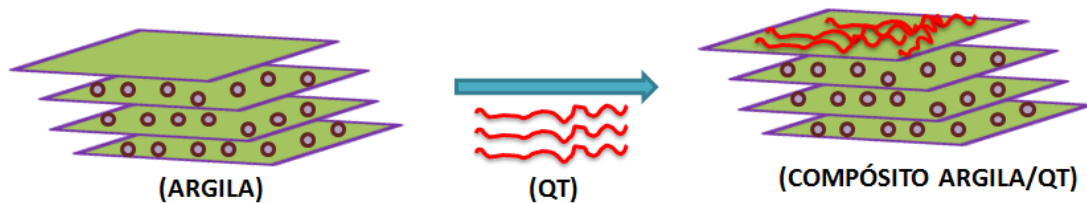
Fonte: o autor, 2020.

Figura 8 - Difratogramas de Raios-X da QT (a), Ar-580 (b) e do compósito Ar-580/QT (c)



Fonte: o autor, 2020.

Figura 9 - Modelo de interação Argila/QT



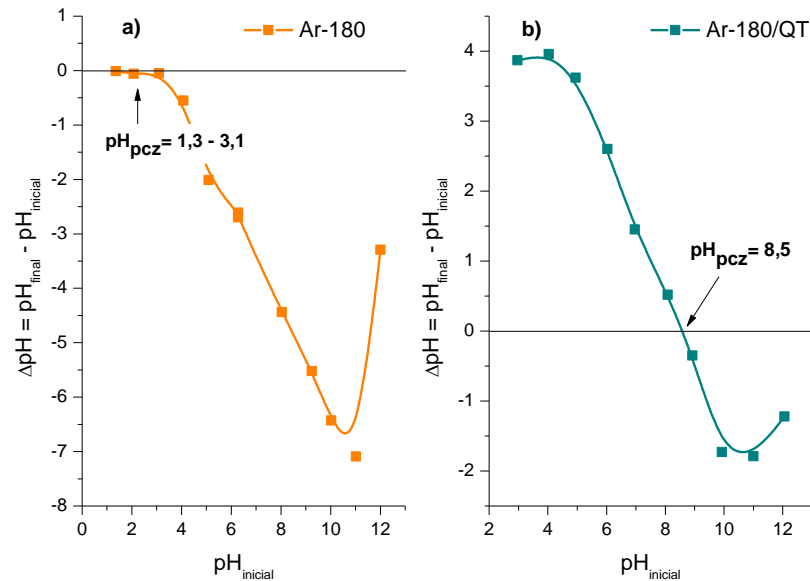
Fonte: o autor, 2020.

5.1.4 Determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{pcz})

Existem alguns fatores que podem influenciar o processo de adsorção, entre eles pode ser citado o pH (NASCIMENTO *et al.*, 2014; DUARTE-NETO, 2014). Por isso faz-se necessário conhecer o pH_{zpc} dos materiais para poder definir o pH no qual o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas na superfície do material (DEOLIN, 2013), ou seja, o pH no qual a carga da sua superfície de um sólido é igual a zero.

A figura 10 apresenta os gráficos da variação de pH ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$), em função do pH inicial para Ar-180 e Ar-180/QT.

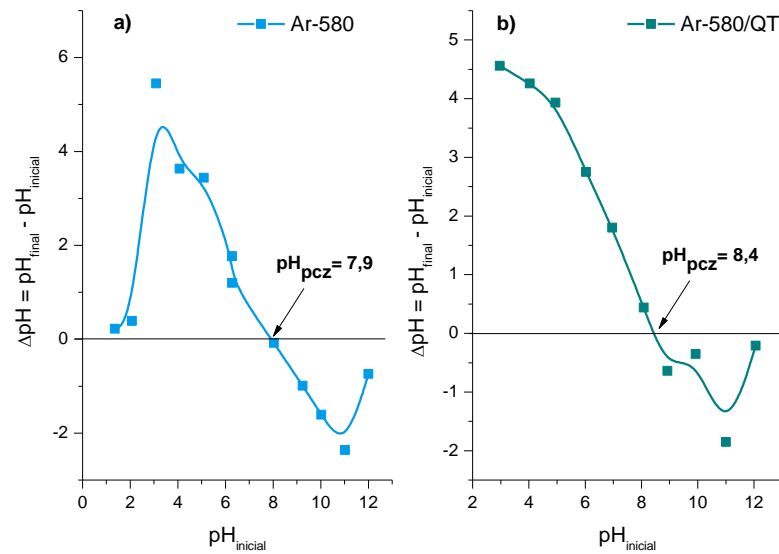
Figura 10 - Determinação do pH no ponto de carga zero para Ar-180 (a) e para o compósito Ar-180/QT (b)



Fonte: o autor, 2020.

Verifica-se na figura 10 (a), que o pH_{pcz} para Ar-180 compreende ao intervalo de pH entre 1,3 a 3,1, isso indica que para valores que estejam abaixo desse intervalo o material terá carga superficial positiva enquanto que para valores de pH acima desse intervalo tem-se o material com carga superficial negativa. O pH_{pcz} desta argila foi situado em uma região bem próxima de 0, isso é devido ao tratamento ácido que houve na Ar-180, pois essa argila sofreu ativação ácida como mostrado na tabela 1, desse modo é possível explicar que este tratamento ocasionou no aumento da acidez na superfície da argila devido a sua ativação ácida. Já a curva mostrada na figura 10 (b), informa que após a síntese o pH_{pcz} aumentou consideravelmente em comparação com o pH_{pcz} da argila antes da síntese, isso mostra que o processo de síntese contribuiu para o aumento do pH no qual a carga da superfície do material é igual a zero, logo como verificado o $\text{pH}_{\text{pcz}} = 8,5$ para o compósito.

Figura 11 - Determinação do pH no ponto de carga zero para Ar-580 (a) e para o compósito Ar-580/QT (b)



Fonte: o autor, 2020.

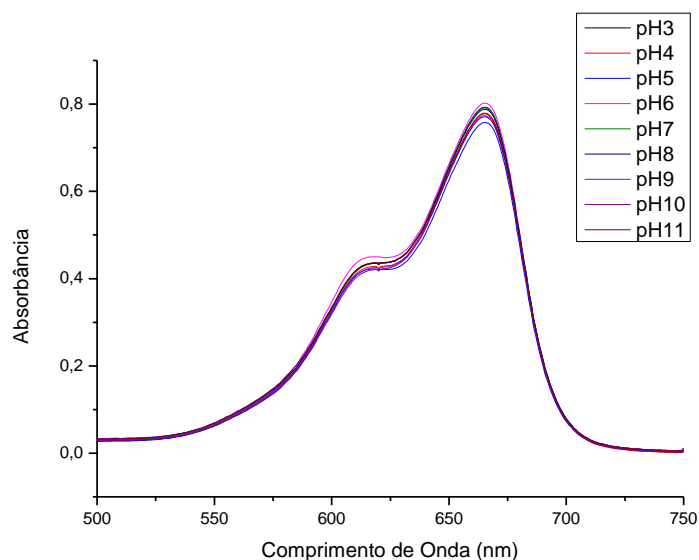
Pode-se verificar que o pH_{pcz} da Ar-580, mostrado na figura 11 (a) está por volta de 7,9, portanto quando o pH estiver acima do pH_{pcz} a superfície da argila estará com carga superficial negativa, entretanto quando o pH estiver abaixo desse valor a superfície estará carregada positivamente (KAUSAR *et al.*, 2018). Em relação ao pH_{pcz} da Ar-180, este valor está muito acima, isso é devido a uma característica retratada na tabela 1, a Ar-580 é isenta de acidez, portanto o seu pH_{pcz} deve apresentar-se acima da região característica de argilas que passam por tratamento ácido. Pode ser observado que o pH_{pcz} para o compósito sintetizado não sofreu uma grande variação, sendo igual a 8,4.

Sabe-se que o contaminante em estudo (corante AM) é um corante do tipo catiônico (ALFREDO, 2015) e desse modo não poderá ter uma boa interação com os compósitos em sistemas que tenham pH abaixo do pH_{pcz} , logo compreende-se que os ensaios de adsorção do corante pelos compósitos devem ser realizados a pH acima do pH_{pcz} , pois estima-se que a superfície do compósito seja carregada negativamente devido à desprotonação de grupos funcionais em pH mais alto (KAUSAR *et al.*, 2018).

5.2 Estudos da adsorção do contaminante AM utilizando os compósitos preparados

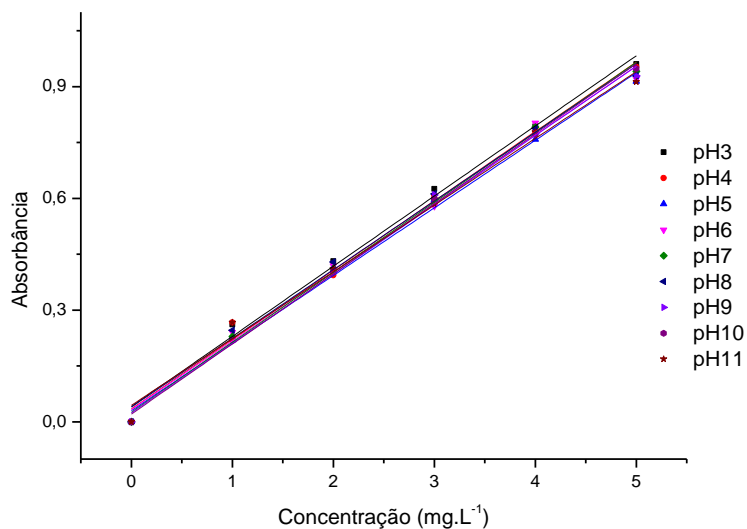
Para tanto utilizou-se a lei de Lambert-Beer (GOMES *et al.*, 2008) para calcular as absorptividades dos corantes no comprimento de onda mais adequado em função do pH. O perfil dos espectros eletrônicos do corante AM no intervalo de pH 3 a pH 11 e meio iônico 0,1 mol/L de KCl, é mostrado na figura 12.

Figura 12 - Espectros de UV-Vis da solução do corante AM em diferentes pH's



Fonte: o autor, 2020.

Como observado na figura 12, verifica-se que a maior absorbância ocorre em torno de $\lambda = 665$ nm. Desse modo, as absorptividades do corante AM foram calculadas neste comprimento de onda para todos os pH's. A figura 13 ilustra as curvas analíticas e a tabela 5 apresenta as equações das retas nos pH's de 3 a 11.

Figura 13 - Curvas analíticas para soluções de corante AM em diversos pH's

Fonte: o autor, 2020.

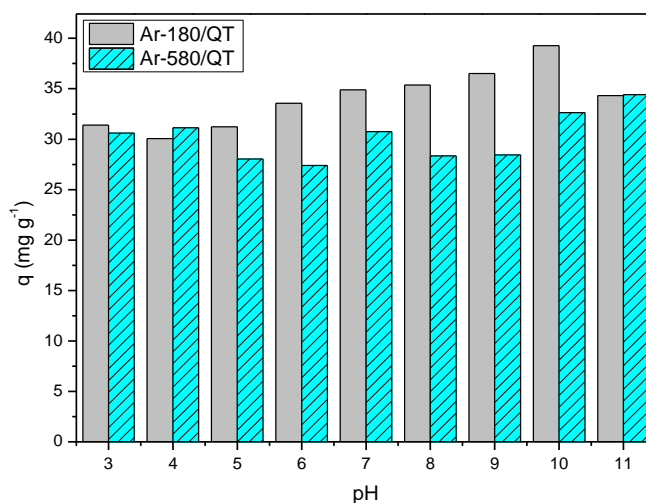
Tabela 4 - Equações das retas para o AM, valor da absorvidade e coeficientes de correlação

| pH | Equação da reta Azul de Metileno | Absorvidade (ϵ ; L.cm ⁻¹ .mg ⁻¹) | r |
|----|-------------------------------------|--|--------|
| 3 | $y = 0,041 + 0,1884.x$ | 0,1884 | 0,9969 |
| 4 | $y = 0,034 + 0,1862.x$ | 0,1862 | 0,9968 |
| 5 | $y = 0,029 + 0,1815.x$ | 0,1815 | 0,9979 |
| 6 | $y = 0,033 + 0,1843.x$ | 0,1843 | 0,9965 |
| 7 | $y = 0,026 + 0,1879.x$ | 0,1879 | 0,9945 |
| 8 | $y = 0,039 + 0,1844.x$ | 0,1844 | 0,9966 |
| 9 | $y = 0,024 + 0,1862.x$ | 0,1862 | 0,9982 |
| 10 | $y = 0,021 + 0,1881.x$ | 0,1881 | 0,9991 |
| 11 | $y = 0,044 + 0,1791.x$ | 0,1791 | 0,9956 |

Fonte: o autor, 2020.

5.2.1 Estudo do pH inicial de adsorção

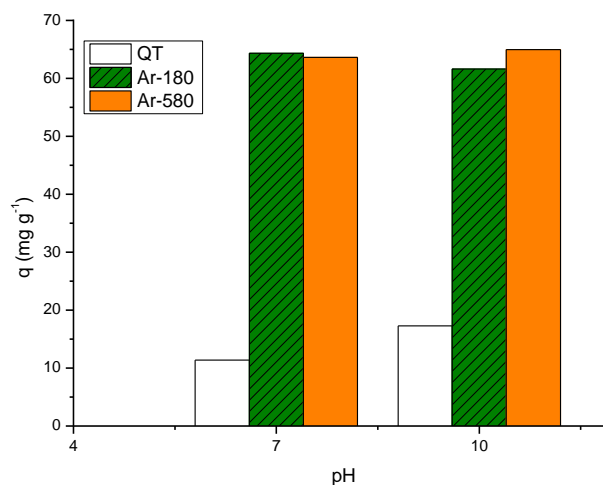
O efeito do pH na adsorção do corante AM pelos compósitos Ar-180/QT e Ar-580/QT foi verificado em diferentes faixas de pH (3-11) e está disposto na figura 14.

Figura 14 - Quantidade de corante AM adsorvida em função do pH

Fonte: o autor, 2020.

Observa-se na figura 14 que para o composto Ar-180/QT a medida que aumenta o pH do sistema é verificado também o aumento da capacidade de adsorção, isso é devido a interação do corante AM com o composto ser maior por causa da carga superficial desse composto ser carregada negativamente para valores de pH acima do seu pH_{pcz} e tendo em vista também que o corante utilizado no estudo é catiônico, favorecendo assim essa interação. Logo, foi verificado um máximo de adsorção em pH 10 (39,27 mg/g) e tendo uma diminuição em pH 11. Na literatura foi encontrado resultado semelhante descrito por Kausar *et al.* (2018), onde foi observado o composto de argila/quitosana obteve adsorção máxima em região básica. Verifica-se também, que para o composto Ar-580/QT não há uma variação muito grande de adsorção em função do pH, tendo um máximo de adsorção em pH 11 (34,41 mg/g). Com a intenção de realizar um estudo comparativo dos compostos aqui apresentados, optou-se por realizar os próximos estudos em pH 10, considerando-o como pH ótimo de adsorção.

Além de verificar o pH inicial de adsorção dos compostos sintetizados, foi realizado também o estudo para os materiais precursores (Ar-180, Ar-580 e QT) sendo que os pH's utilizados para o estudo foram 7 e 10, tendo em vista a instabilidade da QT em meio ácido, o resultado desse estudo está apresentado na figura 15 a seguir.

Figura 15 - Quantidade de corante AM adsorvida em função do pH para os materiais precursores

Fonte: o autor, 2020.

Verifica-se que a massa de contaminante adsorvida pela Ar-180 em pH's 7 e 10 foram, 64,31 e 61,62 mg/g, respectivamente. Já pela Ar-580 a massa adsorvida foi 63,61 e 64,95 mg/g, nos pH's 7 e 10, respectivamente. Percebe-se portanto, que a quantidade adsorvida pelas argilas foi maior em relação a quantidade adsorvida pelos compósitos nos referidos pH's, com exceção da QT que obteve uma baixa quantidade adsorvida do corante (11,37 e 17,29 mg/g para os pH's 7 e 10, respectivamnete. Desse modo, evidencia-se que em termos de aplicação utilizar apenas as argilas seria muito mais eficiente e de mais baixo custo de obtenção, em comparação aos compósitos produzidos no estudo. Isso seria relevante se caso as argilas não fossem consideradas como recurso não-renovável. Sendo assim, apesar do alto potencial geológico dos depósitos de argilas disponível no meio ambiente, como elas se enquadram na classe de recursos naturais não renováveis, portanto são de quantidade limitada, ou seja, são finitas e caso tenham uma extração exorbitante podem causar sérios danos ambientais (HOLANDA; SILVA, 2011; SÁ *et al.*, 2017). Logo, tendo conhecimento acerca disso, é muito mais sustentável trabalhar com as argilas em conjunto com a QT, pois nesse caso há uma proporção na massa (que é menor, nesse caso) de argila para realizar a síntese do compósito com a QT. Além disso, a síntese proporciona maior estabilidade a QT em meio ácido, tendo em vista que nesta região a QT é solúvel (ABREU *et al.*, 2013; PAZ; HOLANDA; EL-DEIR, 2015;), e pode-se observar no presente estudo que os compósitos sintetizado com as argilas e estudados na região ácida mantiveram suas formas, sem se solubilizarem em tal experimento.

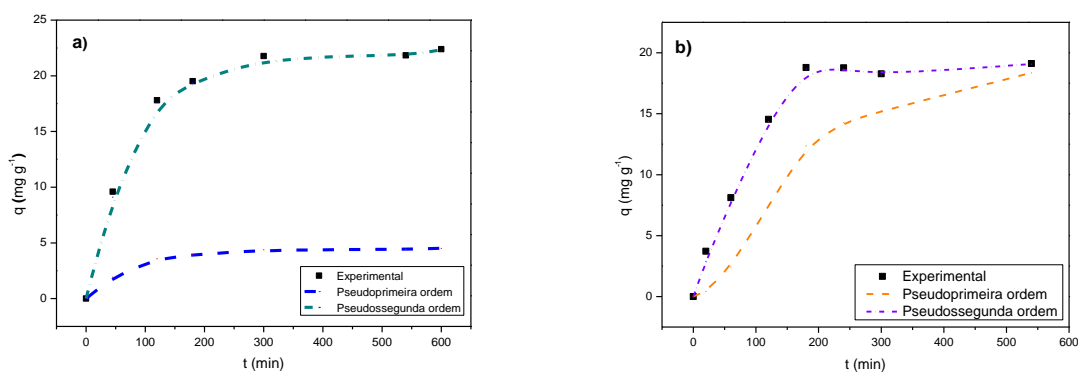
Além disso, deve-se levar em consideração que os resultados apresentados na figura 15 foram obtidos a partir da massa das argilas onde se encontram todos os constituintes em sua

totalidade, em termos de quantidade, como foi apresentado na tabela 1, em contraste com os compósitos sintetizados e apresentados neste trabalho (figura 14), pois eles foram preparados partindo de uma proporção entre a massa de argilas e QT, não sabendo. É possível observar ainda que não há uma diferença expressiva na adsorção do corante AM pelas argilas quando analisamos a figura 15, entretanto quando verificamos a figura 14 percebe-se em pH's 7 e 10 que há uma diferença que nos leva a inferir que há a possibilidade de que a quantidade de argila presente nos compósitos não sejam equivalentes às quantidades utilizadas no estudo da figura 15.

5.2.2 Estudo cinético de adsorção

Foram analisados os tempos de contato necessários para cada compósito atingir o equilíbrio durante a adsorção do contaminante. A capacidade dos compósitos em adsorver o contaminante em função do tempo de contato é mostrada na figura 16, tanto para o compósito Ar-180/QT como Ar-580/QT, respectivamente.

Figura 16 - Cinética de adsorção do corante AM pelos compósitos Ar-180/QT (a) e Ar-580/QT (b), experimental e ajustado aos modelos não lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem



Fonte: o autor, 2020.

Observando as figuras nota-se que, para o compósito Ar-180/QT o tempo de equilíbrio para a adsorção do contaminante está em torno de 300 minutos, enquanto que para o compósito Ar-580/QT foi em torno de 250 minutos. Afim de comparar os seguintes resultados o tempo de 300 minutos foi escolhido como tempo ótimo de adsorção para ambos os compósitos. Além disso, é notável que o modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem.

A tabela 5 apresenta, resumidamente, os parâmetros cinéticos calculados pelo método linear, para o processo cinético realizado: os valores das constantes K, as quantidades (q_e) adsorvidas do contaminante experimental e teórica e os coeficientes de correlação para a adsorção.

Tabela 5. Parâmetros cinéticos para adsorção de corante AM em função do tempo

| Ar-180/QT | | | | | |
|----------------------------|--------------------------|--|--|--|----------------|
| C (mg L ⁻¹) | Modelo Cinético | q_e experimental (mg g ⁻¹) | q_e teórico (mg g ⁻¹) | K | R ² |
| 100 | Pseudo-primeira ordem | 22,3836 | 17,9404 | 0,005 (min ⁻¹) | 0,70641 |
| | Pseudo-segunda ordem | 22,3836 | 22,3059 | 0,04274 (g mg ⁻¹ min ⁻¹) | 0,99185 |
| Ar-580/QT | | | | | |
| C (mg L ⁻¹) | Modelo Cinético | q_e experimental (mg g ⁻¹) | q_e teórico (mg g ⁻¹) | K | R ² |
| 100 | Pseudo-primeira ordem | 19,1139 | 15,9258 | 0,00597 (min ⁻¹) | 0,78066 |
| | Pseudo-segunda ordem | 19,1139 | 19,0428 | 0,04672 (g mg ⁻¹ min ⁻¹) | 0,95995 |

Fonte: o autor, 2020.

Pode-se verificar que o coeficiente de correlação para o modelo de pseudo-segunda ordem se ajusta melhor para os dois compósitos em estudo, pois se apresentam com $R^2 > 0,95$. Além disso, os valores de q_e experimental e teórico se mostram bem próximos, o mesmo não acontece com o modelo de pseudo-primeira ordem, pois pelos valores que foram encontrados verificou-se que não houve uma boa resposta em comparação.

5.2.3 Isotermas de adsorção

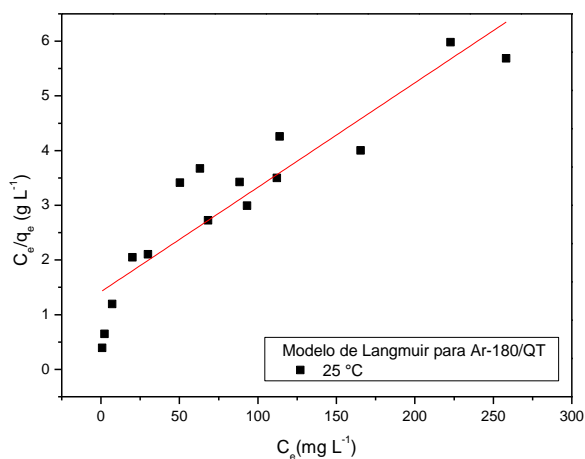
Definido o melhor pH de adsorção do contaminante pelo adsorvente e descoberto o tempo de equilíbrio, os experimentos de adsorção foram realizados, variando apenas as concentrações de contaminante, com o intuito de verificar a eficiência dos materiais adsorventes frente ao contaminante AM na condição de equilíbrio e obter a isoterma de adsorção. Os dados encontrados foram ajustados aos modelos teóricos que possibilitam a construção de isotermas

de adsorção, como os modelos Langmuir e Freundlich, os mesmos são utilizados para descrever o comportamento da adsorção na superfície dos materiais (ARAÚJO, 2018).

Para o estudo da isoterma de adsorção foi realizada a relação da quantidade de corante AM adsorvida pela massa do compósito em uma temperatura constante e variando-se a concentração.

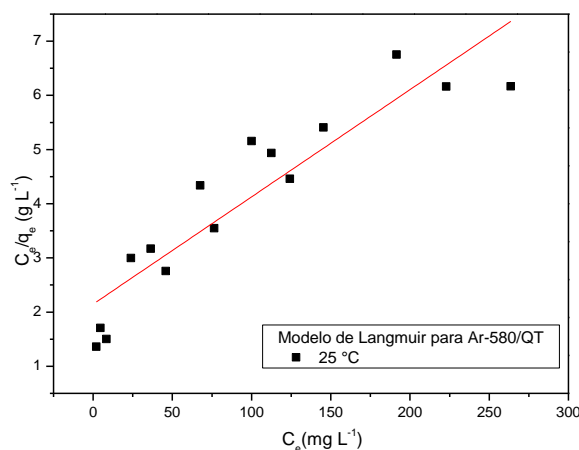
As figuras de 18 a 21 retratam os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich linearizados, os quais foram utilizados para realizar o estudo da adsorção.

Figura 17 Modelo linear da isoterma de Langmuir a 25 °C para o compósito Ar-180/QT

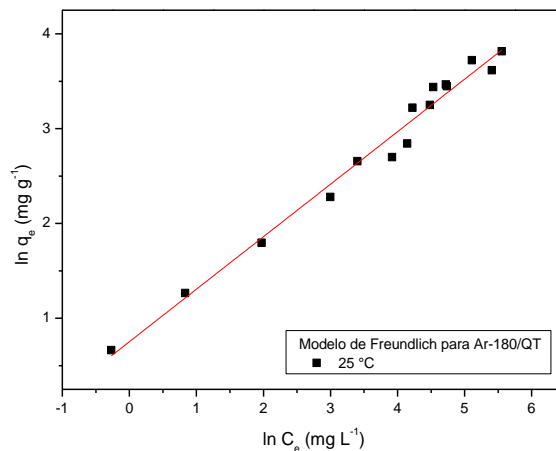


Fonte: o autor, 2020.

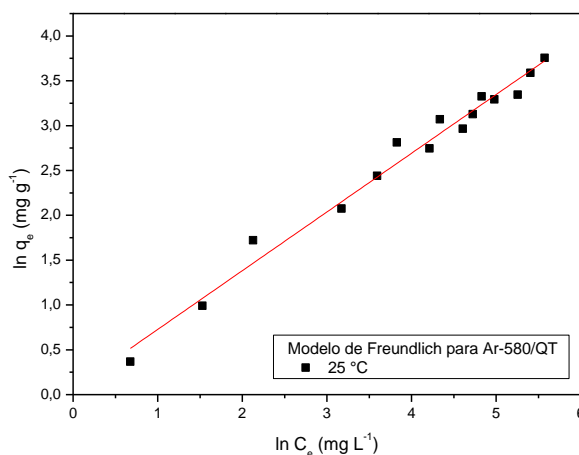
Figura 18 - Modelo linear da isoterma de Langmuir a 25 °C para o compósito Ar-580/QT



Fonte: o autor, 2020.

Figura 19 - Modelo linear da isoterma de Freundlich a 25 °C para o compósito Ar-180/QT

Fonte: o autor, 2020.

Figura 20 - Modelo linear da isoterma de Freundlich a 25 °C para o compósito Ar-580/QT

Fonte: o autor, 2020.

Os parâmetros para os modelos estudados estão dispostos na tabela 6. Os parâmetros fazem a previsão de qual o melhor modelo que se ajustam os dados experimentais obtidos. Ao observar o valor do coeficiente de correlação de cada modelo, nota-se que para o modelo de Freundlich, pois o mesmo se apresenta em ambos os compósitos > 0,98. As figuras 22 e 23 mostram a adequação dos dados experimentais aos modelos na sua forma não linearizada, e da mesma forma que os modelos linearizados, o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para ambos os compósitos. Desse modo, entende-se que alguns sítios que estão presentes no adsorvente são altamente energéticos e a ligação do soluto adsorvido se dá fortemente, enquanto alguns são menos energéticos e, dessa forma, a ligação se dá mais fracamente. Quanto maior o valor de n , mais forte será a interação entre adsorvato e adsorvente

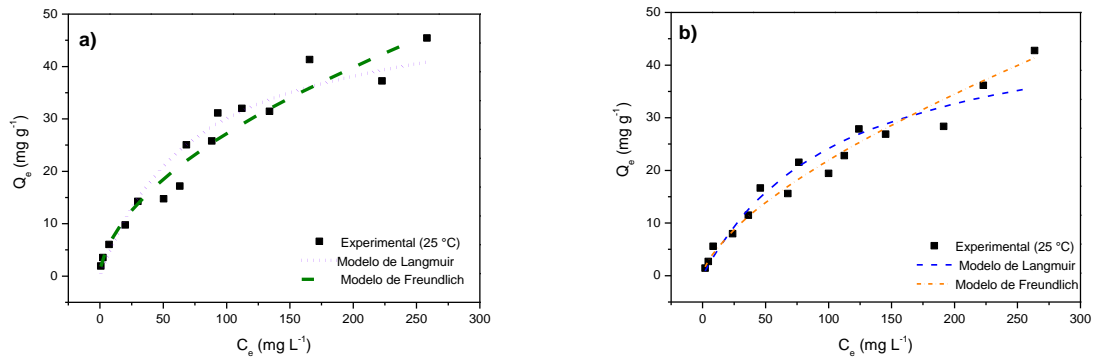
(NASCIMENTO, 2014). Desse modo pode-se inferir que a interação entre o compósito Ar-180/QT e o corante AM será maior em relação ao híbrido Ar-580/QT.

Tabela 6 - Parâmetros dos modelos das isotermas

| | Modelo de Langmuir | | | | Modelo de Freundlich | | | |
|-----------|--------------------------------|-------------------------------|---------------------------|--------|-------------------------------|--|--------|--------|
| | $q_{exp.}$ ($mg\ g^{-1}$) | $q_{máx}$ ($mg\ g^{-1}$) | K_L ($L\ mg^{-1}$) | R^2 | $q_{máx}$ ($mg\ g^{-1}$) | k_F ($mg^{1-1/n}\ L^{1/n}\ g^{-1}$) | n | R^2 |
| Ar-180/QT | 45,4257 | 52,6316 | 0,0134 | 0,8377 | 46,0396 | 2,1232 | 1,8052 | 0,9812 |
| Ar-580/QT | 42,7475 | 50,5306 | 0,0092 | 0,8391 | 41,3873 | 1,0750 | 1,5270 | 0,9801 |

Fonte: o autor, 2020.

Figura 21 - Comparação dos modelos não linearizados da adsorção do corante AM pelos compósitos Ar-180/QT (a) e Ar580/QT (b)



Fonte: o autor, 2020.

6 CONCLUSÃO

O estudo utilizando as técnicas de caracterização de FTIR, DRX e pH_{pcz} comprovou que os materiais percussores foram modificados formando assim, novos materiais adsorventes. Verificou-se que os difratogramas aparentemente não apresentaram alterações, mostrando que a interação que ocorreu durante a síntese de cada compósito se deu na superfície das argilas.

Verificou-se que o processo de adsorção de AM pelos compósitos Ar-180/QT e Ar-580/QT é dependente do pH da solução, sendo que o pH ótimo de adsorção foi 10.

Observou-se ainda no estudo cinético de adsorção que o mecanismo que os compósitos sofreram foi o de pseudo-segunda ordem, pois foi o modelo que promoveu a melhor correlação dos dados experimentais.

Os estudos de equilíbrio de adsorção mostraram que o melhor modelo de isoterma utilizado foi o de Freundlich, pois o mesmo revelou a melhor correlação dos dados experimentais, sendo que o R^2 maior que 0,97, para todos os compósitos. Usando a equação de Freundlich para ajustar os dados experimentais revelaram que a capacidade máxima de adsorção para os compósitos Ar-180/QT e Ar-580/QT foi de 46,0396 e 41,3873 mg/g, respectivamente.

Por fim, chega-se a conclusão de que as rotas de síntese utilizadas para preparação dos compósitos foram eficientes, tendo em vista os resultados obtidos nas caracterizações feitas dos materiais, no estudo do pH e do equilíbrio de adsorção, e que o compósito Ar-180/QT obteve uma maior eficiência na remoção do contaminante em estudo.

REFERÊNCIAS

- ABREU, F. O. M. S. *et al.* Propriedades e Características da Quitosana Obtida a Partir do Exoesqueleto de Caranguejo-Uçá Utilizando Radiação de Micro-Ondas. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, [S.I.], v. 23, n. 5, p. 630-635, 2013. FapUNIFESP (SciELO). DOI: <http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2013.042>.
- ALFREDO, A. P. C. *et al.* Adsorption of Methylene Blue in Potato Peel Using Batch and Fixed-bed Column Systems. **Revista Virtual de Química**, [S.I.], v. 7, n. 6, p.1909-1920, 2015. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). DOI: <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20150112>. Disponível em: <http://rvq-sub.s bq.org.br/index.php/rvq/article/view/606>. Acesso em: 03 jul. 2019.
- AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: a review. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.I.], v. 393, p. 1-22, jul. 2020. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>.
- AUTA, M.; HAMEED, B. H. Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. **Chemical Engineering Journal**, [S.I.], v. 237, p. 352-361, fev. 2014. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.066>.
- AZIZIAN, S.; HAERIFAR, M.; BASHIRI, H. Adsorption of methyl violet onto granular activated carbon: Equilibrium, kinetics and modeling. **Chemical Engineering Journal**, [S.I.], v. 146, n. 1, p.36-41, 15 jan. 2009. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2008.05.024>.
- BAKSHI, P. S. *et al.* Chitosan as an environment friendly biomaterial – a review on recent modifications and applications. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [S.I.], v. 150, p. 1072-1083, maio 2020. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.113>.
- BALDUINO, A. P. Z. **Estudo da Caracterização e composição de argilas de uso cosmético**. 2016. 76 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Aplicadas à Saúde, Regional Jataí, Universidade Federal de Goiás, Jataí, 2016. Disponível em: https://posagronomia.jatai.ufg.br/up/217/o/Disserta%C3%A7%C3%A3o_-_Ana_Paula_Zen%C3%B3bia_Balduino_-_2016.pdf. Acesso em: 03 jun. 2019.
- CACCIOTTI, I. *et al.* Clay/chitosan biocomposite systems as novel green carriers for covalent immobilization of food enzymes. **Journal Of Materials Research And Technology**, [S.I.], v. 8, n. 4, p. 3644-3652, jul. 2019. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.06.002>.
- CÂMARA, J. G. A. **Modificação de argilas esmectitas e aplicação na remoção de metais pesados e compostos aromáticos presentes nos efluentes da indústria petroquímica**. 2015. 174 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/17667>. Acesso em: 28 ago. 2020.

CASTRO, A. S.; FRANCO, C. R.; CIDADE, M. J. A. Adsorption of Dyes Indosol Blue, Indosol Orange and Drimarene Red in Aqueous Solution by White Clay. **Revista Virtual de Química**, [S.I.], v. 10, n. 5, p. 1502-1515, 2018. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20180102>.

CAVALCANTI, J. V. F. L. *et al.* Utilização de argilas esmectíticas do nordeste do Brasil para preparação de um adsorvente organofílico. **Cerâmica**, [S.I.], v. 56, p. 168-178, 2010.

CECATTO, R. B. *et al.* Methylene blue mediated antimicrobial photodynamic therapy in clinical human studies: the state of the art. **Photodiagnosis And Photodynamic Therapy**, [S.I.], v. 31, p. 1-10, set. 2020. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pdpdt.2020.101828>.

CHAGAS, N. V. *et al.* Preparation, Characterization of Bentonite Clay/Activated Charcoal Composites and 23Factorial Design Application in Adsorption Studies of Methylene Blue Dye. **Revista Virtual de Química**, [S.I.], v. 6, n. 6, p. 1607-1623, 2014. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). DOI: <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20140104>.

CHAUDHARY, S. *et al.* Chitosan nanoemulsions as advanced edible coatings for fruits and vegetables: composition, fabrication and developments in last decade. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [S.I.], v. 152, p. 154-170, jun. 2020. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.276>.

CHEIKH, D. *et al.* Complex of chitosan pectin and clay as diclofenac carrier. **Applied Clay Science**, [S.I.], v. 172, p. 155-164, maio 2019. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2019.03.004>.

CHOWDHURY, M. F. *et al.* Current treatment technologies and mechanisms for removal of indigo carmine dyes from wastewater: a review. **Journal Of Molecular Liquids**, [S.I.], p. 114061-114159, ago. 2020. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114061>.

COGO, J. M. **Caracterização e funcionalização de argila esmectita de alteração basáltica e utilização na remoção de corante com processo de adsorção**: estudo da cinética e equilíbrio do processo. 2011. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Geociências, Instituto de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2011. Disponível em: <https://www.ufmt.br/fageo/arquivos/482fd0bd9dc07c4805b8d4fb68b9c4cc.pdf>. Acesso em: 15 jun. 2019.

DEOLIN, M. H. S. *et al.* Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes. *In*: VIII EPCC – ENCONTRO INTERNACIONAL DE PRODUÇÃO CIENTÍFICA CESUMAR, 8., 2013, Maringá. **Anais...** Maringá: Cesumar, 2013. p. 21 - 24. Disponível em: http://www.cesumar.br/prppge/pesquisa/epcc2013/oit_mostra/Mara_Helen_da%20Silva_Deolin.pdf. Acesso em: 19 fev. 2019.

DUARTE-NETO, J. F. *et al.* Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 9, n.1, p.51-59, jul. 2014. Disponível em: <http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/viewFile/429/308>. Acesso em: 19 fev. 2019.

ELMOUBARKI, R. *et al.* Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Water Resources And Industry**, [S.I.], v. 9, p. 16-29, mar. 2015. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wri.2014.11.001>.

ERRAIS, E. *et al.* Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: kinetic study and thermodynamic parameters. **Desalination**, [S.I.], v. 275, n. 1-3, p. 74-81, jul. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.02.031>.

FAKHRI, E. *et al.* Chitosan biomaterials application in dentistry. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [S.I.], v. 162, p. 956-974, nov. 2020. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.211>.

GHOSH, D.; BHATTACHARYYA, K. G. Adsorption of methylene blue on kaolinite. **Applied Clay Science**, [S.I.], v. 20, n. 6, p.295-300, fev. 2002. Elsevier BV. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/s0169-1317\(01\)00081-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0169-1317(01)00081-3).

GÓES, M. C. C. **Palha da Carnaúba (*copernicia cerifera*) como removedor dos corantes Azul de Metileno e Cristal Violeta**. 2013. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2013. Disponível em: <https://tedebc.ufma.br/jspui/browse?type=author&value=G%C3%B3es%2C+Mauro+Cosme+de+Carvalho>. Acesso em: 03 jul. 2019.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal Of Environmental Management**, [S.I.], v. 90, n. 8, p. 2313-2342, jun. 2009. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>.

HABIBA, U. *et al.* Adsorption study of methyl orange by chitosan/polyvinyl alcohol/zeolite electrospun composite nanofibrous membrane. **Carbohydrate Polymers**, [S.I.], v. 191, p. 79-85, jul. 2018. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.02.081>.

HOLANDA, R. M.; SILVA, B. B. Cerâmica Vermelha – Desperdício na Construção Versus Recurso Natural Não Renovável: estudo de caso nos municípios de paudalho/pe e Recife/pe (red ceramic - construction waste versus non-renewable natural resource: a case study in paudalho - pe and...). **Revista Brasileira de Geografia Física**, [S.I.], v. 4, n. 4, p. 872-890, 2011. Disponível em: <https://periodicos.ufpe.br/revistas/rbgfe/article/view/232683>. Acesso em: 27 ago. 2020.

JOVIĆ-JOVIĆIĆ, N. *et al.* Smectite-chitosan-based electrodes in electrochemical detection of phenol and its derivatives. **Applied Clay Science**, [S.I.], v. 124-125, p. 62-68, maio 2016. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.01.052>.

KAUSAR, A. *et al.* Dyes adsorption using clay and modified clay: a review. **Journal Of Molecular Liquids**, [S.I.], v. 256, p. 395-407, abr. 2018. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.034>.

KAUSAR, A. *et al.* Preparation and characterization of chitosan/clay composite for direct Rose FRN dye removal from aqueous media: comparison of linear and non-linear regression

methods. **Journal Of Materials Research And Technology**, [S.I.], p.1-14, out. 2018. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.07.020>.

LOPES, C. W. *et al.* Aplicação de uma Argila Organofílica na Remoção do Corante Azul de Metileno de Soluções Aquosas. *Perspectiva (Erexim)* 34, 2010, 85 – 90. Disponível em: http://www.uricer.edu.br/site/pdfs/perspectiva/127_124.pdf. Acesso em: 27 de ago. 2020.

LOPES, C. W. *et al.* Síntese e caracterização de argilas organofílicas contendo diferentes teores do surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio. **Química Nova**, [S.I.], v. 34, n. 7, p. 1152-1156, 2011. FapUNIFESP (SciELO). DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422011000700009>.

MARIANI, F. Q.; VILLALBA, J. C.; ANAISSI, F. J. Caracterização Estrutural de Argilas Utilizando DRX com Luz Síncrotron, MEV, FTIR e TG-DTG-DTA. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, [S.I.], v. 5, n. 4, p.249-256, dez. 2013. Disponível em: <http://www.orbital.ufms.br/index.php/Chemistry/article/view/508>. Acesso em: 27 ago. 2020.

MASHKOOR, F.; NASAR, A. Magsorbents: potential candidates in wastewater treatment technology ∴ a review on the removal of methylene blue dye. **Journal Of Magnetism And Magnetic Materials**, [S.I.], v. 500, p. 1-19, abr. 2020. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166408>.

MESSA, L. *et al.* Híbridos de quitosana-argila para encapsulamento e liberação sustentada do fertilizante nitrato de potássio. **Química Nova**, [S.I.], p. 1215-1220, 20 jul. 2016. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20160133>.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **ADSORÇÃO**: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p. Disponível em: http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014_liv_rfdnascimento.pdf. Acesso em: 19 fev. 2019.

NGULUBE, T. *et al.* An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: a state-of-art review. **Journal Of Environmental Management**, [S.I.], v. 191, p. 35-57, abr. 2017. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.031>.

OMER, O. S. *et al.* Adsorption thermodynamics of cationic dyes (methylene blue and crystal violet) to a natural clay mineral from aqueous solution between 293.15 and 323.15 K. **Arabian Journal Of Chemistry**, [S.I.], v. 11, n. 5, p. 615-623, jul. 2018. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.10.007>.

PATRICIO, J. S.; HOTZA, D.; NONI JÚNIOR, A. Argilas adsorventes aplicadas à clarificação de óleos vegetais. **Cerâmica**, [S.I.], v. 60, n. 354, p.171-178, jun. 2014. FapUNIFESP (SciELO). DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/s0366-69132014000200002>.

PAZ, Y. M.; HOLANDA, R. M.; EL-DEIR, S. G. Uso da argila no processo produtivo da cerâmica vermelha: um estudo de caso no município de paudalho, pernambuco. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, [S.I.], v. 10, n. 1, p. 283-289, 2015. Disponível em: <https://www.gvaa.com.br/revista/index.php/RVADS/article/view/2894>. Acesso em: 27 ago. 2020.

PRADO-AUDELO, M. L. *et al.* Chitosan-decorated nanoparticles for drug delivery. **Journal Of Drug Delivery Science And Technology**, [S.I.], v. 59, p. 1-17, out. 2020. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jddst.2020.101896>.

RODRIGUES FILHO, G. M. **Adsorção do corante amarelo reativo BF-4G 200% por argila esmectita**. 2012. 204f. Tese (Doutorado) – Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012. Disponível em: https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/15835/1/GeraldoMRF_TESE_.pdf. Acesso em: 28 ago. 2020.

ROJAS, J. C.; BRUCHEY, A. K.; GONZALEZ-LIMA, F. Neurometabolic mechanisms for memory enhancement and neuroprotection of methylene blue. **Progress In Neurobiology**, [S.I.], v. 96, n. 1, p. 32-45, jan. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pneurobio.2011.10.007>.

SÁ, Í. P. *et al.* Study of the Cu (II) Removal from Aqueous Medium Using Carbon Prepared from Licuri Shell (*Syagrus coronata*). **Revista Virtual de Química**, [S.I.], v. 9, n. 5, p. 2121-2134, 2017. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20170126>.

SANTOS, B. F. *et al.* Synthesis and Preparation of Chitosan/Clay Microspheres: effect of process parameters and clay type. **Materials**, [S.I.], v. 11, n. 12, p. 2523-2536, 12 dez. 2018. MDPI AG. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/ma11122523>.

SANTOS, M. C.; CIRILO, A. T. O.; NUNES, M. L. Determinação do grau de desacetilação de quitosana obtida de camarão “Saburica” (*Macrobrachium jelskii*, Miers, 1877). **Scientia Plena** **2011**, 7, 1. Disponível em: <https://www.scientiaplena.org.br/sp/article/view/352/172>. Acesso em: 27 de ago. 2020.

SANTOSO, E. *et al.* Review on recent advances of carbon based adsorbent for methylene blue removal from waste water. **Materials Today Chemistry**, [S.I.], v. 16, p. 1-21, jun. 2020. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.100233>.

SARMA, G. K.; GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G. Removal of hazardous basic dyes from aqueous solution by adsorption onto kaolinite and acid-treated kaolinite: kinetics, isotherm and mechanistic study. **Sn Applied Sciences**, [S.I.], v. 1, n. 3, p. 1-15, 4 fev. 2019. Springer Science and Business Media LLC. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s42452-019-0216-y>.

SENTHILKUMAAR, S. *et al.* Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [S.I.], v. 284, n. 1, p.78-82, abr. 2005. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2004.09.027>.

SHEN, C. *et al.* H₂O₂-induced surface modification: A facile, effective and environmentally friendly pretreatment of chitosan for dyes removal. **Chemical Engineering Journal**, [S.I.], v. 166, n. 2, p.474-482, jan. 2011. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.075>.

SILVA, F. M. *et al.* Adsorção do corante têxtil azul de Remazol R por pseudocaule da bananeira (*Musa sp*). **Cadernos de Pesquisa**, São Luís, v. 17, n. 3, p.71-77, set. 2010.

Disponível em:

<http://www.periodicoeletronicos.ufma.br/index.php/cadernosdepesquisa/article/view/285/438>
1. Acesso em: 03 fev. 2019.

SILVA, H. S. R. C.; SANTOS, K. S. C. R.; FERREIRA, E. I. Quitosana: derivados hidrossolúveis, aplicações farmacêuticas e avanços. **Química Nova**, [S.I.], v. 29, n. 4, p. 776-785, jul. 2006. FapUNIFESP (SciELO). DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422006000400026>.

SILVA, J. E. *et al.* Study of Kinetics and Adsorption Equilibrium Employing Chemically Modified Coconut Shell for the Removal of Pb (II) from Synthetic Bath. **Revista Virtual de Química**, [S.I.], v. 10, n. 5, p. 1248-1262, 2018. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20180086>.

SOUZA, J. R. **Estudo da desacetilação da Quitosana e obtenção de suas nanopartículas para aplicação em Engenharia de Tecidos**: estudo da cinética e equilíbrio do processo. 2017. 144 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências, Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-24102017-113542/publico/JulianaRodriguesdeSouzaCorr17.pdf>. Acesso em: 15 jun. 2019.

SOUZA, K. C.; ANTUNES, M. L. P.; CONCEIÇÃO, F. T. Adsorção do corante Reativo Azul 19 em solução aquosa por lama vermelha tratada quimicamente com peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, [S.I.], v. 36, n. 5, p.651-656, 2013. FapUNIFESP (SciELO). DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422013000500007>.

TKACZYK, A.; MITROWSKA, K.; POSYNIK, A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: a review. **Science Of The Total Environment**, [S.I.], v. 717, p. 1-19, maio 2020. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137222>.

TOPCU, C. *et al.* Structural characterization of chitosan-smectite nanocomposite and its application in the development of a novel potentiometric monohydrogen phosphate-selective sensor. **Materials Research Bulletin**, [S.I.], v. 98, p. 288-299, fev. 2018. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.09.068>.

TOALDO, L. T. **Microesferas magnéticas de quitosana para remoção do corante violeta de metila 2B em meio aquoso**. 2015. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2015. Disponível em: <https://repositorio.uces.br/xmlui/bitstream/handle/11338/966/Dissertacao%20Luciane%20Torezan%20Toaldo.pdf?sequence=1>. Acesso em: 03 jul. 2019.

TRACTZ, G. *et al.* Avaliação da Adsorção e Estudo Eletroquímico de Células Solares Produzidas com TiO₂ e Corante Extraído do Hibiscus. **Química Nova**, [S.I.], p. 512-518, 2018. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170212>.

YANG, Shao-Hua *et al.* Alternative mitochondrial electron transfer for the treatment of neurodegenerative diseases and cancers: methylene blue connects the dots. **Progress In**

Neurobiology, [S.I.], v. 157, p. 273-291, out. 2017. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pneurobio.2015.10.005>.

ZOUAOUI, F. *et al.* Electrochemical sensors based on molecularly imprinted chitosan: a review. **Trac Trends In Analytical Chemistry**, [S.I.], v. 130, p. 1-16, set. 2020. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2020.115982>.

APÊNDICE

O presente estudo resultou em um artigo que em breve será submetido para publicação na Revista Virtual de Química (RVq), por isso o artigo apresentado a seguir está formatado de acordo com as normas da revista já citada.

Preparação e caracterização de compósitos de argila/quitosana para remoção de corante Azul de Metileno em meio aquoso.

Pereira, M. V. *; Bezerra, C. W. B.

Preparation and characterization of clay/chitosan composites for removal of methylene blue dye in aqueous medium.

Abstract: One of the problems that plagues society is water pollution, usually caused by textile industries that do not have an efficient method for dye removal, thereby releasing their waste into the water and polluting it. Knowing that contaminant-free water is important for living beings and knowing that measures are needed to reduce the impact, the aim of the study was to synthesize clay/chitosan composites, characterize them and apply them to dye removal in aqueous media. For this, the percussive materials and composites were characterized by infrared spectroscopy (IFTR), X-ray diffraction (XRD) and pH at zero charge point (pH_{pcz}). The characterization by IFTR and XRD showed that there was interaction of chitosan with the clay, and in the first it was verified the conservation of groups of both percussive materials and the second revealed that the interaction was only superficial because there were no changes in the clay structure. The pH_{pcz} values obtained for the Ar-180/QT and Ar-580/QT composites were: 8,5 and 8,4, respectively. The pH study was carried out in the range of 3 to 11, and pH 10 was considered as the optimum pH for both materials in the adsorption tests. The kinetic experiments were conducted at pH 10, at 25 ° C and with the concentration of AM of 100 mg L⁻¹. Under the conditions studied, equilibrium times for the Ar-180/QT and Ar-580/QT composites obtained equilibrium times of 300 and 250 minutes, respectively. The experimental results best fit the second order kinetic model, with values $R^2 > 0,95$. Adsorption isotherms were obtained for the AM concentration range from 5 to 350 mg L⁻¹. Langmuir and Freundlich models were applied to evaluate experimental data. The best-fit model was Freundlich's, with values $R^2 > 0,98$. The maximum adsorption capacities observed were: 46,04 and 41,38 mg g⁻¹ for the Ar-180/QT and Ar-580/QT composites, respectively. It was verified that the prepared composites were obtained from an efficient synthesis, defined by the characterizations as well as their application, considering the adsorption tests.

Keywords: Adsorption. Clays. Chitosan. Dye. Water Pollution.

Resumo: Um dos problemas que assola a sociedade é a poluição hídrica, geralmente causada pelas indústrias têxteis que não possuem um método eficiente para remoção do corante, dessa forma liberando seus resíduos nas águas e as poluindo. Logo, sabendo que a água livre de contaminantes é importante para os seres vivos e sabendo que são necessárias medidas para diminuir o impacto causado, o objetivo do estudo foi sintetizar compósitos de argila/quitosana, caracterizá-los e aplicá-los na remoção de corante em meio aquoso. Para isso, os materiais percussivos e os compósitos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (IFTR), difratometria de raios-X (DRX) e pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}). As caracterizações por IFTR e DRX mostraram que houve interação da quitosana com a argila, sendo que no primeiro verificou-se a conservação de grupos de ambos materiais percussivos e pelo segundo revelou que a interação foi somente superficial pois não houveram mudanças na estrutura da argila. Os valores obtidos de pH_{pcz} para os compósitos Ar-180/QT e Ar-580/QT foram: 8,5 e 8,4, respectivamente. O estudo do pH foi realizado na faixa de 3 a 11, sendo que o pH 10 foi considerado como pH ótimo, para ambos os materiais, nos testes de adsorção. Os experimentos cinéticos foram conduzidos em pH 10, a 25 ° C e com a concentração do AM de 100 mg L⁻¹. Nas condições estudadas, os tempos de equilíbrio para os compósitos Ar-180/QT e Ar-580/QT obtiveram tempos de equilíbrio de 300 e 250 minutos, respectivamente. Os resultados experimentais melhor se ajustaram ao modelo cinético de segunda ordem, com valores de $R^2 > 0,95$. As isotermas de adsorção foram obtidas para a faixa de concentração de AM de 5 a 350 mg L⁻¹. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram aplicados na avaliação dos dados experimentais. O modelo que melhor se ajustou foi o de Freundlich, com valores de $R^2 > 0,98$. As capacidades de máxima adsorção observadas foram: 46,04 e 41,38 mg g⁻¹ para os compósitos Ar-180/QT e Ar-580/QT, respectivamente. Verificou-se, que os compósitos preparados foram obtidos de uma síntese eficiente, definida pelas caracterizações assim como a sua aplicação, tendo em vista os ensaios de adsorção trabalhados.

Palavras-chave: Adsorção. Argilas. Quitosana. Corante. Poluição de águas.

*Universidade Federal do Maranhão, Departamento de Química, Av. dos Portugueses, 1966, Campus do Bacanga, CEP 65080-805, São Luís - MA, Brasil.

mateus.pveras@hotmail.com

Preparação e caracterização de compósitos de argila/quitosana para remoção de corante Azul de Metileno em meio aquoso.

Mateus Veras Pereira,^a Cícero Wellington Brito Bezerra^a

^a Universidade Federal do Maranhão, Departamento de Química, Av. dos Portugueses, 1966, Campus do Bacanga, CEP 65080-805, São Luís - MA, Brasil.

mateus.pveras@hotmail.com

- 1. Introdução**
- 2. Parte Experimental**
 - 2.1.** Materiais e Reagentes
 - 2.2.** Síntese dos Compósitos
 - 2.3.** Caracterização dos Compósitos
 - 2.4.** Estudo do pH inicial de adsorção
 - 2.5.** Estudo cinético de adsorção
 - 2.6.** Isotermas de Adsorção
- 3. Resultados e Discussão**
 - 3.1.** Caracterizações dos Compósitos
 - 3.2.** Estudo do pH inicial de adsorção
 - 3.3.** Estudo cinético de adsorção
 - 3.4.** Isotermas de Adsorção
- 4. Conclusão**

1. Introdução

Um dos problemas que vem gerando grande preocupação a sociedade é a poluição das águas proveniente das indústrias têxteis, que por não terem um método eficiente no tratamento dos resíduos gerados, acabam por contribuir para o aumento da poluição ambiental. Estima-se que cerca de 90% de todo corante presente nos resíduos (efluentes) das indústrias de tecidos é lançado em rios, e assim entende-se a causa de toda a preocupação gerada em torno dessa situação, que é devido à extrema importância que há na água livre de contaminantes para todos os organismos vivos.

1-3

Entre os corantes mais utilizados se encontra o Azul de Metileno (AM), um corante catiônico que em meio aquoso acaba se dissociando em ânions cloretos e cátions azul de metileno, ¹ como representado na figura 1. Este corante, quando exposto sem controle, pode provocar efeitos prejudiciais à saúde humana, dentre eles se encontram o aumento dos batimentos cardíacos, dor de cabeça intensa, náuseas, vômitos, diarreia, sudorese profunda e convulsões. ⁴⁻⁵ E além de ser prejudicial à saúde humana, o AM é capaz de causar desequilíbrio em ecossistemas aquáticos, pois ele faz com que haja o aumento da Demanda Bioquímica e Química do Oxigênio (DBO e DQO, respectivamente), diminuindo assim, a quantidade de oxigênio disponível na água. ⁶ Desse modo, percebe-se que há uma necessidade de remediar a situação apresentada.

Existem vários métodos para amenizar e/ou remover os corantes que são encontrados em águas, estes são descritos na literatura, tais como degradação fotoquímica, coagulação, oxidação química, floculação, osmose reversa, métodos eletroquímicos e etc.^{1,7}, entretanto, esses métodos ou são de alto custo ou possuem uma taxa de remoção de corante baixa em larga escala. No entanto, um método eficiente e de baixo custo é a adsorção, que se baseia na transferência de massa contaminante de um fluido para a superfície de um determinado material,⁸ que pode ser obtido a partir da natureza ou então sintetizado em laboratório (tentando conservar características adsorptivas de dois ou mais materiais percussores).

Na literatura são encontrados estudos onde foram utilizados materiais adsorptivos dos quais se encontram as argilas.^{1,9-13} As argilas apresentam uma química riquíssima e, além disso, podem ser modificadas facilmente.¹⁴⁻¹⁵ Um dos modificadores que vem sendo estudado nos processos de adsorção é a quitosana (QT),^{1,16-17} um biopolímero obtido a partir da quitina, o segundo polissacarídeo em maior abundância na natureza que ao passar pelo processo de desacetilação acaba se convertendo neste biopolímero de interesse.¹⁸⁻¹⁹

Neste trabalho serão usados como materiais percussores dois tipos de argilas. Assim, este estudo visa sintetizar compósitos de argilas/QT, caracterizá-los e avaliá-los em relação à capacidade de adsorção na remoção do corante azul de metileno, bem como verificar o melhor modelo que descreve a cinética e a isoterma de adsorção e, além disso, analisar qual dos compósitos sintetizados se apresenta como melhor material adsorvente.

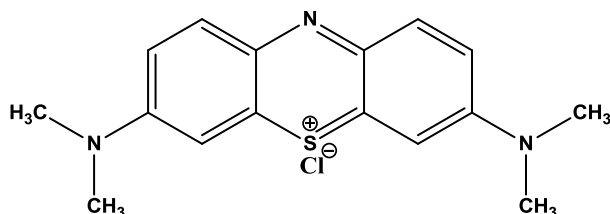


Figura 1. Estrutura química do corante Azul de Metileno.

2. Parte Experimental

2.1. Materiais e Reagentes

Os compósitos apresentados no presente estudo foram sintetizados a partir de preparações envolvendo duas argilas do tipo esmectita da linha Tonsil Supreme 180 FF (Ar-180) e Tonsil Terrana 580 FF (Ar-580), ambas comercializadas e identificadas pelo Sud Chemie Group. O modificador utilizado na preparação dos híbridos foi a QT, comercializada pela Sigma-Aldrich, de peso molecular médio. Todos os reagentes empregados no estudo foram de natureza analítica.

2.2. Síntese dos Compósitos

Inicialmente foi preparada a solução de QT de concentração 2% ($m V^{-1}$), em 100 mL de ácido acético 5% ($V V^{-1}$). Para isso a QT foi solubilizada em ácido acético, permanecendo em agitação por 24h. Em seguida, adicionou-se ao sistema 7g de Ar-180, ficando sob agitação por mais 24h. Após esse período, o material resultante foi gotejado em uma solução de NaOH 8% ($m V^{-1}$), formando microesferas de argila/QT. As microesferas foram lavadas até $pH = 7$ e em seguida, foram levadas a estufa onde permaneceram secando por 24h a $50\text{ }^{\circ}C$.²⁰ Por fim, as amostras secas foram armazenadas em local adequado a temperatura ambiente, sendo identificadas de Ar-180/QT. O mesmo processo foi realizado para a síntese do compósito utilizando a Ar-580, que por sua vez ao final do processo o compósito sintetizado foi identificado como Ar-580/QT.

2.3. Caracterização dos Compósitos

Os materiais percussores e os compósitos sintetizados foram analisados por técnicas de caracterizações, sendo elas: Espectroscopia de Infravermelho, Difratomia de Raios-X e pH_{pcz} .

Na caracterização por Espectroscopia de Infravermelho, utilizou-se o aparelho de marca Shimadzu, de modelo IR-Prestige-20. Empregou-se a técnica de pastilha, que consiste em misturar uma pequena quantidade da amostra em aproximadamente 100,0 mg de KBr, previamente seco e pulverizado, a mistura é então prensada até a obtenção de um disco (pastilha), em seguida a pastilha é levada ao espectrômetro. Os espectros foram então obtidos no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

Os difratogramas de Raios-X foram obtidos pelo método de varredura, que consiste na incidência de Raios-X sobre uma amostra compactada, sob a forma de pó. O equipamento utilizado foi um difratômetro da marca Bruker, modelo D8-ADVANCE, com radiação (λ) gerada por um ânodo de Cu ($K\alpha$) de $0,015405\text{ nm}$, operando com 30 mA de corrente e 40 kV de tensão. As análises foram realizadas no intervalo de 3 a 75° (2θ).

O pH_{pcz} foi determinado em medidas diretas do pH em soluções padrão (HCl $0,1\text{ mol L}^{-1}$ /KCl $0,1\text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $0,1\text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,1\text{ mol L}^{-1}$, com força iônica constante e igual a $0,1\text{ mol L}^{-1}$), antes e após o contato com os compósitos. Para isso, foram colocados 100 mg do material em 12 erlenmeyers e foram adicionados em cada um deles uma alíquota de 25 mL de soluções padrão com pH variando de 3 a 12. Em seguida, os sistemas ficaram sob agitação (100 rpm) por 24h, a $25\text{ }^{\circ}C$. Após esse período, a solução foi filtrada e então foi medido o pH do sobrenadante, para assim determinar o pH_{pcz} a partir do gráfico construído que mostra a variação do pH inicial e final em função do pH inicial.²¹

2.4. Estudo do pH inicial de adsorção

O estudo da influência do pH inicial na adsorção foi realizado colocando-se em contato 50 mg dos compósitos sintetizados com 25 mL de uma solução de corante AM (100 mg L^{-1}), sendo que o pH foi ajustado de 3 a 11 com HCl e NaOH, em agitação constante (100 rpm) e a $25\text{ }^{\circ}C$.²² Em seguida, as

amostras das soluções foram submetidas à leitura no espectrofotômetro na região do Uv-Vis e a medição do pH final, sendo que foi utilizada a curva de calibração do corante azul de metileno para o comprimento de onda de 665 nm correspondente ao pH final. A eficiência de remoção (%) e a quantidade de corante adsorvido (q , mg g^{-1}) foram calculadas por meio das equações 1 e 2, respectivamente.²³

$$\% \text{ Remoção} = \frac{(C_i - C_f) \times 100}{C_i} \quad (1)$$

$$q = \frac{(C_i - C_f) \times V}{m} \quad (2)$$

onde, C_i e C_f são as concentrações inicial e final, após o período de 24 horas, da solução de corante (mg L^{-1}), respectivamente, V o volume da solução de corante (L), m a massa de adsorvente (g) e q representa a capacidade de adsorção do material (mg g^{-1}) após 24 horas.

2.5. Estudo cinético de adsorção

O estudo cinético foi realizado colocando-se em contato 50 mg de compósito com 25 mL de solução de corante AM (100 mg L^{-1}), em pH ótimo de adsorção, agitação constante (100 rpm) e a 25°C . A concentração final da solução foi avaliada em diferentes intervalos de tempo, sendo que a quantidade de corante adsorvido foi calculada de acordo com a equação 2. Os resultados obtidos foram então adequados as equações linearizadas dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, equações 3 e 4 respectivamente.⁸

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

Onde, k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}); q_e e q_t : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}).

2.6. Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção proporcionam a determinação de quantidade máxima de contaminante que foi adsorvida no equilíbrio.²⁴ Para isso, o estudo das quantidades adsorvidas a partir das isotermas foi realizado, colocando-se em contato 50 mg de adsorvente com 25 mL de solução de corante AM, em pH ótimo de adsorção, variando-se as concentrações de 5 a 350 mg L^{-1} , em agitação constante de 100 rpm e a 25°C , durante o tempo de contato ótimo verificado no estudo cinético. Os dados obtidos experimentalmente para a adsorção do corante AM pelos compósitos foram então

ajustados aos modelos de Langmuir⁸ e Freundlich,²⁵ respectivamente representadas pelas equações representadas na forma linearizadas 5 e 6.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} C_e + \frac{1}{q_{m\acute{a}x} \cdot k} \quad (5)$$

Onde, C_e (mg L^{-1}) é a concentração final da solução no equilíbrio, q_e (mg g^{-1}) é a quantidade de contaminante adsorvida no equilíbrio, $q_{m\acute{a}x}$ (mg g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção que pode ser adsorvida sobre a superfície do material, K (L mg^{-1}) é a constante de interação adsorvato/adsorvente.

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

Onde, q_e (mg g^{-1}) é a quantidade de contaminante adsorvida no equilíbrio, K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$) é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich, n é a constante indicativa da intensidade de adsorção e C_e (mg L^{-1}) é a concentração final da solução no equilíbrio.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterizações dos Compósitos

A caracterização por espectroscopia na região do infravermelho revela os grupos funcionais que estão presentes no material de estudo através das vibrações de ligações existentes nas moléculas,²² e, além disso, informa se a síntese do material híbrido foi efetiva ou não. As figuras 2 e 3 apresentam o conjunto de espectros vibracionais na região do infravermelho para a quitosana, um precursor e o correspondente híbrido obtido. Notadamente: QT, Ar-180, e Ar-180/QT; QT, Ar-580 e Ar-580/QT, respectivamente.

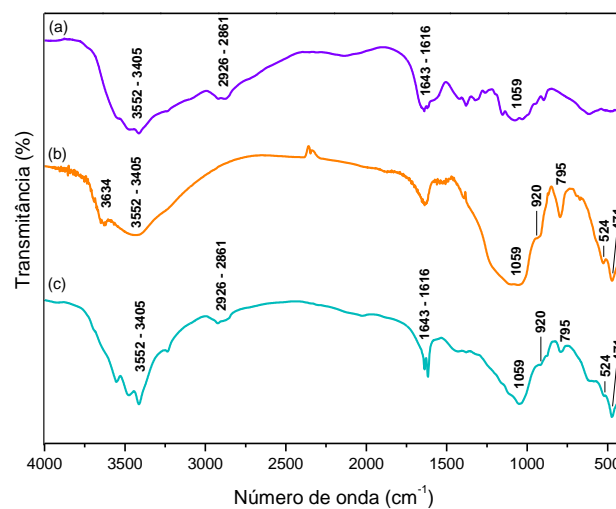


Figura 2. Espectros de absorção da QT (a), Ar-180 (b) e do compósito Ar-180/QT (c) na região do infravermelho.

Como se pode verificar a QT e a Ar-180 diferenciam-se em muitos processos vibracionais, sendo estes os responsáveis pela verificação do sucesso da síntese, como os correspondentes aos números de onda: 3634 cm^{-1} que indica vibrações de estiramento dos grupos hidroxila estruturais da argila esmectita,²⁶⁻²⁷ $2926 - 2861\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento do grupo $-CH$, às vibrações de deformação dos grupos metila e metileno e às vibrações de estiramento $-N-H$,²⁸ $1643 - 1616\text{ cm}^{-1}$ que compreendem a modos de alongamento de carbonila de amidas secundárias $CONH-R$,³² 920 cm^{-1} indicando vibração de dobramento de $Al-Al-OH$,²⁹ 795 cm^{-1} é referente às vibrações da $Si-O-Si$,²⁷ 524 e 471 cm^{-1} estão relacionadas com o estiramento $Si-O-Al$ e $Si-O-Fe$.³⁰

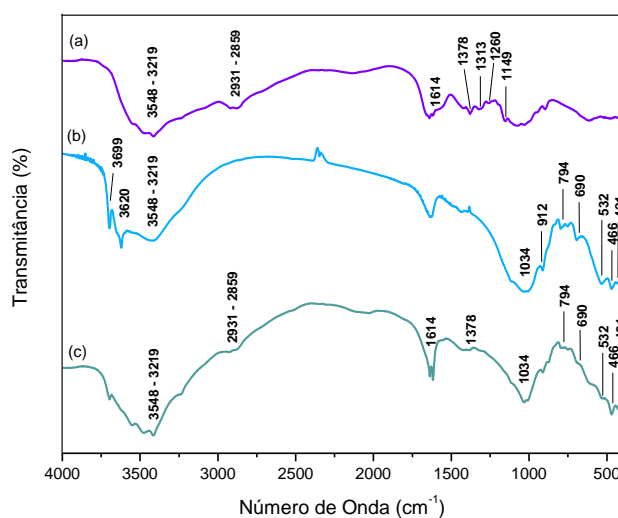


Figura 3. Espectros de absorção da QT (a), Ar-580 (b) e do compósito Ar-580/QT (c) na região do infravermelho.

De maneira semelhante, o espectro de infravermelho da QT e da Ar-580 se diferenciam pelas bandas referentes às vibrações em: 3699 cm^{-1} atribuída às vibrações de estiramento $Al-OH-Al$,³⁰ 3620 cm^{-1} às hidroxilas da superfície interna ligada a Al^{3+} ,³⁰⁻³¹ $2931 - 2859\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento do grupo $-CH$, às vibrações de deformação dos grupos metila e metileno e às vibrações de estiramento $-N-H$,²⁸ 1614 cm^{-1} ao alongamento de carbonila de amidas secundárias $CONH-R$,³² 1378 , 1313 , 1260 e 1149 cm^{-1} a deformação axial de $-C-N$ de grupo secundário, primário, terciário e estrutura sacarídea,³³ 912 cm^{-1} vibração de dobramento de $Al-Al-OH$,²⁹ 794 cm^{-1} as vibrações $Si-O-Si$,²⁷ 690 cm^{-1} deformação angular $Si-O$,³¹ 532 , 466 e 421 cm^{-1} a deformação acoplada de $Al-O-Si$ e $Si-O-Si$.^{28,31} Como o híbrido formado apresenta contribuição de ambos precursores, facilmente se conclui do sucesso da modificação realizada.

Todos os espectros foram devidamente caracterizados e as respectivas atribuições estão apresentadas nas tabelas 1 e 2.

Tabela 1. Atribuições das bandas de absorção obtidas através da análise de infravermelho na QT, Ar-180 e Ar-180/QT.

| Número de onda (cm ⁻¹) | Modo vibracional/atribuições ou grupo funcional |
|------------------------------------|---|
| 3634 | v: OH |
| 2926 - 2861 | v: -CH e -N-H |
| 1643 -1616 | v: CONH-R |
| 920 | δ: Al-Al-OH |
| 795 | v: Si-O-Si |
| 524 | v: Si-O-Al |
| 471 | v: Si-O-Fe |

v - Deformação Axial ou estiramento; δ - deformação angular no plano ou dobramento.

Tabela 2. Atribuições das bandas de absorção obtidas através da análise de infravermelho na QT, Ar-580 e Ar-580/QT.

| Número de onda (cm ⁻¹) | Modo vibracional/atribuições ou grupo funcional |
|------------------------------------|---|
| 3699 | v: Al-OH-Al |
| 3620 | v: - OH |
| 2931 – 2859 | v: -CH e -NH |
| 1614 | v: CONH-R |
| 1378 | v: -C-N de grupo secundário |
| 1313 | v: -C-N de grupo primário |
| 1260 | v: -C-N de grupo terciário |
| 1149 | v: estrutura sacarídea |
| 912 | δ: Al-Al-OH |
| 794 | v: Si-O-Si |
| 690 | δ: Si-O |
| 532 | v: Al-O-Si |
| 466 - 421 | v: Si-O-Si |

v - Deformação Axial ou estiramento; δ - deformação angular no plano ou dobramento.

As figuras 4 e 5 mostram os difratogramas de raios-X dos materiais precursores QT, Ar-180 e Ar-580 e dos compósitos preparados Ar-180/QT e Ar-580/QT. Sabe-se que a partir desse método de caracterização é possível obter informações estruturais dos materiais antes e após a síntese e às reflexões do plano cristalino. Pode-se notar nas figuras que há a presença de dois picos de reflexão, situados em torno de $2\theta = 10^\circ$ e o outro $2\theta = 20^\circ$, sendo estes característicos da QT e confirmam a presença de hidratos e cristais de anidros em sua estrutura.³⁴ É notável que após a síntese dos híbridos não o surgimento de novos picos e também não há o deslocamento de nenhum pico. Desse modo, compreende-se que os grupos da QT interagiram com as argilas apenas superficialmente, sem causar nenhuma alteração na estrutura desses materiais, esse processo é representado na figura 6. Existem alguns picos nos difratogramas que aparentemente desapareceram no processo de síntese, entretanto o que houve foi à superposição dos picos das argilas em relação aos picos da quitosana no híbrido formado, alguns destes picos estão identificados nos difratogramas.

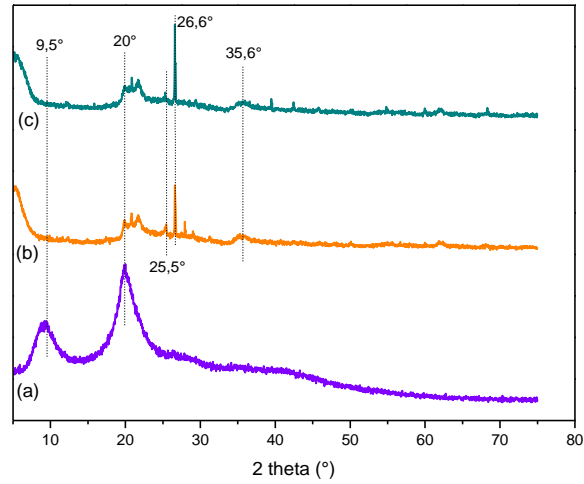


Figura 4. Difratomogramas de raios-X da QT (a), Ar-180 (b) e do compósito Ar-180/QT (c).

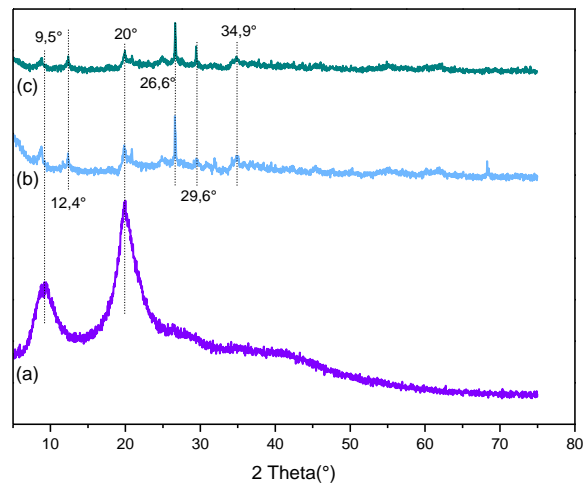


Figura 5. Difratomogramas de raios-X da QT (a), Ar-580 (b) e do compósito Ar-580/QT (c).

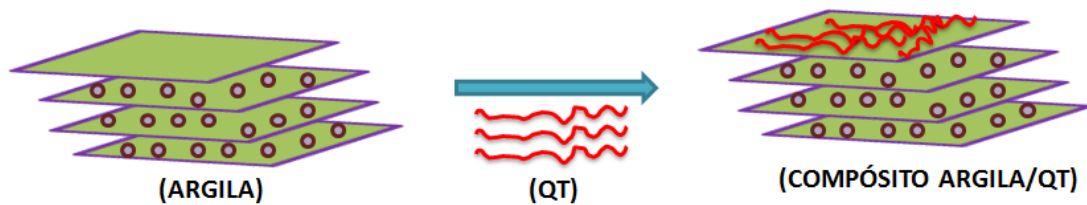


Figura 6. Modelo de interação Argila/QT.

Existem alguns fatores que podem influenciar o processo de adsorção, entre eles pode ser citado o pH.^{8,35} Por isso faz-se necessário conhecer o pH_{zpc} dos materiais para poder definir o pH no qual o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas na superfície do material,³⁶ ou seja, o pH no qual a carga da sua superfície de um sólido é igual a zero. A figura 7 apresenta os gráficos da variação de pH ($\Delta pH = pH_{final} - pH_{inicial}$), em função do pH inicial para os compósitos preparados.

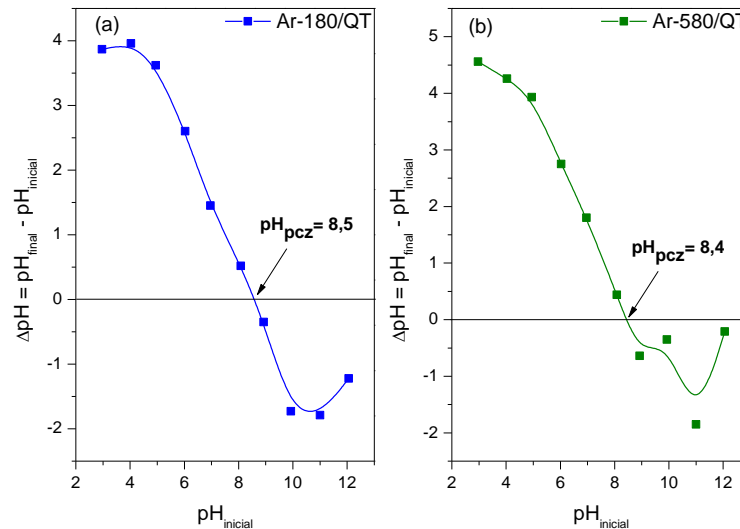


Figura 7. pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}) para os compósitos Ar-180/QT (a) e Ar-580/QT (b).

É possível verificar nos gráficos o valor do pH_{pcz} estimado dos compósitos Ar-180/QT e Ar-580/QT, sendo respectivamente, 8,5 e 8,4. Sabe-se que a determinação do pH_{pcz} serve para verificar qual a carga superficial do material estudado. Logo, pode-se inferir que para valores abaixo desse pH a superfície do material está carregada positivamente e para valores acima o oposto acontece. Sabe-se que o contaminante em estudo (corante AM) é um corante do tipo catiônico³ e desse modo não poderá ter uma boa interação com os compósitos preparados em pH abaixo do pH_{pcz} , logo compreende-se que os ensaios de adsorção do corante pelos compósitos deve ser realizada a pH acima do pH_{pcz} , pois estima-se que a superfície do compósito seja carregada negativamente devido à desprotonação de grupos funcionais em pH mais alto.¹

3.2. Estudo do pH inicial de adsorção

O efeito do pH na adsorção do corante AM pelos compósitos Ar-180/QT e Ar-580/QT foi verificado em diferentes faixas de pH (3-11) e está disposto na figura 8.

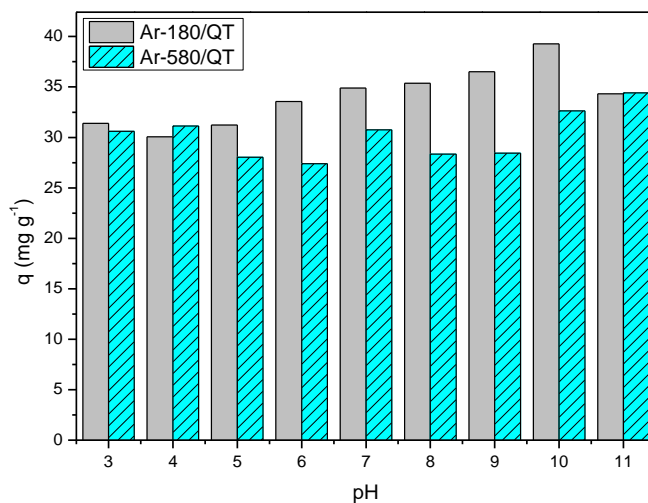


Figura 8. Quantidade de corante AM adsorvida em função do pH.

Observa-se na figura 7 que para o compósito Ar-180/QT a medida que aumenta o pH do sistema é observado também o aumento da capacidade de adsorção, obtendo um máximo em pH 10 ($39,27 \text{ mg g}^{-1}$) e tendo portanto, uma diminuição de adsorção em pH 11. Na literatura foi encontrado resultado semelhante descrito por Kausar et al.¹, onde foi observado o compósito de argila/quitosana obteve adsorção máxima em região básica. Verifica-se também, que para o compósito Ar-580/QT não há uma variação muito grande de adsorção em função do pH, tendo um máximo de adsorção em pH 11 ($34,41 \text{ mg g}^{-1}$). Com a intenção de realizar um estudo comparativo dos compósitos aqui apresentados, optou-se por realizar os próximos estudos em pH 10, considerando-o como pH ótimo de adsorção.

Além de verificar o pH inicial de adsorção dos compósitos sintetizados, foi realizado também o estudo para os materiais precursores (Ar-180, Ar-580 e QT) sendo que os pH's utilizados para o estudo foram 7 e 10, tendo em vista que a estabilidade da quitosa em meio ácido, o resultado desse estudo está apresentado na figura 9 a seguir.

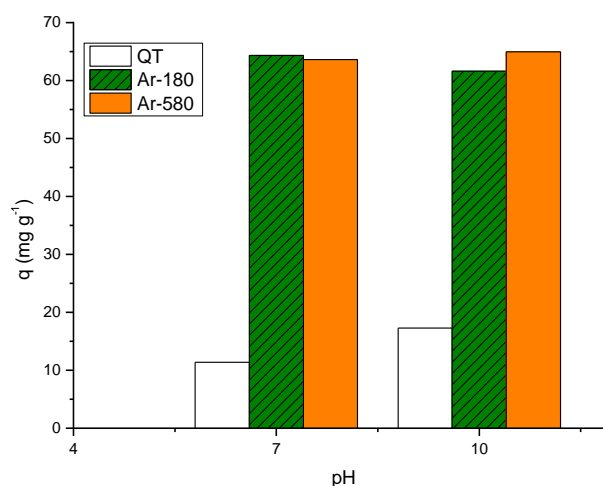


Figura 9. Quantidade de corante AM adsorvida em função do pH para os materiais precursores.

Percebe-se a partir da figura 9 que a quantidade adsorvida pelas argilas foi maior em relação a quantidade adsorvida pelos compósitos nos referidos pH's, com exceção da QT que obteve uma baixa quantidade adsorvida do corante. Desse modo, evidencia-se que em termos de aplicação utilizar apenas as argilas seria muito mais eficiente e de mais baixo custo de obtenção, em comparação aos compósitos produzidos no estudo. Isso seria relevante se caso as argilas não fossem consideradas como recursos não-renovável. Sendo assim, apesar do alto potencial geológico dos depósitos de argilas disponível no meio ambiente, como elas se enquadram na classe de recursos naturais não renováveis, portanto são de quantidade limitada, ou seja, são finitas e caso tenham uma extração exorbitante podem causar sérios danos ambientais.^{37, 38} Logo, tendo conhecimento acerca disso, é muito mais sustentável trabalhar com as argilas em conjunto com a QT, pois nesse caso há uma proporção na massa (que é menor, nesse caso) de argila para realizar a síntese do compósito com a QT. Além disso, a síntese proporciona maior estabilidade a QT em meio ácido, tendo em vista que em região ácida a quitosana é solúvel,^{39, 40} e pode-se observar no presente estudo que os compósitos sintetizado com as argilas e estudados na região ácida mantiveram suas formas, sem se solubilizarem em tal experimento.

3.3. Estudo cinético de adsorção

Foram analisados os tempos de contato necessários para cada compósito atingir o equilíbrio durante a adsorção do AM. A capacidade dos compósitos em adsorver o contaminante em função do tempo de contato é mostrada nas figuras 9 e 10, tanto para o compósito Ar-180/QT como Ar-580/QT, respectivamente.

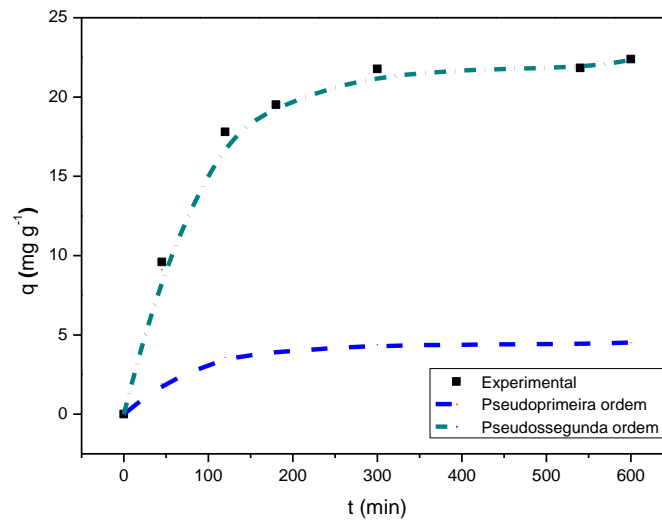


Figura 10. Cinética de adsorção do corante AM pelo compósito Ar-180/QT, experimental e ajustado aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

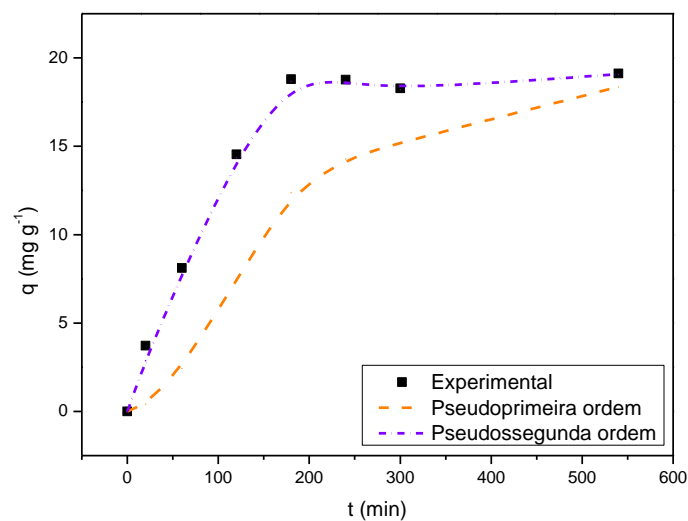


Figura 11. Cinética de adsorção do corante AM pelo compósito Ar-580/QT, experimental e ajustado aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

Observando as figuras nota-se que, para ambos os compósitos, o tempo de equilíbrio para a adsorção do contaminante está em torno de 300 minutos. Além disso, é notável que o modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem.

A tabela 3 mostra, resumidamente, os parâmetros cinéticos calculados pelo método linear, para o processo cinético realizado: os valores das constantes K, as quantidades (q_e) adsorvidas do contaminante experimental e teórica e os coeficientes de correlação para a adsorção.

Tabela 3. Parâmetros cinéticos para adsorção de corante AM em função do tempo.

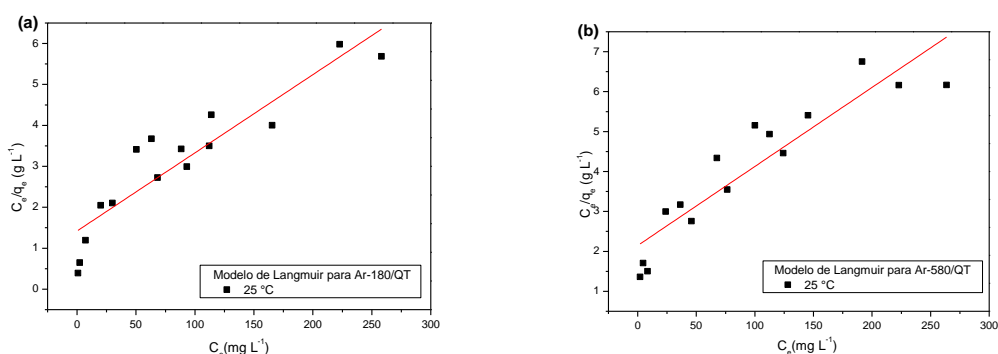
| Ar-180/QT | | | | | |
|----------------------------|-----------------------|---|---|--|----------------|
| C (mg L ⁻¹) | Modelo Cinético | q _e experimental (mg g ⁻¹) | q _e teórico (mg g ⁻¹) | K | R ² |
| 100 | Pseudo-primeira ordem | 22,3836 | 17,9404 | 0,005 (min ⁻¹) | 0,70641 |
| | Pseudo-segunda ordem | 22,3836 | 22,3059 | 0,04274 (g mg ⁻¹ min ⁻¹) | 0,99185 |
| Ar-580/QT | | | | | |
| C (mg L ⁻¹) | Modelo Cinético | q _e experimental (mg g ⁻¹) | q _e teórico (mg g ⁻¹) | K | R ² |
| 100 | Pseudo-primeira ordem | 19,1139 | 15,9258 | 0,00597 (min ⁻¹) | 0,78066 |
| | Pseudo-segunda ordem | 19,1139 | 19,0428 | 0,04672 (g mg ⁻¹ min ⁻¹) | 0,95995 |

Pode-se verificar que o coeficiente de correlação para o modelo de pseudo-segunda ordem se ajusta melhor para os dois compósitos em estudo, pois se apresentam com $R^2 > 0,95$. Além disso os valores de q_e experimental e teórico se mostram bem próximos, o mesmo não acontece com o modelo de pseudo-primeira ordem, pois pelos valores que foram encontrados verificou-se não houve uma boa resposta em comparação.

3.4. Isotermas de Adsorção

Para o estudo da isoterma de adsorção foi realizada a relação da quantidade de corante AM adsorvida pela massa do compósito em uma temperatura constante e variando-se a concentração.⁴¹

As figuras 11 e 12 retratam os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich linearizados, os quais foram utilizados para realizar o estudo da adsorção.

**Figura 12.** Modelos linear de isoterma Langmuir, a 25 °C: Ar-180/QT (a) e (b) Ar-580/QT.

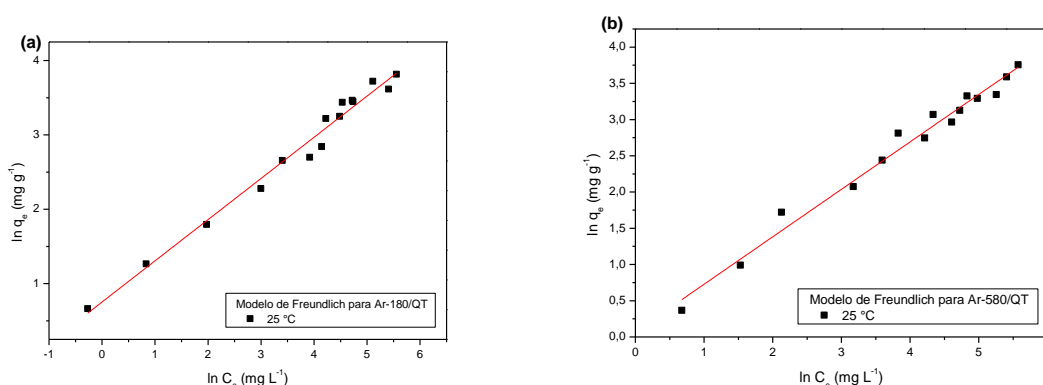


Figura 13. Modelos lineares da isoterma Freundlich, a 25 °C: Ar-180/QT (a) e (b) Ar-580/QT.

Os parâmetros para os modelos estudados estão dispostos na tabela 4. Os parâmetros fazem a previsão de qual o melhor modelo que se ajustam os dados experimentais obtidos. Ao observar o valor do coeficiente de correlação de cada modelo, nota-se que para o modelo de Freundlich, pois o mesmo se apresenta em ambos os compósitos $>0,98$. A figura 13 mostra a adequação dos dados experimentais aos modelos na sua forma não linearizada, e da mesma forma que os modelos linearizados, o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para ambos os compósitos. Desse modo, entende-se que alguns sítios que estão presentes no adsorvente são altamente energéticos e a ligação do soluto adsorvido se dá fortemente, enquanto alguns são menos energéticos e, dessa forma, a ligação se dá mais fracamente. Quanto maior o valor de n , mais forte será a interação entre adsorvato e adsorvente.⁸ Desse modo pode-se inferir que a interação entre o compósito Ar-180/QT e o corante azul de metileno será maior em relação ao híbrido Ar-580/QT.

Pela tabela verificou-se, utilizando o modelo de Freundlich, que a quantidade máxima adsorvida pelos compósitos é de aproximadamente 46,04 e 41,39 mg g^{-1} , para Ar-180/QT e Ar-580/QT, respectivamente. Logo, percebe-se que o compósito Ar-180/QT apresenta melhor eficiência na remoção do corante em comparação com o outro.

Tabela 4. Parâmetros dos modelos das Isotermas.

| | Modelo de Langmuir | | | Modelo de Freundlich | | | |
|------------------|-------------------------------------|--------------------------|--------|-------------------------------------|--|--------|--------|
| | $q_{\text{máx}} (\text{mg g}^{-1})$ | $K_L (\text{L mg}^{-1})$ | R^2 | $q_{\text{máx}} (\text{mg g}^{-1})$ | $k_F (\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1})$ | n | R^2 |
| Ar-180/QT | 52,6316 | 0,0134 | 0,8377 | 46,0396 | 2,1232 | 1,8052 | 0,9812 |
| Ar-580/QT | 50,5306 | 0,0092 | 0,8391 | 41,3873 | 1,0750 | 1,5270 | 0,9801 |

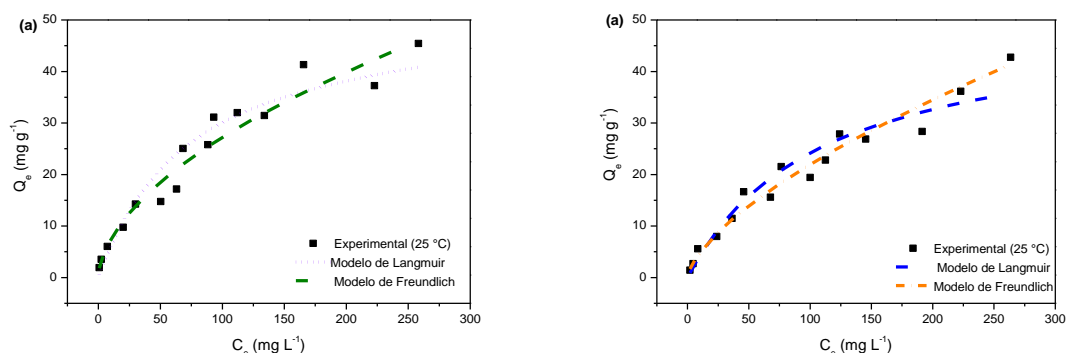


Figura 14. Comparação dos modelos não lineares da adsorção do corante AM pelos compósitos Ar-180/QT (a) e Ar-580/QT (b).

4. Conclusão

Os compósitos Ar-180/QT e Ar-580/QT foram sintetizados e aplicados na remoção do corante Azul de Metileno a partir de soluções aquosas. Os testes de caracterização dos híbridos, utilizando as técnicas de Espectroscopia na Região do Infravermelho, Difractometria de Raios-X e pH_{pcz} , comprovaram a interação que ocorreu com as argilas e a quitosana, indicando assim, a formação/síntese de novos materiais. Verificou-se também que o processo de adsorção do corante em estudo pelos compósitos sintetizados é totalmente dependente do pH da solução, sendo que o pH 10 foi considerado como pH ótimo, para ambos os materiais, nos testes de adsorção. Verificou-se no estudo cinético de adsorção que o mecanismo que os compósitos sofreram foi o de pseudo-segunda ordem, pois foi o modelo que promoveu a melhor correlação dos dados experimentais. O estudo de equilíbrio de adsorção mostrou que o melhor modelo de isoterma utilizado foi o de Freundlich, pois o mesmo revelou a melhor correlação dos dados experimentais, sendo que o $R^2 > 0,98$, para ambos os compósitos. Usando a equação de Freundlich para ajustar os dados experimentais revelaram que a capacidade máxima de adsorção para os compósitos Ar-180/QT e Ar-580/QT foi de 46,04 e 41,39 mg g^{-1} , respectivamente. Portanto, compreende-se que a síntese realizada foi eficiente tão quanto a aplicação dos compósitos na remoção do corante em estudo.

Referências Bibliográficas

¹ Kausar, A.; Naeem, K.; Hussain, T.; Nazli, Z.; Bhatti, H.; Jubeen, F.; Nazir, A.; Iqbal, M. Preparation and characterization of chitosan/clay composite for direct Rose FRN dye removal from aqueous media: comparison of linear and non-linear regression methods. *Journal Of Materials Research And Technology*, **2018**, 8, 1161. [[CrossRef](#)]

- ² Souza, K. C.; Antunes, M. L. P.; Conceição, F. T. Adsorção do corante Reativo Azul 19 em solução aquosa por lama vermelha tratada quimicamente com peróxido de hidrogênio. *Química Nova* **2013**, *36*, 651. [[CrossRef](#)]
- ³ Alfredo, A. P. C.; Gonçalves, G. C.; Lobo, V. S.; Montanher, S. F.; Rev. Adsorption of Methylene Blue in Potato Peel Using Batch and Fixed-bed Column Systems. *Revista Virtual de Química* **2015**, *7*, 1909. [[CrossRef](#)]
- ⁴ Ghosh, D.; Bhattacharyya, K. G. Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Applied Clay Science* **2002**, *20*, 295. [[CrossRef](#)]
- ⁵ Senthilkumaar, S.; Varadarajan, P. R.; Porkodi, K.; Subbhuraam, C.V.; Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies. *Journal Of Colloid And Interface Science* **2005**, *284*, 78. [[CrossRef](#)]
- ⁶ Shen, C.; Wen, Y.; Kang, X.; Liu, W. H₂O₂-induced surface modification: A facile, effective and environmentally friendly pretreatment of chitosan for dyes removal. *Chemical Engineering Journal*, **2011**, *166*, 474. [[CrossRef](#)]
- ⁷ Azizian, S.; Haerifar, M.; Bashiri, H. Adsorption of methyl violet onto granular activated carbon: Equilibrium, kinetics and modeling. *Chemical Engineering Journal* **2009**, *146*, 36. [[CrossRef](#)]
- ⁸ Nascimento, R. F.; Lima, A. C. A.; Vidal, C. B.; Melo, D. Q.; Raulino, G. S. C. *ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.
- ⁹ Castro, A. S.; Franco, C. R.; Cidade, M. J. A. Adsorção de Corantes Azul Indosol, Laranja Indosol e Vermelho Drimaren em Solução Aquosa por Argila Branca. *Revista Virtual de Química* **2018**, *10*, 1502. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰ Chagas, N. V.; Meira, J. S.; Anaissi, F. J.; Melquiades, F. L.; Quináia, S. P.; Felsner, M. L.; Justi, K. C. Preparation, Characterization of Bentonite Clay/Activated Charcoal Composites and 23 Factorial Design Application in Adsorption Studies of Methylene Blue Dye. *Revista Virtual de Química* **2014**, *6*, 1607. [[CrossRef](#)]
- ¹¹ Errais, E.; Duplay, J.; Darragi, F.; M'rabet, I.; Aubert, A.; Huber, F.; Morvan, G. Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters. *Desalination* **2011**, *275*, 74. [[CrossRef](#)]

- ¹² Elmoubarki, R.; Mahjoubi, F. Z.; Tounsadi, H.; Moustadraf, J.; Abdennouri, M.; Zouhri, A.; Albani, A. E.; Barka, N. Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Water Resources And Industry* **2015**, *9*, 16. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Omer, O. S.; Hussein, M. A.; Hussein, B. H. M.; Mgaidi, A. Adsorption thermodynamics of cationic dyes (methylene blue and crystal violet) to a natural clay mineral from aqueous solution between 293.15 and 323.15 K. *Arabian Journal Of Chemistry* **2018**, *11*, 615. [[CrossRef](#)]
- ¹⁴ Lopes, C. W.; Penha, F. G.; Braga, R. M.; Melo, D. M. A.; Pergher, S. B. C.; Petkowicz, D. I. Síntese e caracterização de argilas organofílicas contendo diferentes teores do surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio. *Química Nova* **2011**, *34*, 1152. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Lopes, C. W.; Schwanke, A.; Pergher, S. B. C.; Penha, F. G. Aplicação de uma Argila Organofílica na Remoção do Corante Azul de Metileno de Soluções Aquosas. *Perspectiva (Erexim)* **2010**, *34*, 85. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ Auta, M.; Hameed, B. H. Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. *Chemical Engineering Journal* **2014**, *237*, 352. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷ Habiba, U.; Siddique, T. A.; Lee, J. J. L.; Joo, T. C.; Ang, B. C.; Afifi, A. M. Adsorption study of methyl orange by chitosan/polyvinyl alcohol/zeolite electrospun composite nanofibrous membrane. *Carbohydrate Polymers* **2018**, *191*, 79. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ Silva, H. S. R. C.; Santos, K. S. C. R.; Ferreira, E. I. Quitosana: derivados hidrossolúveis, aplicações farmacêuticas e avanços. *Química Nova* **2006**, *29*, 776. [[CrossRef](#)]
- ¹⁹ Santos, M. C.; Cirilo, A. T. O.; Nunes, M. L. Determinação do grau de desacetilação de quitosana obtida de camarão “Saburica” (*Macrobrachium jelskii*, Miers, 1877). *Scientia Plena* **2011**, *7*, 1. [[CrossRef](#)]
- ²⁰ Messa, L.; Froes, J. D.; Souza, C.; Faez, R. Híbridos de quitosana-argila para encapsulamento e liberação sustentada do fertilizante nitrato de potássio. *Química Nova* **2016**, *39*, 1215. [[CrossRef](#)]
- ²¹ Silva, F. M.; Santana, S. A. A.; Bezerra, C. W. B.; Silva, H. A. S. Adsorção do corante têxtil azul de remazol por pseudocaule da bananeira (*musa sp*). *Cadernos de Pesquisa* **2010**, *17*, 71. [[Link](#)]
- ²² Góes, M. C. C. Palha da Carnaúba (*copernicia cerifera*) como removedor dos corantes Azul de Metileno e Cristal Violeta. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Maranhão, 2013. [[Link](#)]

- ²³ Toaldo, L. T. Microesferas magnéticas de quitosana para remoção do corante violeta de metila 2B em meio aquoso. *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Caxias do Sul, 2015. [[Link](#)]
- ²⁴ Silva, J. E.; Rodrigues, F. I. L.; Pacífico, S. N.; Santiago, L. F.; Muniz, C. R.; Saraiva, G. D.; Nascimento, R. F.; Sousa Neto, V. O. Study of Kinetics and Adsorption Equilibrium Employing Chemically Modified Coconut Shell for the Removal of Pb(II) from Synthetic Bath. *Revista Virtual de Química* **2018**, *10*, 1248. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Tractz, G.; Maia, G.; Dias, B.; Ignachewski, F.; Rodrigues, P. Avaliação da adsorção e estudo eletroquímico de células solares produzidas com TiO₂ e corante extraído do hibiscus. *Química Nova* **2018**, *41*, 512. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Mariani, F. Q.; Villalba, J. C.; Anaissi, F. J. Caracterização Estrutural de Argilas Utilizando DRX com Luz Síncrotron, MEV, FTIR e TG-DTG-DTA. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry* **2013**, *5*, 249. [[CrossRef](#)]
- ²⁷ Jović-Jovičić, N.; Mojović, Z.; Darder, M.; Aranda, P.; Ruiz-Hitzky, E.; Banković, P.; Jovanović, D.; Milutinović-Nikolić, A. Smectite-chitosan-based electrodes in electrochemical detection of phenol and its derivatives. *Applied Clay Science* **2016**, *124-125*, 62. [[CrossRef](#)]
- ²⁸ Topcu, C.; Caglar, B.; Onder, A.; Coldur, F.; Caglar, S.; Guner, E. K.; Cubuk, O.; Tabak, A. Structural characterization of chitosan-smectite nanocomposite and its application in the development of a novel potentiometric monohydrogen phosphate-selective sensor. *Materials Research Bulletin* **2018**, *98*, 288. [[CrossRef](#)]
- ²⁹ Cacciotti, I.; Lombardelli, C.; Benucci, I.; Esti, M. Clay/chitosan biocomposite systems as novel green carriers for covalent immobilization of food enzymes. *Journal Of Materials Research And Technology* **2019**, *8*, 3644. [[CrossRef](#)].
- ³⁰ Cogo, Jovana Marli. Caracterização e funcionalização de argila esmectita de alteração basáltica e utilização na remoção de corante com processo de adsorção: estudo da cinética e equilíbrio do processo. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Mato Grosso, 2011. [[Link](#)]
- ³¹ Balduino, A. P. Z. Estudo da Caracterização e composição de argilas de uso cosmético. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Goiás, 2016. [[Link](#)]
- ³² Cheikh, D.; García-Villén, F.; Majdoub, H.; Zayani, M. B.; Viseras, C. Complex of chitosan pectin and clay as diclofenac carrier. *Applied Clay Science* **2019**, *172*, 155. [[CrossRef](#)]

- ³³ Souza, J. R. Estudo da desacetilação da quitosana e obtenção de suas nanopartículas para aplicação em engenharia de tecidos: estudo da cinética e equilíbrio do processo. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2017. [[Link](#)]
- ³⁴ Santos, B. F.; Maciel, M.; Tavares, A. A.; Fernandes, C. Q. B. A.; Sousa, W. B.; Fook, M. L.; Leite, I. F.; Silva, S. L. Synthesis and Preparation of Chitosan/Clay Microspheres: Effect of Process Parameters and Clay Type. *Materials*, v. 11, n. 12. **2018**. [[CrossRef](#)]
- ³⁵ Duarte-Neto, J. F., Cartaxo, J. M.; Neves, G. A.; Menezes, R. R. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* **2014**, 9, 51. [[CrossRef](#)]
- ³⁶ Deolin, M. H. S.; Fagnani, H. M. C.; Arroyo, P. A.; Barros, M. A. S. D. Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes. *8º Encontro Internacional de Produção Científica Cesumar*, 2013, Maringá. [[Link](#)]
- ³⁷ Holanda, R. M.; Silva, B. B. Cerâmica Vermelha – Desperdício na Construção Versus Recurso Natural Não Renovável: Estudo de Caso nos Municípios de Paudalho/PE e Recife/PE. *Revista Brasileira de Geografia Física* **2011**, 4, 872. [[Link](#)]
- ³⁸ Paz, Y. M.; Holanda, R. M.; El-Deir, S. G. Uso da argila no processo produtivo da cerâmica vermelha: Um estudo de caso no município de Paudalho, Pernambuco. *Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável* **2015**, 10, 283. [[CrossRef](#)]
- ³⁹ Abreu, F. O. M. S.; Castro, A. M.; Silva, P. V.; Cavalcante, L. G.; Nascimento, A. P.; Matos, J.E. X. Propriedades e Características da Quitosana Obtida a Partir do Exoesqueleto de Caranguejo-Uçá Utilizando Radiação de Micro-Ondas. *Polímeros Ciência e Tecnologia* **2013**, 23, 630. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁰ Felipe, L. O.; Rabello, L. A.; Júnor, E. N. O.; Santos, I. J. B. Quitosana: da Química Básica à Bioengenharia. *Química Nova na Escola*, **2017**, 39, 312. [[CrossRef](#)]
- ⁴¹ Sá, Í. P.; Filho, E. O. S.; Nascimento, W. G.; Ferreira, M. L. O.; Braga, V. S.; Estrela, T. S.; Castro, G. R.; Amorim, F. A. C. Study of the Cu(II) Removal from Aqueous Medium Using Carbon Prepared from Licuri Shell (*Syagrus coronata*). *Revista Virtual de Química* **2017**, 9, 2121. [[CrossRef](#)]