



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC
Centro Tecnológico, de Ciências Exatas e Educação – CTE
Coordenadoria Especial de Engenharia de Materiais

Andressa Luíza Ratajk

**NANOCOMPÓSITO DE QUITOSANA FUNCIONALIZADA COM AMINOSILANO
PARA ADSORÇÃO DO CORANTE ALARANJADO DE METILA**

Blumenau - SC

2025

Andressa Luíza Ratajk

**NANOCOMPÓSITO DE QUITOSANA FUNCIONALIZADA COM AMINOSILANO
PARA ADSORÇÃO DO CORANTE ALARANJADO DE METILA**

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao curso de Engenharia de Materiais do Campus Blumenau da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharela em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof.^a Dra.^a Larissa Nardini Carli
Coorientadores: Prof. Dr. Cristiano da Silva Teixeira e Prof. Dr. Tales da Silva Daitx

Blumenau - SC

2025

Ficha catalográfica gerada por meio de sistema automatizado gerenciado pela BU/UFSC.

Dados inseridos pelo próprio autor.

Ratajk, Andressa Luíza

Nanocompósito de quitosana funcionalizada com aminosilano para adsorção do corante alaranjado de metila / Andressa Luíza Ratajk ; orientadora, Larissa Nardini Carli, coorientador, Cristiano da Silva Teixeira, coorientador, Tales da Silva Daixt, 2025.

71 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau, Graduação em Engenharia de Materiais, Blumenau, 2025.

Inclui referências.

1. Engenharia de Materiais. 2. Desenvolvimento de nanocompósitos. 3. modificação de polímeros. 4. Adsorção de corantes. I. Carli, Larissa Nardini. II. Teixeira, Cristiano da Silva . III. Daixt, Tales da Silva IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia de Materiais. V. Título.

Andressa Luíza Ratajk

**NANOCOMPÓSITO DE QUITOSANA FUNCIONALIZADA COM AMINOSILANO
PARA ADSORÇÃO DO CORANTE ALARANJADO DE METILA**

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de bacharela e aprovado em sua forma final pelo Curso de Engenharia de Materiais.

Blumenau, 08 de dezembro de 2025.

Insira neste espaço
a assinatura

Andressa Luíza Ratajk
Acadêmica

Banca examinadora:

Insira neste espaço
a assinatura

Prof.(a) Dr.(a) Larissa Nardini Carli
Orientadora

Universidade Federal de Santa Catarina

Insira neste espaço
a assinatura

Prof.(a) Dr.(a) Andrea Cristiane Krause Bierhalz

Universidade Federal de Santa Catarina

Insira neste espaço
a assinatura

Prof. Dr. Marcelo Giovanela
Universidade de Caxias do Sul

Blumenau, 2025.

Dedico este trabalho à minha família e aos meus amigos, que estiveram comigo em cada desafio, e às incontáveis xícaras de café que nos acompanharam nesta jornada.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha imensa gratidão à minha família, pelo apoio incondicional em todos os momentos, especialmente à minha mãe, que por diversas tardes ouviu minhas reclamações e sempre me incentivou dizendo: “você consegue”, assim como meu companheiro Willian Silveira. Agradeço também aos meus amigos pela compreensão durante minhas ausências, pelas mensagens perguntando se estava tudo bem e por me acompanharem ao longo de toda a graduação, oferecendo ajuda sempre que precisei: Chen Hsuan, Gabriel Evangelho, Lucas Grutzmacher e Lucas Reinke. Sem vocês, tudo seria mais difícil.

Deixo também meu carinho à memória de Ória Dhein, Alexandre Kirichenco e Adriana Pizzolli, que partiram antes de ver esta conquista. Cada um deles, à sua maneira, deixou marcas na minha vida, pelo amor, pela amizade e pelos ensinamentos que continuam. Levo comigo o que aprendi com eles e dedico parte desta vitória às lembranças que guardo com tanto afeto.

Agradeço, especialmente, à minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Larissa Nardini Carli, pela dedicação e confiança ao longo deste trabalho, pela oportunidade de integrar o grupo NanoBio por três anos (e contando), pelas risadas e, principalmente, por estar presente nos momentos em que acreditei que tudo daria errado, lembrando-me com sabedoria que “isso é a pesquisa”. Estendo meus agradecimentos aos meus coorientadores, Prof. Dr. Cristiano da Silva Teixeira e Prof. Dr. Tales da Silva Daitx, que estiveram presentes durante todo o desenvolvimento deste estudo, contribuindo com sugestões essenciais, apoio constante aos meus devaneios científicos e, acima de tudo, bom humor e leveza.

Por fim, agradeço aos meus colegas de laboratório, que estiveram ao meu lado diariamente, oferecendo dicas, auxílio e o mais importante, mantendo a fofoca sempre em dia. Meus agradecimentos especiais a: Me. Pâmela Rosa, Tânia da Silva, Ana Carolina Mendes, Júlia Bertoldi, Me. Matheus Hemkemaier, Eric Tatsuo, Diego Reif e Thiago Moraes. Sou muito grata por ter vivido esse capítulo ao lado de vocês.

RESUMO

Os corantes sintéticos persistem no meio ambiente durante longos períodos, causando efeitos negativos à fauna e à flora. O alto custo e a baixa sustentabilidade associados aos métodos convencionais de remoção desses compostos têm motivado a busca por alternativas mais econômicas e ambientalmente corretas. Neste trabalho de conclusão de curso, foi realizada a síntese e a caracterização de um nanocompósito de quitosana funcionalizada com aminosilano contendo nanopartículas de magnetita e prata, visando a adsorção do corante aniônico alaranjado de metila. A funcionalização do polímero com o aminosilano teve como objetivo aumentar o número de sítios ativos NH_2 , favorecendo o processo de adsorção do corante aniônico. A incorporação de nanopartículas de magnetita permitiu a recuperação do material por meio de um campo magnético externo, enquanto as nanopartículas de prata contribuíram para a prevenção da formação de biofilmes que comprometem o processo de adsorção em meio aquoso. O nanocompósito foi obtido a partir da magnetita sintetizada pelo método de coprecipitação química, seguida da sua inserção a uma matriz de quitosana funcionalizada com *N*-[3-(trimetoxisilil)propil]etilenodiamina, em meio coloidal contendo as nanopartículas de prata dispersas. As caracterizações físico-químicas confirmaram o sucesso da funcionalização na quitosana, gerando um nanocompósito com maior quantidade de nanopartículas de prata, tamanho médio de partícula em torno de 130 nm e superfície mais irregular, contribuindo para o ancoramento do corante. A modificação com o silano também promoveu uma mudança do pH no ponto de carga zero, favorecendo a interação eletrostática entre o nanocompósito e o corante, resultando em uma remoção > 99%, enquanto que para o nanocompósito não funcionalizado este percentual foi de 6,3%, nas condições de: 10 mL de MO com 35 mg L⁻¹, 10 mg de massa, pH = 6,0, 180 min e 100 rpm. Os estudos de cinética indicaram que o processo segue um modelo de pseudo-segunda ordem, enquanto o equilíbrio sugere um comportamento misto, com contribuição de 46% de Langmuir e 54% de Freundlich, com capacidade máxima de adsorção de 102 mg g⁻¹. Os parâmetros termodinâmicos indicaram que a adsorção ocorre de forma espontânea, acompanhada de uma redução na entropia devido à organização das moléculas de corante na superfície do adsorvente. A alta complexidade na composição dos nanocompósitos modificado promoveu um mecanismo conjunto de fisissorção e quimissorção, que foi favorecido em pH 4,0 à 6,0, pela protonação dos grupos NH_2 . Por fim, o nanocompósito apresentou potencial de reutilização, mantendo 61% de eficiência de remoção no segundo ciclo de uso.

Palavras-Chave: aminosilano; corantes; magnetita; nanopartículas de prata; tratamento de efluentes.

ABSTRACT

Synthetic dyes persist in the environment for long periods, causing harmful effects on ecosystems and living organisms. The high cost and low sustainability associated with conventional methods for removing these compounds have motivated the search for more economical and environmentally friendly alternatives. In this work, a nanocomposite based on chitosan functionalized with an aminosilane and containing magnetite and silver nanoparticles was synthesized and characterized for the adsorption of the anionic dye methyl orange. The functionalization of the polymer with aminosilane was intended to increase the number of amine active sites, enhancing the adsorption process of the anionic dye. The incorporation of magnetite nanoparticles enabled the recovery of the material upon application of an external magnetic field, while the silver nanoparticles contributed to preventing biofilm formation, which can hinder adsorption in aqueous media. The nanocomposite was obtained from magnetite synthesized by the chemical co-precipitation method, followed by its incorporation into a chitosan matrix functionalized with N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine, in a colloidal medium containing dispersed silver nanoparticles. Physicochemical characterizations confirmed the successful functionalization of chitosan, resulting in a nanocomposite with a higher content of silver nanoparticles, an average particle size of approximately 130 nm, and a more irregular surface, which contributed to dye anchoring. The silane modification also promoted a shift in the pH at the point of zero charge, favoring electrostatic interactions between the nanocomposite and the dye, resulting in a removal efficiency greater than 99%, whereas the non-functionalized nanocomposite achieved only 6.3% removal under the following conditions: 10 mL of methyl orange at 35 mg L⁻¹, adsorbent mass of 10 mg, pH = 6.0, contact time of 180 min, and agitation speed of 100 rpm. Kinetic studies indicated that the adsorption process follows a pseudo-second-order model, while equilibrium data suggested a mixed behavior, with contributions of 46% from the Langmuir model and 54% from the Freundlich model, and a maximum adsorption capacity of 102 mg g⁻¹. Thermodynamic parameters indicated that adsorption occurs spontaneously and is accompanied by a decrease in entropy due to the organization of dye molecules on the adsorbent surface. The high compositional complexity of the modified nanocomposite promoted a combined mechanism of physisorption and chemisorption, which was favored in the pH range of 4.0 to 6.0 due to the protonation of NH₂ groups. Finally, the nanocomposite exhibited potential for reuse, maintaining 61% removal efficiency in the second adsorption cycle.

Keywords: aminosilane; dyes; magnetite; silver nanoparticles; wastewater treatment.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AgNPs	Nanopartículas de prata
C_o	Concentração inicial do soluto (mg L^{-1})
C_e	Concentração do soluto no equilíbrio (mg L^{-1})
C_t	Concentração do soluto no tempo t (mg L^{-1})
ΔG°	Varição da energia livre de Gibbs (kJ mol^{-1})
ΔH°	Varição da entalpia (kJ mol^{-1})
ΔS°	Varição de entropia ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
EDS	Espectroscopia por dispersão de energia por raios X
k_1	Constante de velocidade para pseudo-primeira ordem (min^{-1})
k_2	Constante de velocidade para pseudo-segunda ordem ($\text{g min}^{-1} \text{mg}^{-1}$)
k_c	Constante de equilíbrio termodinâmico
K_F	Constante isotérmica para Freundlich (L g^{-1})
K_L	Constante isotérmica para Langmuir (L mg^{-1})
Mgt	Magnetita
MO	Alaranjado de metila
M2	Nanocompósito sem funcionalização
M2S	Nanocompósito funcionalizado
pH_{PCZ}	pH no ponto de carga zero
q_e	Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1})
q_m	Capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1})
q_t	Capacidade de adsorção no tempo t (mg g^{-1})
Qui	Quitossana
QuiS	Quitossana silanizada
R_L	Fator de separação
t	Tempo
T	Temperatura
TGA	Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	12
2 OBJETIVO GERAL.....	14
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	15
3.1 CORANTES ORGÂNICOS.....	15
3.1.1 ALARANJADO DE METILA.....	17
3.2 ADSORÇÃO.....	18
3.3 VARIÁVEIS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE CORANTES.....	20
3.3.1 CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	21
3.3.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	22
3.3.3 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS.....	23
3.4 MATERIAIS ADSORVENTES.....	24
4 METODOLOGIA.....	28
4.1 MATERIAIS.....	28
4.2 MODIFICAÇÃO DA QUITOSANA.....	28
4.3 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA.....	29
4.4 SÍNTESE DO NANOCOMPÓSITO FUNCIONALIZADO.....	29
5 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS SINTETIZADOS.....	31
5.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA.....	31
5.2 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA.....	31
5.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA.....	32
5.4 ENSAIO DE pH NO PONTO DE CARGA ZERO.....	32
5.5 ESTUDO DE ADSORÇÃO DO CORANTE MO.....	33
5.6 ENSAIOS DE REUSO.....	34
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	35
6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS.....	35
6.2 pHPCZ.....	48
6.3 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO.....	49

6.4 AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	52
6.5 AVALIAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	56
6.6 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO pH INICIAL DO MEIO.....	58
6.7 AVALIAÇÃO DA TERMODINÂMICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	60
6.8 CICLOS DE REUSO.....	63
7 CONCLUSÃO.....	65
REFERÊNCIAS.....	67

1 INTRODUÇÃO

Os corantes são substâncias que contém vários componentes em sua composição, utilizadas em vários setores industriais, incluindo têxteis, alimentícias, papel e plástico para conferir cor aos mais diversos produtos. O desenvolvimento dos corantes sintéticos representou um grande avanço para a indústria, pois permitiu o desenvolvimento de novas tonalidades de cores, mais intensas e estáveis. No entanto, essas vantagens trouxeram junto consigo problemas ambientais, considerando que a presença de corantes na água causa sérios impactos ambientais, uma vez que este recurso é essencial à vida. Muito usados na indústria têxtil, os corantes persistem no ambiente e são prejudiciais mesmo em baixas concentrações (Robinson *et al.*, 2001). A contaminação em altas concentrações impede a penetração de luz, reduz a oxigenação, altera a composição química e compromete tanto a sobrevivência de espécies aquáticas quanto a qualidade da água para uso humano (Al-Tohamy *et al.*, 2022). Diversos métodos foram desenvolvidos para minimizar esses danos, divididos em físicos, químicos e biológicos (Robinson *et al.*, 2001).

Um dos métodos mais utilizados é a adsorção utilizando carvão ativado, em razão da estrutura de poros bem desenvolvida. Porém, seu uso é limitado pelo alto custo de produção e regeneração, que exige pressões e temperaturas elevadas (Tan *et al.*, 2015). Esses fatores, junto com a baixa sustentabilidade dos processos, têm impulsionado a busca por adsorventes alternativos, mais sustentáveis e econômicos (Ahmed; Hameed; Hummadi, 2020; Tan *et al.*, 2015). Neste cenário, a quitosana destaca-se por sua alta eficiência de adsorção, baixo custo, origem renovável e presença de grupos funcionais ativos (NH₂ e OH), que aumentam a reatividade e permitem modificações na estrutura para otimizar suas propriedades (Sadiq *et al.*, 2021).

A modificação da quitosana com aminosilano é uma técnica utilizada para aumentar a sua capacidade de adsorção devido à maior disponibilidade de grupos amino para interação com as moléculas de corante (Lima *et al.*, 2019). No presente trabalho, o *N*-[3-(trimetoxisilil)propil]etilenodiamina foi escolhido como um aminosilano com terminação amina, grupo funcional hidrofílico, com o intuito de aumentar os grupos amino na superfície da quitosana, bem como melhorar a cationicidade e conseqüentemente a capacidade adsortiva para remoção do corante aniônico alaranjado de metila (Vakili *et al.*, 2015).

Para dar mais funcionalidade ao material, foram adicionadas nanopartículas de magnetita (Mgt), que possibilitam a recuperação das partículas do nanocompósito por meio da aplicação de um campo magnético externo, e nanopartículas de prata (AgNPs), que inibem a

formação de biofilmes que comprometem o processo de adsorção em meio aquoso ao longo do tempo (Chauke; Munonde; Mketi, 2025).

Conforme exposto acima, o desenvolvimento e aplicação dos nanocompósitos de quitosana funcionalizada com aminosilano para a remoção de corantes de efluentes atende aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) 6 e 14 da ONU. O ODS 6 é contemplado ao promover tecnologias capazes de melhorar a qualidade da água, para garantir a disponibilidade e a gestão sustentável de água potável e do saneamento para todos. Complementar a isso, o ODS 14 é atendido ao reduzir poluentes que atingem os rios, mares e ecossistemas aquáticos, mitigando impactos sobre a vida na água e favorecendo a conservação dos recursos hídricos. Dessa forma, o presente trabalho apoia a disponibilidade de água potável e proteção da vida na água, alinhando-se às metas globais de sustentabilidade.

2 OBJETIVO GERAL

Diante da problemática apresentada no capítulo anterior, o principal objetivo deste trabalho foi a obtenção de nanocompósitos de quitosana modificada com o aminosilano *N*-[3-(trimetoxisilil)propil]etilenodiamina, contendo nanopartículas de magnetita e prata para adsorção do corante aniônico alaranjado de metila (MO).

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para que o objetivo geral deste trabalho fosse alcançado, delineou-se os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar a influência da modificação da quitosana com aminosilano na formação das nanopartículas de prata e no processo de adsorção do corante MO;
- Correlacionar a morfologia e as propriedades dos materiais obtidos com a eficiência do processo de adsorção;
- Determinar a cinética e o mecanismo de adsorção assim como os parâmetros termodinâmicos do processo (ΔG° , ΔH° e ΔS°);
- Avaliar a possibilidade de reuso do material recuperado em novos ciclos de tratamento.

3 REVISÃO DA LITERATURA

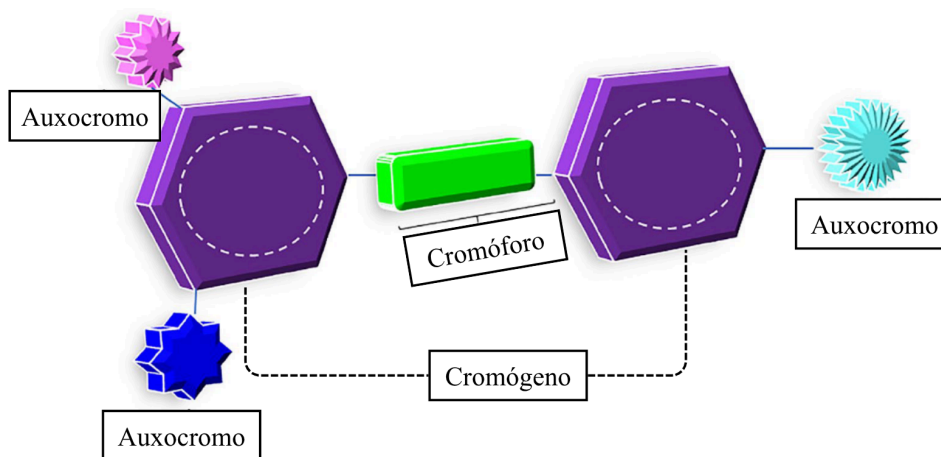
3.1 CORANTES ORGÂNICOS

Os corantes orgânicos são aditivos importantes para tornar produtos desenvolvidos na indústria mais atrativos, como roupas, comidas e embalagens. A relação entre cor e estrutura química é alcançada por meio de um par cromógeno-cromóforo, além de um auxocromo (Nath *et al.*, 2025).

A maioria dos corantes é composta por substâncias orgânicas aromáticas. O benzeno, o naftaleno e outros hidrocarbonetos aromáticos absorvem luz na região do ultravioleta, mas não na região do visível, sendo portanto, incolores. Para que ocorra absorção na faixa do visível, os núcleos aromáticos devem originar moléculas maiores conhecidas como cromógenos, que por fim, nem sempre apresentam natureza aromática (Yaneva *et al.*, 2022).

Os cromóforos correspondem a arranjos específicos de ligações duplas conjugadas, capazes de promover conjugação estendida, e constituem a base para a classificação de corantes de acordo com diversos radicais acoplados ao cromógeno: azo (N=N), nitroso (R-N=O), nitro (-NO₂), carbonila (C=O) e grupos contendo enxofre (C=S, entre outros). Por fim, o auxocromo, que possui a capacidade de doar ou retirar elétrons, é necessário para gerar ou intensificar a coloração desses agentes (Kassa; Engida; Endaye, 2025; Nath *et al.*, 2025). A representação esquemática das partes que compõem os corantes orgânicos está apresentada na Figura 1.

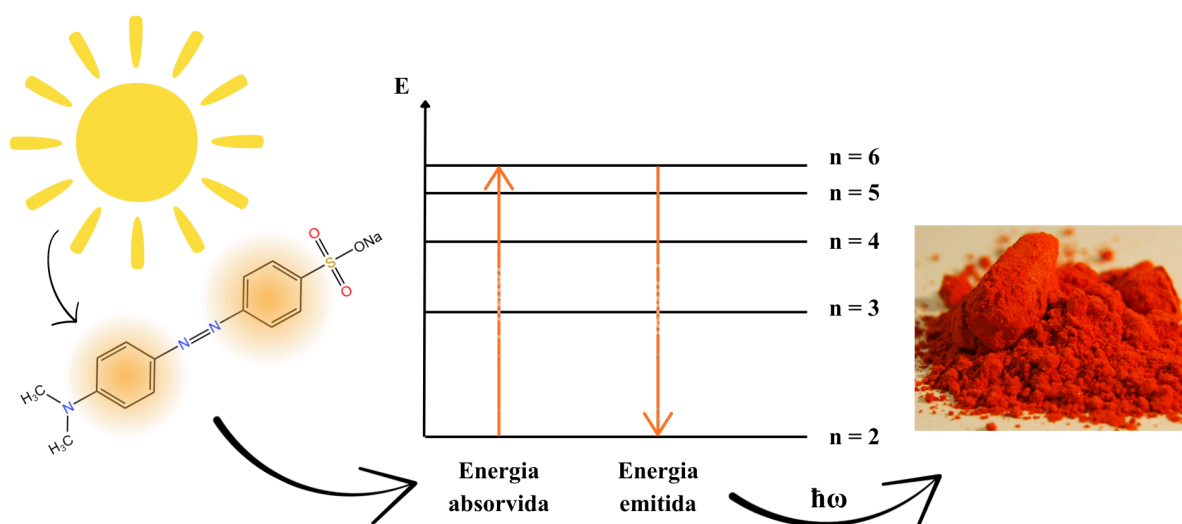
Figura 1 - Representação esquemática das partes que compõem os corantes orgânicos, destacando os principais grupos: cromóforos, cromógenos e auxocromos.



Fonte: Adaptado de Yaneva *et al.*, (2022).

As ligações conjugadas presentes nesses componentes, via interações π -elétrons, facilitam a propriedade de absorção de luz, seguida da excitação para um estado mais energético. Quando esses elétrons emitem os fótons absorvidos, a energia liberada corresponde a um comprimento de onda da luz visível, produzindo a cor associada à referida transição (Kassa; Engida; Endaye, 2025; Nath *et al.*, 2025). A Figura 2 mostra o mecanismo de absorção da luz pela molécula de MO, onde os fótons da luz são absorvidos e posteriormente emitidos na coloração laranja.

Figura 2 - Esquema de absorção de fótons pelo corante MO, mostrando a transição eletrônica gerada pela radiação absorvida, e posterior decaimento, emitindo energia e gerando a cor observada.



Fonte: Autora (2025).

Cabe salientar que o impacto dos corantes na indústria é enorme, devido principalmente às novas possibilidades de colorações vividas, estabilidade química e boa relação custo-benefício. No entanto, esses benefícios se tornam um problema ambiental uma vez que os principais contribuintes para a escalada da poluição ambiental vêm dos corantes industriais, que são o maior grupo de contaminantes orgânicos. Estudos relatam que cerca de 20% do total de corantes produzidos no mundo são perdidos no processo de tingimento, e em diversas regiões do mundo, não há legislação ou fiscalização quanto ao descarte desses efluentes sem tratamento prévio (Farhan Hanafi; Sapawe, 2020; Herawati *et al.*, 2026). No Brasil, a legislação acerca de tratamento de efluentes industriais é mais rigorosa (Resolução nº

430/2011 do CONAMA), de modo que os padrões quantitativos de referência para a indústria têxtil são definidos com base na demanda bioquímica/química de oxigênio, sólidos em suspensão, pH e temperatura. O controle desses parâmetros visa a redução dos impactos dos processos de beneficiamento têxtil. Métodos de floculação e adsorção já são empregados para tratar esses efluentes, no entanto esses métodos não são eficientes para remoção total dos contaminantes presentes na água (Cunha *et al.*, 2019).

Quando lançados indevidamente em água, esses compostos são transportados por longas distâncias e permanecem na água e/ou no solo durante longos períodos de tempo, colocando em risco a saúde dos organismos vivos e reduzindo a fertilidade do solo, bem como a atividade fotossintética das plantas aquáticas, o que resulta no desenvolvimento de condições anaeróbias para a fauna e flora aquáticas (Farhan Hanafi; Sapawe, 2020; Ratajk *et al.*, 2025).

Estatisticamente, os corantes azo são os mais amplamente utilizados, representando até 65%-70% da produção total de corantes. Um exemplo de corante azo é o MO, que pode causar vômitos e diarreia em seres humanos e, altos níveis de exposição, podem até resultar em morte, uma vez que este corante pode ser metabolizado por microrganismos intestinais gerando aminas aromáticas (Farhan Hanafi; Sapawe, 2020).

A poluição das águas tem se tornado uma das principais ameaças ambientais nas últimas décadas, impulsionada por fatores como industrialização, urbanização e descarga inadequada de efluentes domésticos e industriais. Entre os poluentes mais preocupantes, destacam-se os corantes sintéticos, os metais pesados e outros resíduos industriais. Os corantes, em particular, representam um grave risco ambiental e à saúde (Nath *et al.*, 2025). Quando estão na forma de traço, os sistemas de tratamento de água não são eficientes para o controle desses contaminantes.

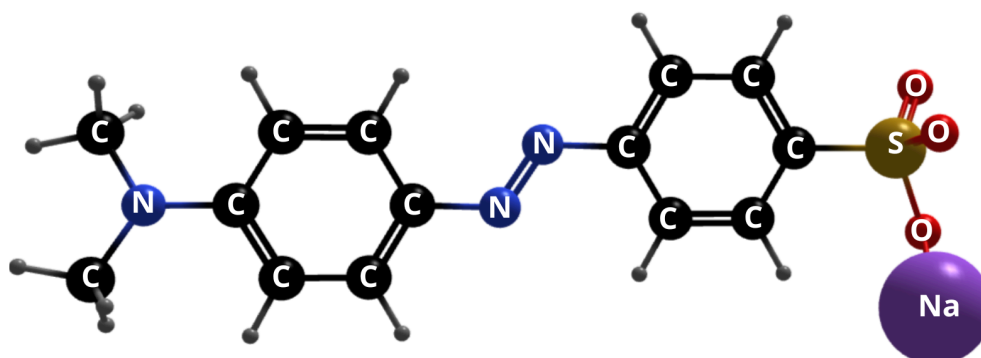
3.1.1 ALARANJADO DE METILA

O MO é um corante sintético da classe dos azo corantes, além de ser amplamente utilizado na indústria têxtil ainda é um indicador de pH para titulações. Em meios ácidos, sua coloração tende ao vermelho, enquanto em meios básicos a tonalidade que prevalece é amarelada. Ele é solúvel em vários meios, como água e etanol, e concede tonalidades alaranjadas intensas (Bisht *et al.*, 2021; Iwuozor *et al.*, 2021; Sajin Ka; Anoobkumar KI; Rasa Ok, 2020).

Sua estrutura contém um grupo sulfonato ($-\text{SO}_3\text{Na}$), que dissocia em água formando um grupo sulfônico ($-\text{SO}_3\text{H}$), e um grupo azo ($\text{N}=\text{N}$), conforme mostrado na Figura 3. O grupo sulfônico é responsável pela alta solubilidade do MO em água e o caráter aniônico, enquanto a presença do grupo azo tem relação com a sua toxicidade, efeitos carcinogênicos e prejudiciais ao meio ambiente, seres vivos e aquáticos, mesmo em baixas concentrações (Stojadinović, 2025). No equipamento de espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis), o MO pode ser identificado por uma banda com máximo de absorvância em 464 nm quando em água (Bisht *et al.*, 2021).

O MO é estável, apresenta baixa biodegradabilidade e é solúvel em água, sendo, portanto, difícil de remover de soluções aquosas por métodos comuns de purificação ou tratamento de água. Assim a adsorção surge como uma alternativa para sua remoção.

Figura 3 - Estrutura molecular do corante MO, mostrando o grupo azo ($-\text{N}=\text{N}-$) e demais grupos funcionais.



Fonte: Adaptado de Bisht *et al.*, (2021)

3.2 ADSORÇÃO

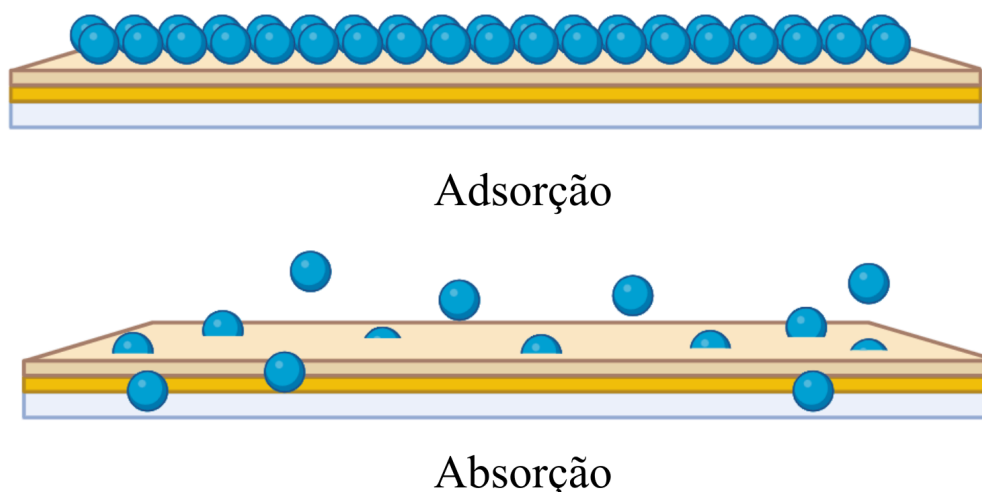
A adsorção é um fenômeno baseado na ligação física ou química do adsorvato (moléculas, átomos e íons) à superfície de um adsorvente, um material sólido com elevada área específica que foi projetado para reter seletivamente determinadas moléculas de um sistema. Esse processo é classificado de acordo com a natureza da superfície do adsorvente de seus grupos funcionais, podendo ser dividido em adsorção física, química ou eletrostática. Em todos os casos, a formação das camadas de adsorvato ocorre próxima à superfície do adsorvente, impulsionado por forças motrizes e pela presença de sítios ativos capazes de estabelecer interações específicas (Pourhakkak, *et al.* 2021).

A adsorção física é governada por interações intermoleculares, como Van der Waals ou dipolo-dipolo, e interações eletrostáticas, sendo considerada facilmente reversível. Já a adsorção química envolve a formação de ligações mais fortes, como as covalentes ou iônicas, ou ainda, interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio, que ocorrem entre grupos funcionais na superfície do adsorvente e o adsorvato. Nesse caso, o processo de dessorção tende a ser mais difícil devido à natureza das interações químicas estabelecidas (Pourhakkak, *et al.* 2021).

O termo “sorção” é utilizado para englobar tanto os processos de adsorção como de absorção, que se diferenciam principalmente pela região em que ocorre a retenção do contaminante. Na absorção, o adsorvato penetra o volume interno de outro material, denominado absorvente, sendo incorporado à sua estrutura. Trata-se de um processo de separação no qual os componentes da fase fluida são transferidos para o interior do material, permitindo a remoção de contaminantes dissolvidos da solução. Já na adsorção, a interação ocorre predominantemente na superfície do sólido com grande área específica, que são importantes para a fixação das moléculas adsorvidas (Pourhakkak, *et al.*, 2021). Na Figura 4, está esquematizado as diferentes interações no processo de adsorção e absorção.

Além disso, o processo de adsorção depende da transferência de espécies da solução para o adsorvente, ocorrendo até o estabelecimento do equilíbrio entre os contaminantes residuais e os valores adsorvidos. Diferentemente da absorção, cuja taxa de reação tende a ser uniforme, a adsorção apresenta uma cinética mais lenta, progredindo gradualmente até atingir o equilíbrio (Pourhakkak, *et al.*, 2021).

Figura 4 - Distinção entre as interações moleculares características da adsorção (superficial) e absorção (volume - interior do absorvente).



Fonte: Adaptado de Pourhakkak *et al.*, (2021) em Biorender.

3.3 VARIÁVEIS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE CORANTES

Conforme amplamente relatado na literatura, entre os diferentes métodos de tratamento de efluentes, a adsorção se destaca por sua eficiência, simplicidade operacional e baixo custo em relação à outros processos. A presença de poros no adsorvente confere uma grande área específica, o que favorece uma remoção rápida e eficaz das moléculas de corante presentes na solução. Contudo, a eficiência desse processo depende de diversos fatores, como tempo de contato, quantidade de adsorvente, concentração inicial do corante, pH inicial da solução e temperatura do meio (Al-Tohamy *et al.*, 2022).

Em relação ao tempo de contato, observa-se que no início do processo ocorre um aumento na taxa de adsorção com o passar do tempo. Entretanto, conforme os sítios ativos do adsorvente são ocupados pelas moléculas de corante, essa taxa tende a diminuir, até que se alcance o equilíbrio entre as quantidades adsorvidas e dessorvidas. O tempo necessário para atingir esse ponto é denominado como tempo de equilíbrio, e a quantidade de corante retida nesse estágio representa a capacidade máxima de adsorção do material. Além disso, essa capacidade é proporcional à quantidade de adsorvente adicionada, uma vez que mais sítios ativos ficam disponíveis para a fixação do corante (Ahmed *et al.*, 2021; Nath *et al.*, 2025).

A concentração inicial de corante também exerce um papel importante no processo. Concentrações mais altas proporcionam maior gradiente de massa, e conseqüentemente, uma transferência mais intensa das moléculas para o adsorvente. No entanto, à medida que os sítios de adsorção se saturam, ocorre uma redução na eficiência de remoção, apesar do aumento da quantidade total adsorvida (Ahmed *et al.*, 2021; Nath *et al.*, 2025).

Outro parâmetro importante é o pH da solução, que afeta tanto o grau de ionização do corante quanto as características de superfície do adsorvente. Alterações no pH podem modificar a natureza físico-química do material, influenciando o mecanismo de adsorção. O pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é uma análise particularmente importante: quando o pH do meio é maior que o pH_{PCZ} , a superfície do adsorvente é carregada negativamente, favorecendo a adsorção de corantes catiônicos. Em contrapartida, quando o pH do meio é menor que o pH_{PCZ} , a superfície adquire carga positiva, promovendo a fixação de corantes aniônicos (Ahmed *et al.*, 2021; Nath *et al.*, 2025).

Por fim, a temperatura do meio também influencia a adsorção dos corantes. O aumento da temperatura tende a acelerar o grau de agitação das moléculas do corante, o que

favorece a adsorção em processos governados por quimissorção. Contudo, em sistemas dominados por fisissorção, temperaturas elevadas podem reduzir a eficiência do processo, uma vez que enfraquecem as interações entre adsorvente e adsorvato, e aumentam a interação do adsorvato com o solvente (Ahmed *et al.*, 2021; De Marco *et al.*, 2019).

3.3.1 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A partir dos modelos cinéticos, é possível avaliar o desempenho de um adsorvente, investigar os mecanismos de transferência de massa e a velocidade com que ocorre a adsorção (Revellame *et al.*, 2020). A cinética de adsorção pode ser descrita utilizando os modelos clássicos de pseudo-primeira ordem (PFO) e pseudo-segunda ordem (PSO). A Tabela 1 lista esses dois modelos e suas respectivas equações cinéticas. Ambos têm sido aplicados a uma variedade de sistemas de adsorção, desde biomassa até nanomateriais para a adsorção de metais pesados, fármacos e corantes (Revellame *et al.*, 2020).

Tabela 1 - Modelos cinéticos para adsorção

Modelo cinético	Equação não-linear	Equação linearizada	Gráfico
Pseudo-primeira ordem	$q_t = q_e (1 - \exp^{-k_1 t})$	$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	$\ln (q_e - q_t)$ versus t onde k_1 = inclinação
Pseudo-segunda ordem	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	t/q_t versus t onde q_e = 1/inclinação k_2 = inclinação ² /intersecção

q_e = quantidade de adsorvato retida no adsorvente no equilíbrio (mg g⁻¹);

q_t = quantidade de adsorvato retida no adsorvente em qualquer tempo t (mg g⁻¹);

k_1 = constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min⁻¹);

k_2 = constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (g min⁻¹ mg⁻¹).

A equação de pseudo-primeira ordem (PFO) foi criada por Lagergren no século XIX, e assume que a taxa de adsorção é proporcional à diferença entre q_e e q_t (Trillo-Ollero *et al.*, 2024). A Equação 1 demonstra que, se a diferença entre q_e e q_t for grande, a taxa tende a ser maior, uma vez que existem ainda muitos sítios disponíveis. Conforme q_t e q_e se aproximam a taxa de adsorção diminui, porque há menos sítios livres para adsorção e o sistema tende ao equilíbrio (dependência linear).

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

O parâmetro k_1 é um fator de escala temporal que indica a rapidez com que o equilíbrio é alcançado, sendo que valores maiores correspondem a tempos mais curtos. Os parâmetros k_1 e q_e são obtidos pela linearização da equação, sendo este modelo adequado para sistemas que alcancem o equilíbrio rapidamente (Plazinski; Rudzinski; Plazinska, 2009).

Já o modelo cinético de pseudo-segunda ordem (PSO), proposto por Blanchard em 1984 e aprimorado por Yun-Shan Ho em 1995, representado na Equação 2, descreve situações em que a taxa de adsorção/dessorção controla a cinética global, sendo a etapa mais lenta a reação entre o adsorvato e os sítios ativos do adsorvente (Plazinski; Rudzinski; Plazinska, 2009). Dessa forma, admite-se que a reação na superfície controla a cinética da remoção, sendo de segunda ordem em relação ao número de sítios disponíveis (dependência quadrática). Pela equação linearizada, obtêm-se q_e e k_2 a partir do coeficiente angular e linear, respectivamente, e tal qual a PFO, k_2 indica a velocidade da reação: valores maiores significam equilíbrio mais rápido (Plazinski; Rudzinski; Plazinska, 2009).

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2)$$

3.3.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de Langmuir e Freundlich são os modelos mais frequentemente utilizados para explicar as características de superfície e afinidade do adsorvente, tal como o mecanismo de sorção (De Marco *et al.*, 2019; Hussain *et al.*, 2021). Os modelos isotérmicos para adsorção podem ser vistos na Tabela 2. O modelo de Langmuir descreve a adsorção de moléculas gasosas em uma superfície sólida homogênea; no entanto, muitos pesquisadores têm usado esse modelo para descrever também a adsorção de soluções em adsorventes sólidos.

Ele parte do pressuposto que o adsorvato forma uma sorção homogênea em monocamada, assumindo que os sítios ativos são ligados uma vez pelo adsorbato, então nenhuma adsorção ocorrerá depois disso devido à energia comparável de todos os sítios ativos (Abid *et al.*, 2025; Hussain *et al.*, 2021). Ainda, a principal característica da isoterma de

Langmuir pode ser expressa em termos de uma constante de equilíbrio e uma constante adimensional, denominada fator de separação R_L (Equação 3), que pode ser descrita como:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (3)$$

onde C_0 (mg L^{-1}) é a concentração inicial do corante, K_L é uma constante relacionada à afinidade dos sítios de ligação (L mg^{-1}). De acordo com os valores de R_L , o tipo de isoterma pode ser interpretado como desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorável ($0 < R_L < 1$) e irreversível ($R_L < 0$) (Freire *et al.*, 2020).

Já o modelo de Freundlich descreve a adsorção em sítios ativos com diferentes energias. Dessa forma, o adsorvato forma multicamadas em torno do adsorvente, podendo haver interações do tipo: adsorvente/adsorvato e adsorvato/adsorvato. Logo, conforme a concentração de adsorvente no meio aumenta, a quantidade de moléculas adsorvidas tendem a aumentar (Abid *et al.*, 2025; Khayyun; Mseer, 2019).

Tabela 2 - Modelos cinéticos para adsorção.

Modelo isotérmico	Equação não-linear	Equação linearizada	Gráfico
Langmuir	$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}$	$\frac{C_e}{q_e}$ versus C_e $k_L = 1/\text{interseção} \cdot q_m$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^n$	$\ln q_e = \ln K_F + n \ln C_e$	$\ln q_e$ versus $\ln C_e$

q_e = quantidade de adsorvato retida no adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

q_m = capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

K_L = constante isotérmica de Langmuir (L mg^{-1});

K_F = constante isotérmica de Freundlich (L g^{-1}).

3.3.3 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Os parâmetros termodinâmicos avaliam a viabilidade da adsorção. A variação na energia livre de Gibbs (ΔG°) indica a espontaneidade: $\Delta G^\circ < 0$ (espontâneo) e $\Delta G^\circ > 0$ (não espontâneo). Pelo gráfico de Van't Hoff determinam-se a variação de entalpia (ΔH°), que

revela se o processo é endotérmico ou exotérmico, e a energia de interação, permitindo assim distinguir fisissorção (5 – 40 kJ mol⁻¹) de quimissorção (40 – 800 kJ mol⁻¹). Na literatura, alguns autores fazem a relação entre PFO e PSO com fisissorção e quimissorção, respectivamente, mas como a adsorção é um processo que sofre efeito da temperatura, a avaliação por meio da termodinâmica é mais adequada (Hossain *et al.*, 2024; Schneider *et al.*, 2025).

Já a variação de entropia (ΔS°) indica o grau de desordem do sistema (Tirkey; Mishra, 2025; Torezan *et al.*, 2023). Na Equação 4, de van't Hoff, k_c é a constante de equilíbrio, obtida pela razão entre a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio (q_e) e a concentração do soluto no equilíbrio (C_e), ou seja, q_e/C_e . Os valores de ΔH° e ΔS° são obtidos por meio do coeficiente angular e linear, respectivamente. Por fim, pode ser determinada a variação na energia livre de Gibbs por meio da Equação 5, onde R é a constante ideal dos gases (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹), e T é a temperatura (K).

$$\ln k_c = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (4)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_c \quad (5)$$

3.4 MATERIAIS ADSORVENTES

Dentre os diversos tipos de adsorventes, destacam-se os biossorventes, materiais de origem biológica capazes de sequestrar poluentes por meio de adsorção; os polímeros, pela estrutura porosa e grupos funcionais de superfície; as argilas (como a zeólita) pela capacidade de adsorver contaminantes entre suas camadas e sítios ativos; e o carvão ativado, devido à grande área específica, capacidade de adsorção e a capacidade de adsorver diversos tipos de substâncias contaminantes (Iwuozor *et al.*, 2021).

Embora alguns desses materiais sejam bons adsorventes em termos de custo-benefício, os mesmos apresentam algumas limitações. Por exemplo, os biossorventes tendem à biodegradação e bloqueio dos poros, enquanto que os polímeros passam por envelhecimento e cisão das cadeias. Já o carvão ativado passa por desafios como oxidação da superfície, perda dos grupos funcionais e colapso dos poros. Além de apresentar um alto custo de mercado, o carvão ativado ainda apresenta pouca seletividade na aplicação e dificuldades

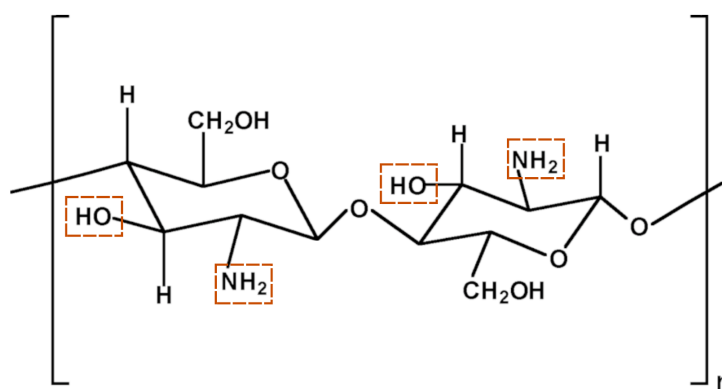
na regeneração após o uso, devido ao alto custo, alto consumo de energia e preocupação com o uso de produtos químicos (Satyam; Patra, 2024).

Esses aspectos têm inspirado pesquisas em adsorventes alternativos, incluindo nanomateriais, que surgem como uma alternativa promissora, pois suas pequenas dimensões proporcionam grande área específica de contato com o meio que favorecem a eficiência do processo adsorptivo. Além disso, é possível modificar os nanomateriais para formar nanocompósitos, resultantes da combinação de dois ou mais materiais, como polímeros, óxidos e partículas metálicas, gerando sistemas com propriedades físico-químicas aprimoradas (Iwuozor *et al.*, 2021; Tan *et al.*, 2015).

Entre esses componentes, os polímeros adsorventes, de origem sintética ou natural, destacam-se pela presença de grupos funcionais modificáveis em sua estrutura, cuja modificação permite aumentar a eficiência de adsorção e estabilidade do material sob diferentes condições ambientais. Processos como a reticulação e grafitação são frequentemente empregados para introduzir novos grupos funcionais, aumentando o número de sítios ativos presentes na superfície do polímero (Iwuozor *et al.*, 2021; Lima *et al.*, 2019).

Um exemplo é a quitosana (Figura 5), um polímero obtido a partir da desacetilação da quitina, que tem despertado grande interesse devido à sua origem renovável, elevada capacidade de adsorção de corantes e metais, e sustentabilidade ambiental. A presença de grupos funcionais amino e hidroxila em sua estrutura permite modificações químicas que aumentam a densidade de sítios ativos, e, conseqüentemente, a eficiência de adsorção (Ahmed *et al.*, 2021; Lima *et al.*, 2019).

Figura 5 - Estrutura molecular da quitosana, destacando alguns dos grupos funcionais onde podem ocorrer as modificações químicas.



Fonte: Adaptado de Santos; Moura; Raffin, (2003).

A modificação da quitosana com agentes contendo grupos NH_2 , como o *N*-[3-(trimetoxisilil)propil]etilenodiamina, tem se mostrado uma estratégia eficiente para melhorar seu desempenho na adsorção. Essa modificação introduz novos sítios ativos na estrutura do polímero, favorecendo interações do tipo hidrogênio, eletrostática e de quelação com as moléculas de corante, especialmente com íons aniônicos (Nath *et al.*, 2025). Por exemplo, o estudo conduzido por Dong *et al.*, (2017), fez a inserção de grupos etilenodiamina à quitosana, que resultou em um aumento na capacidade de adsorção para o corante MO, passando de 19,13 mg g^{-1} na quitosana sem modificação para 71,02 mg g^{-1} após a modificação. Além disso, os autores desenvolveram uma terceira técnica na qual os grupos amino da quitosana foram previamente protegidos, impedindo a participação no processo de reticulação, e posteriormente modificados com etilenodiamina, elevando a capacidade de adsorção para 625 mg g^{-1} .

Ainda, pensando na otimização do desempenho do material em meios aquosos, podem ser incorporadas nanopartículas de óxido de ferro, como a magnetita, que aumentam a área específica para adsorção e conferem propriedades magnéticas, permitindo a recuperação do adsorvente mediante aplicação de um campo magnético externo. Essa propriedade facilita a separação e posterior reutilização do material, tornando o processo mais sustentável e economicamente viável. Além disso, a adição de nanopartículas metálicas, como a prata, previne a formação de biofilmes gerado pelo acúmulo de microorganismos na superfície do material, evitando a redução da eficiência adsorptiva e garantindo uma maior durabilidade do nanocompósito (Chauke; Munonde; Mketi, 2025; Nath *et al.*, 2025; Satyam; Patra, 2024).

Na literatura, são reportados poucos estudos que abordam a produção de nanocompósitos à base de quitosana, Mgt e AgNPs aplicados à remoção por adsorção do corante MO. Entre esses trabalhos, Abdelaziz *et al.*, (2023) utilizando um material híbrido com composição semelhante à do presente estudo, observaram que a eficiência de remoção do MO é fortemente dependente do pH do meio, atingindo aproximadamente 92% em pH 4,0 e diminuindo para cerca de 75% em pH 6,0. De forma complementar, Ramalingam *et al.*, (2015) desenvolveram microesferas de quitosana, Mgt e AgNPs e verificaram um comportamento semelhante para o corante Preto de Eriocromo T, que possui estrutura química similar a do MO, evidenciando um decréscimo na eficiência de adsorção para valores de pH superiores a 4,0 (de 90% para 50%). Esses resultados indicam que, para ambos os sistemas, a maximização da adsorção está associada a condições de pH ácido, o que demanda o uso adicional de reagentes para ajuste do meio.

Isso implica em aumento do consumo de solventes e geração de resíduos, criando uma nova problemática ambiental. Nesse contexto, visando minimizar o uso desses reagentes e contribuir para o desenvolvimento de um processo mais sustentável, os ensaios de adsorção deste trabalho foram conduzidos em pH neutro ($\text{pH} = 6,0$), e o pH foi variado apenas para demonstrar o efeito da carga superficial do nanocompósito em função do pH inicial, e não como uma etapa de otimização.

4 METODOLOGIA

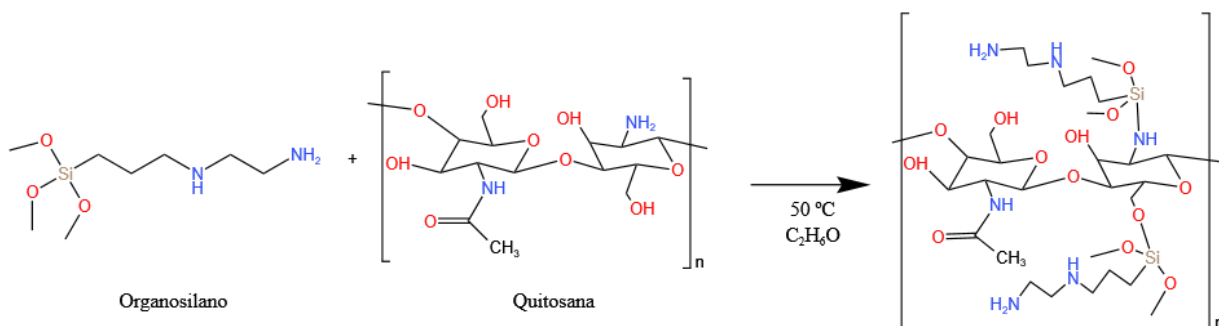
4.1 MATERIAIS

Sais comerciais de cloreto de ferro (III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e cloreto de ferro (II) tetra hidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de sódio (NaOH/Dinâmica) foram usados para a preparação da Mgt. Quitosana de massa molar média, grau de desacetilação de 76% (obtido por ^1H NMR), *N*-[3-(trimetoxisilil)propil]etilenodiamina ($((\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$) que foi denominado como “S”, Polissorbato 80 (Tween 80), óleo mineral e nitrato de prata (AgNO_3) foram obtidos comercialmente da Sigma-Aldrich. Ácido acético glacial (Êxodo Química), glutaraldeído 25% (v/v) (Dinâmica), dextrose mono (Glucose/Dinâmica) e etanol 99,5% (Neon) foram usados na síntese dos nanocompósitos. Cloreto de sódio (NaCl), NaOH e ácido clorídrico (HCl) foram empregados para determinar o pH_{PZC} dos nanocompósitos, obtidos comercialmente da Dinâmica. O corante MO ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$ /Vetec) foi utilizado nos ensaios de adsorção como corante de estudo. Todas as soluções aquosas foram preparadas com água deionizada.

4.2 MODIFICAÇÃO DA QUITOSANA

A modificação do pó de quitosana foi realizada adaptando-se à metodologia descrita por Li *et al.* (2014). Primeiramente, 5 g de quitosana em pó foram adicionados em 50 mL de solução de álcool etílico P.A., cujo pH foi ajustado para 5 com ácido acético P.A, para protonação do grupo NH_2 . Após o ajuste do pH, foi adicionado 8% v/v de S, e a mistura foi mantida em agitação por 24 h. Em seguida, o polímero modificado foi lavado com álcool etílico para remover o organosilano que não reagiu, e, por fim, seco em estufa a 50 °C por 24 h. A reação de modificação da quitosana com o silano está representada na Figura 6.

Figura 6 - Reação de silanização da quitosana.



Fonte: Autora (2025).

4.3 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA

As nanopartículas de Mgt foram sintetizadas seguindo o método de coprecipitação química descrito por Ratajk *et al.*, (2025). Inicialmente, foram preparadas duas soluções de 50 mL, contendo 0,51 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e 0,50 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. As soluções foram combinadas e agitadas magneticamente sob atmosfera de argônio por 2 h. Após esse período, o frasco foi colocado em um banho de glicerina a 50 °C por 30 min. Em seguida, 13 mL de solução de NaOH 1 mol L^{-1} foram adicionados, ajustando o pH para 12,0, e a mistura foi novamente agitada por 30 min a 90 °C. Após o resfriamento à temperatura ambiente, a Mgt foi lavada com água destilada até alcançar pH neutro, por meio de separação magnética usando um ímã externo ao balão de fundo redondo, e finalmente seca em estufa a 50 °C por 24 h.

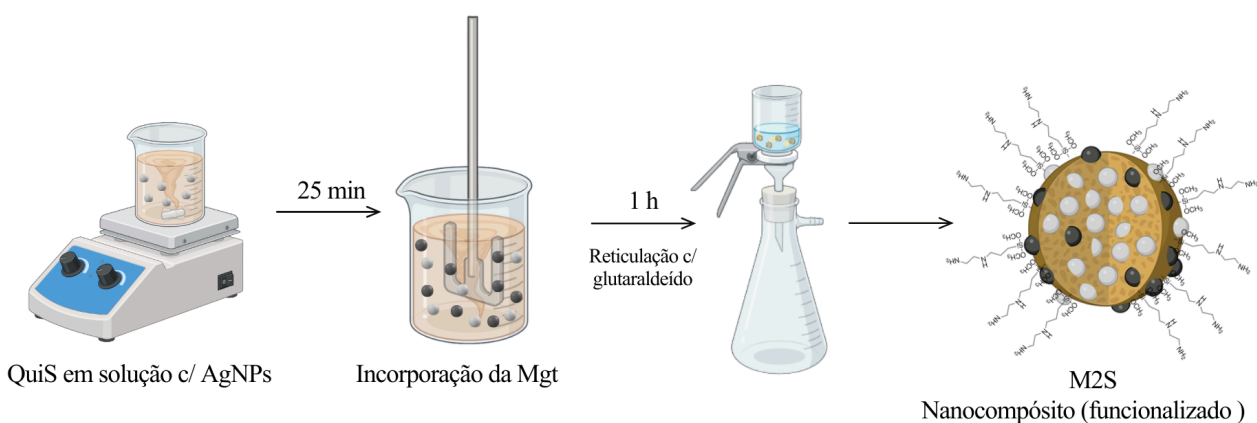
4.4 SÍNTESE DO NANOCOMPÓSITO FUNCIONALIZADO

A síntese do nanocompósito foi baseada em Susilowati *et al.*, (2015) e Torezan *et al.*, (2023). Inicialmente, 1,5 g de quitosana modificada com aminosilano (QuiS), solubilizada em 100 mL de ácido acético (5% v/v) e previamente filtrada, foi mantida sob agitação magnética a 50 °C por 10 min. Em seguida, foi adicionado AgNO_3 (7,2 mg em 0,6 mL de água destilada), depois glucose (0,03 g em 0,6 mL de água destilada) para redução do sal de prata e, após 10 min, adicionou-se o NaOH (0,24 g em 0,6 mL de água destilada) como acelerador da redução, mantendo por 25 min sob agitação, até a formação das nanopartículas de prata (AgNPs) em solução. Após isso, 0,4 g de Mgt foram dispersos na solução coloidal de QuiS/AgNPs, com 15 min de agitação mecânica e 5 min de banho de ultrassom. A dispersão

foi gotejada em 60 mL de óleo mineral contendo 1 mL de Tween 80 e mantida sob agitação por 10 min. Adicionaram-se então 6 mL de glutaraldeído (25% v/v), seguido de 1 h de agitação mecânica, para reticulação. Os nanocompósitos obtidos foram lavados por meio de filtragem usando um filtro de Buchner e secos em estufa a 50 °C por 24 h. obtendo, por fim, um pó fino. A esquematização da síntese está representada na Figura 7.

O mesmo procedimento foi realizado para os nanocompósitos com quitosana sem modificação (Qui), usando apenas quitosana solubilizada em ácido acético. Para o presente trabalho, foi atribuído a nomenclatura M2S para a amostra de nanocompósito modificado com silano e M2 para o nanocompósito sem modificação, a mesma segue para quitosana, como QuiS para quitosana modificada e Qui a quitosana sem modificação.

Figura 7 - Esquematização da síntese dos nanocompósitos.



Fonte: Autora (2025).

5 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS SINTETIZADOS

5.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

As análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em um espectrômetro PerkinElmer em um FTIR-ATR com cristal de diamante na faixa de número de onda de 4000 a 450 cm^{-1} com resolução 2 cm^{-1} e 32 varreduras. Foram analisadas as amostras em forma de pó de Qui, QuiS, M2S, M2 e a Mgt,

Enquanto isso, as análises de espectroscopia UV-Vis foram realizadas em um espectrofotômetro Shimadzu UV-1900i. No equipamento, foram medidas a absorvância para caracterização das AgNPs em solução de quitosana na faixa de 300-600 nm, utilizando solução de ácido acético 1,5% como linha de base e resolução de 0,5 nm. Essa banda é associada à ressonância de plasmons (LSPR), gerada pela vibração coletiva dos elétrons na superfície das AgNPs. Enquanto isso, o % de remoção (Equação 6) do corante foi analisado pela absorvância máxima em 464 nm (linha de base em água destilada, resolução 0,5 nm). A concentração do corante foi determinada por meio de uma curva de calibração externa ($Abs = 0,06459 \cdot C + 0,06041$), onde as concentrações variaram de 5 mg L^{-1} a 50 mg L^{-1} com $R^2 = 0,99843$.

$$\%R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (6)$$

onde C_0 e C_t são as concentrações inicial e no tempo t , respectivamente.

Por meio da concentração obtida pela curva de calibração foi determinado q_t , que é a capacidade de adsorção do nanocompósito em um dado tempo t , ou seja, a quantidade de corante retido no adsorvente, em mg g^{-1} .

5.2 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

A estabilidade térmica dos nanocompósitos e da magnetita foi analisada por análise termogravimétrica (TGA) em um analisador termogravimétrico PerkinElmer TGA 8000 sob atmosfera de argônio (20 mL min^{-1}). A análise foi realizada da temperatura ambiente ($30 \text{ }^\circ\text{C}$) até $700 \text{ }^\circ\text{C}$ a uma taxa de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Na amostra de Mgt, a análise foi

realizada com aplicação de um campo magnético externo e observado o comportamento por dois ciclos de aquecimento, a fim de determinar a temperatura de Curie (T_C) e o efeito superparamagnético da Mgt. A T_C é determinada por meio da perda de massa, indicando a perda do caráter magnético do material.

5.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

A avaliação da morfologia e da distribuição elementar de ferro e prata nos nanocompósitos foi realizada por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) utilizando um microscópio Mira 3 LMU (TESCAN ORSAY HOLDING) com aceleração de 10,0 kV, pelo Laboratório Central de Microscopia Prof. Israel Baumvol na Universidade de Caxias do Sul (UCS). Antes da análise, todas as amostras foram fixadas em fitas de carbono condutor e revestidas com ouro (1 min de sputtering). Foram analisadas as amostras M2, M2S, Qui e QuiS com aumentos de 1kx, 5kx e 50kx.

A morfologia e tamanho dos nanocompósitos foram examinada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) utilizando um microscópio Jeol JEM-1011 operado a 80 kV, que pertence ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC- Campus Florianópolis. As nanopartículas foram previamente dispersas em acetona e sonicadas (Elma S40H, Elmasonic) por 20 min, e então depositadas sobre uma grade de cobre de 300 mesh revestida com um filme de carbono. As amostras foram deixadas secar por 48 h antes da análise. Foram analisados as AgNPs formadas em solução de Qui e QuiS, Mgt, M2 e M2S

5.4 ENSAIO DE pH NO PONTO DE CARGA ZERO

A determinação do pH_{PCZ} foi realizada seguindo a metodologia proposta por Aghazadeh; Barakan; Bidari (2020). Para isso, 0,01 g do nanocompósito foram adicionados em 5 mL de soluções de NaCl 0,05 mol L⁻¹ com valores de pH variando de 2,0 a 11,0. Para os ajustes de pH, foram utilizados NaOH 0,1 mol L⁻¹ e HCl 0,1 mol L⁻¹. Os tubos foram submetidos à agitação no agitador orbital (LaborCare - Kline KS201BS) por 24 h. Após a sedimentação, os valores finais de pH foram medidos em um pHmetro Tekna T-100. O pH_{PZC} das amostras foi determinado na intersecção onde a curva do gráfico de $\Delta pH \times pH_{inicial}$ corta o ΔpH igual à zero, sendo que $\Delta pH = pH_{INICIAL} - pH_{FINAL}$ (Aghazadeh; Barakan; Bidari, 2020b; Schneider *et al.*, 2025).

5.5 ESTUDO DE ADSORÇÃO DO CORANTE MO

O processo de adsorção do corante MO foi avaliado por meio de diferentes abordagens experimentais, com o objetivo de compreender o comportamento dos nanocompósitos na remoção do corante, bem como os parâmetros que influenciam a eficiência do processo. O Critério de Akaike (AIC) foi aplicado para comparar e selecionar o modelo mais adequado de cinética e isothermas de adsorção (Bitelo *et al.*, 2025; Schneider *et al.*, 2025).

Inicialmente, a capacidade de adsorção foi determinada avaliando a influência de adsorvente no sistema. Para isso, utilizaram-se Erlenmeyers contendo 10 mL de solução de MO (90 mg L^{-1}), aos quais foram adicionadas massas de 5, 10 e 20 mg de nanocompósitos (Ratajk *et al.*, 2025). As amostras foram submetidas à agitação orbital de 100 rpm, em $\text{pH} = 6,0$ e temperatura ambiente, durante 8 h. Esse ensaio permitiu identificar a massa ideal de adsorvente para o processo.

Com base nos resultados obtidos nos ensaios de capacidade de adsorção, foi realizado o estudo cinético, empregando 10 mg de nanocompósito em 10 mL de solução MO (90 mg L^{-1}), mantendo as condições do último ensaio e variando apenas o tempo por intervalos de 60, 180, 240, 360 e 480 min, totalizando 8 h de ensaio. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram ajustados aos dados experimentais obtidos, para compreender o mecanismo de adsorção predominante e a velocidade do processo (De Marco *et al.*, 2019).

A seguir, foram conduzidos os estudos de equilíbrio para obtenção das isothermas de adsorção, variando a concentração inicial do corante. Foram utilizadas soluções de MO com concentrações de 90, 105, 130 e 200 mg L^{-1} , mantendo o tempo para atingir o equilíbrio de 8 h e as condições experimentais descritas anteriormente. Os modelos de Langmuir e Freundlich linearizados foram ajustados aos dados experimentais, que relacionam a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio (q_e) e a concentração final de corante em solução (C_e) (Torezan *et al.*, 2023).

Para investigar o efeito do pH do meio sobre a eficiência do processo de adsorção, foi realizado um ensaio complementar ao pH_{PCZ} , variando o pH inicial das soluções de MO para valores de 4,0; 6,0; 7,0 e 12,0, mantendo as condições experimentais dos últimos ensaios (10 mg de M2S, 8 h, MO 90 mg L^{-1}). Essa etapa teve como objetivo verificar a protonação e desprotonação dos grupos funcionais do nanocompósito, e confirmar os resultados previamente obtidos a partir do pH_{PCZ} (Turkey; Mishra, 2025).

Por fim, os estudos de termodinâmica foram conduzidos a fim de avaliar o efeito da temperatura sobre o processo de adsorção. O experimento foi realizado a 30, 40 e 50 °C, em estufa com circulação de ar e acoplamento de um agitador orbital. A partir desses dados, foi possível estimar parâmetros termodinâmicos que indicam a espontaneidade e a natureza do processo de adsorção, se é endotérmico ou exotérmico.

5.6 ENSAIOS DE REUSO

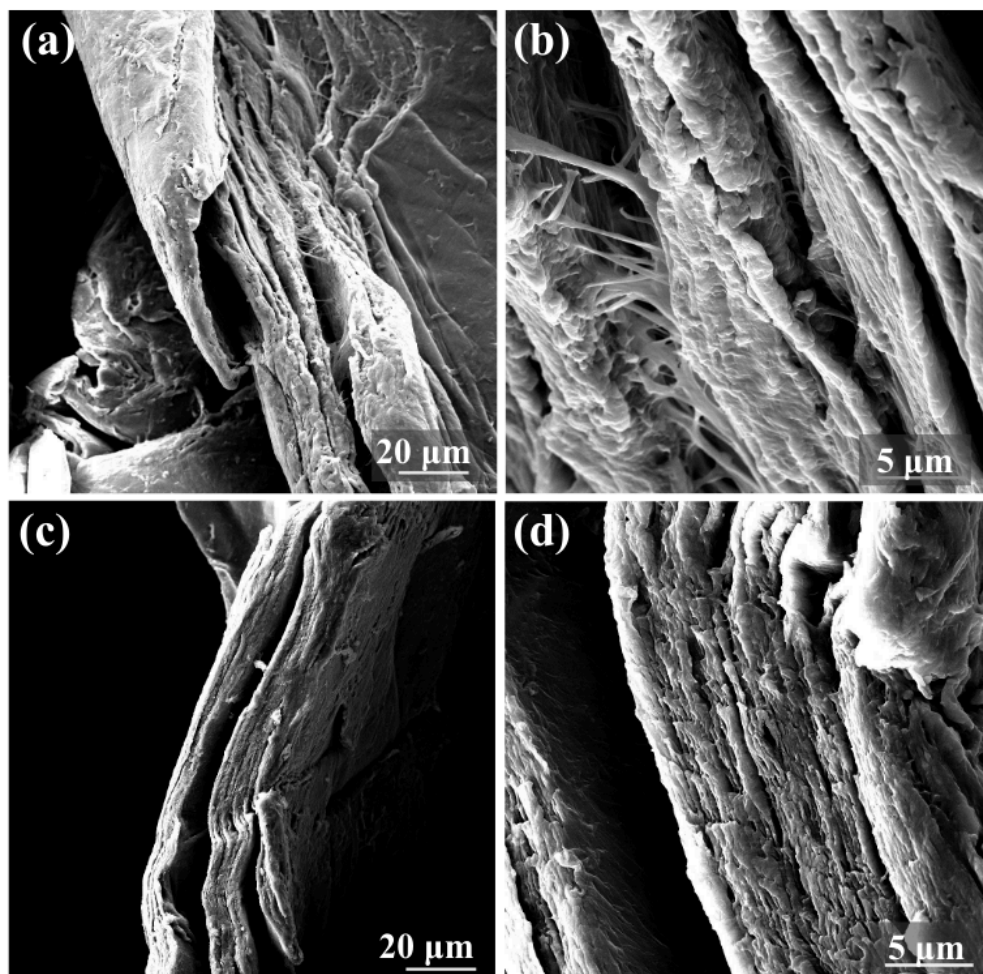
Para a avaliação da reusabilidade, foram realizados três ciclos consecutivos de adsorção-dessorção. Após cada etapa de adsorção, os nanocompósitos foram separados da solução usando um campo magnético externo e, em seguida, secos em estufa a 50 °C por 24 h. Para a etapa de dessorção, o material seco foi disperso em etanol 95%, na proporção de 1 mg mL⁻¹, permanecendo sob agitação orbital por 3 h, para liberação do corante. O tempo de 3 h foi selecionado por meio de um ensaio prévio de dessorção, até atingir a estabilização da dessorção no espectro de UV-Vis. Após a dessorção, os nanocompósitos foram novamente secos nas mesmas condições (50 °C por 24 h) e reutilizados em nova etapa de adsorção. Cada novo ciclo foi realizado utilizando solução de MO 90 mg L⁻¹, empregando as condições previamente otimizadas de 1 mg mL⁻¹ de nanocompósito e 8 h.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Nas microscopia eletrônica de varredura dos *flakes* de quitosana, pode ser visto que antes da modificação (Figura 8 - (a) e (b)) havia a presença de uma superfície irregular, com dobramentos e fibrilas conectando as camadas espaçadas. Após a modificação (Figura 8 - (c) e (d)), o espaçamento entre as camadas se mostra reduzido e não há a presença dessas fibrilas. Além disso, a superfície aparenta ser mais regular. Trabalhos similares mostraram que a modificação da quitosana com 3 – aminopropiltrietoxisilano (APTES) tornou a superfície das partículas, que eram irregulares, mais suaves, e isso foi um indicativo de que a grafitização com o APTES na superfície da quitosana foi realizada (Lima *et al.*, 2019).

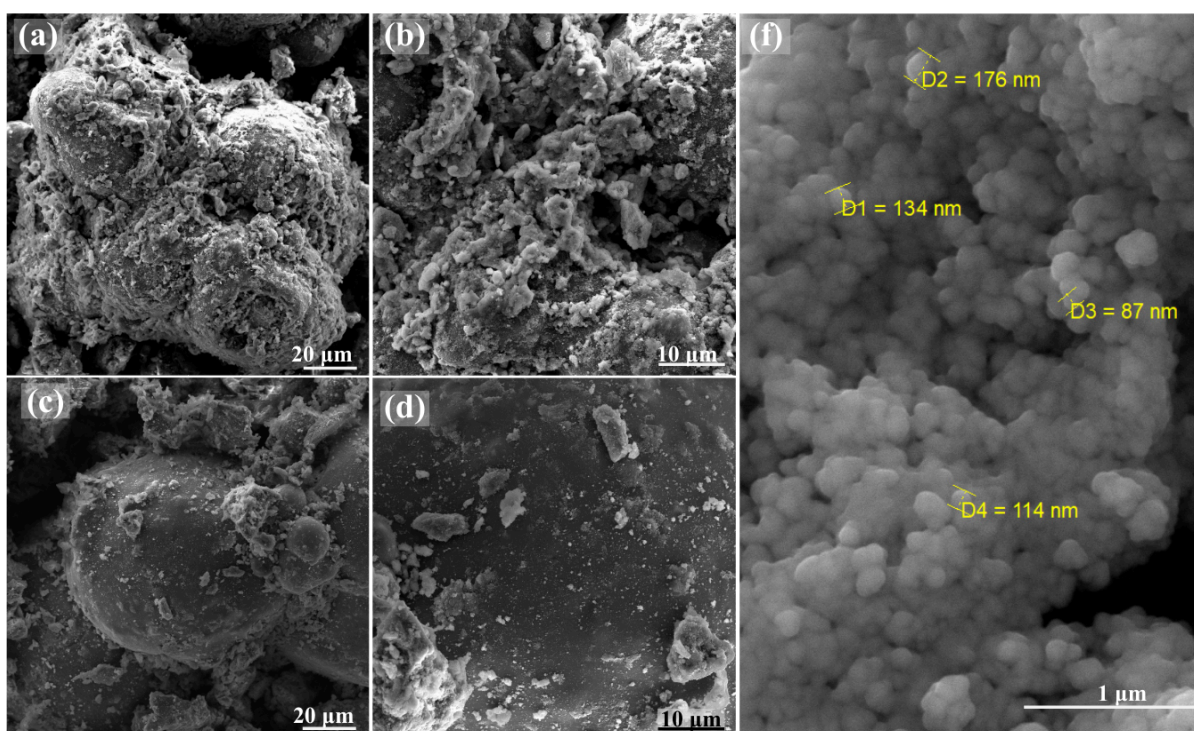
Figura 8 - MEV (SE) das quitosanas: (a) e (b) Qui; e (c) e (d) QuiS, mostrando as diferenças topográficas após a modificação.



Fonte: Autora (2025).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura obtida para os nanocompósitos M2S, na Figura 9 - (a), (b) e (f), mostraram a presença de aglomerados de partículas, que atingiram tamanho médio de 130 nm. Além disso, M2S apresentou uma superfície irregular e rugosa, com a presença de alguns poros, enquanto M2 (Figura 9 - (b), (d)) apresentou tamanhos de partícula maiores e superfície mais lisa. Estudos mostraram que superfícies rugosas podem aumentar a área disponível para adsorção, por pontos de ancoramento, e conseqüentemente, aumentar a taxa do processo (Elsayed *et al.*, 2023).

Figura 9 - MEV (SE): (a) e (b) M2S, (c) e (d) M2 e (f) M2S, evidenciando superfície irregular, com presença de agregados para ambos nanocompósitos.



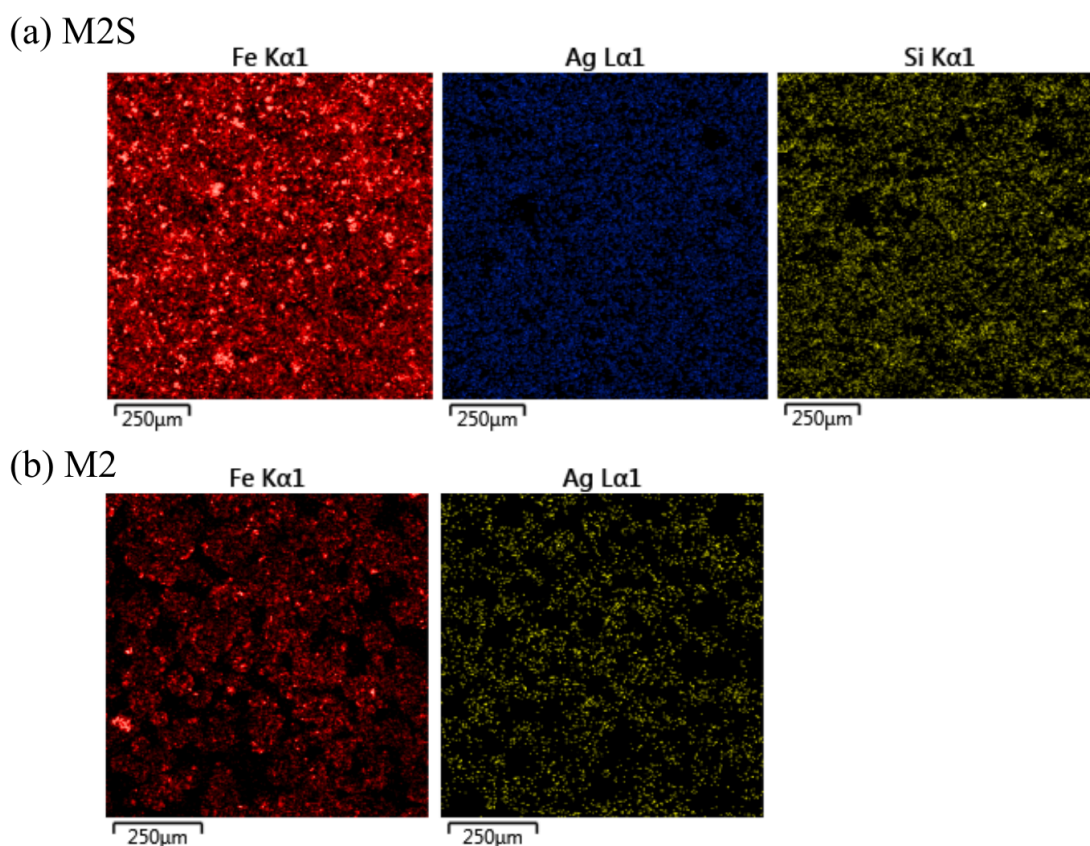
Fonte: Autora (2025).

As análises de espectroscopia por dispersão de energia por raios X (EDS) foram realizadas com o objetivo de confirmar a presença e distribuição dos elementos constituintes nos nanocompósitos. As Figuras 10 - (a) e (b) correspondem, respectivamente, a M2S e M2. Os mapeamentos da Figura 10 - (a) mostram que o ferro (Fe) e a prata (Ag) estão distribuídos uniformemente sobre a superfície das nanopartículas. As AgNPs mostram um sinal menos intenso em comparação ao ferro, porém isso é diretamente proporcional à síntese, que contém

maior quantidade de Mgt. Além disso, a presença de silício confirma a incorporação bem sucedida do silano no nanocompósito por meio da modificação da quitosana.

Por outro lado, na Figura 10 - (b), embora o ferro e a prata estejam bem distribuídos na superfície do nanocompósito, existem regiões da amostra com nanopartículas mais aglomeradas, que podem impactar negativamente nas propriedades desses materiais, reduzindo os efeitos que teriam em nanoescala. No entanto, ainda é visualizado o Fe em maior quantidade superficial em relação à prata, que está relacionado à adição da Mgt no final da síntese e em maior quantidade.

Figura 10 - Imagens do mapeamento por EDS: (a) M2S - detecção de ferro, prata e silício, respectivamente e (b) M2 - detecção de ferro e prata.



Fonte: Autora (2025).

As análises de microscopia eletrônica de transmissão para a Mgt (Figura 11 - (a) e (b)) mostraram partículas com tamanho médio de 20 nm - 50 nm e morfologia variada, com quadriláteros e esferas, que se encontram aglomeradas devido ao tamanho nanométrico.

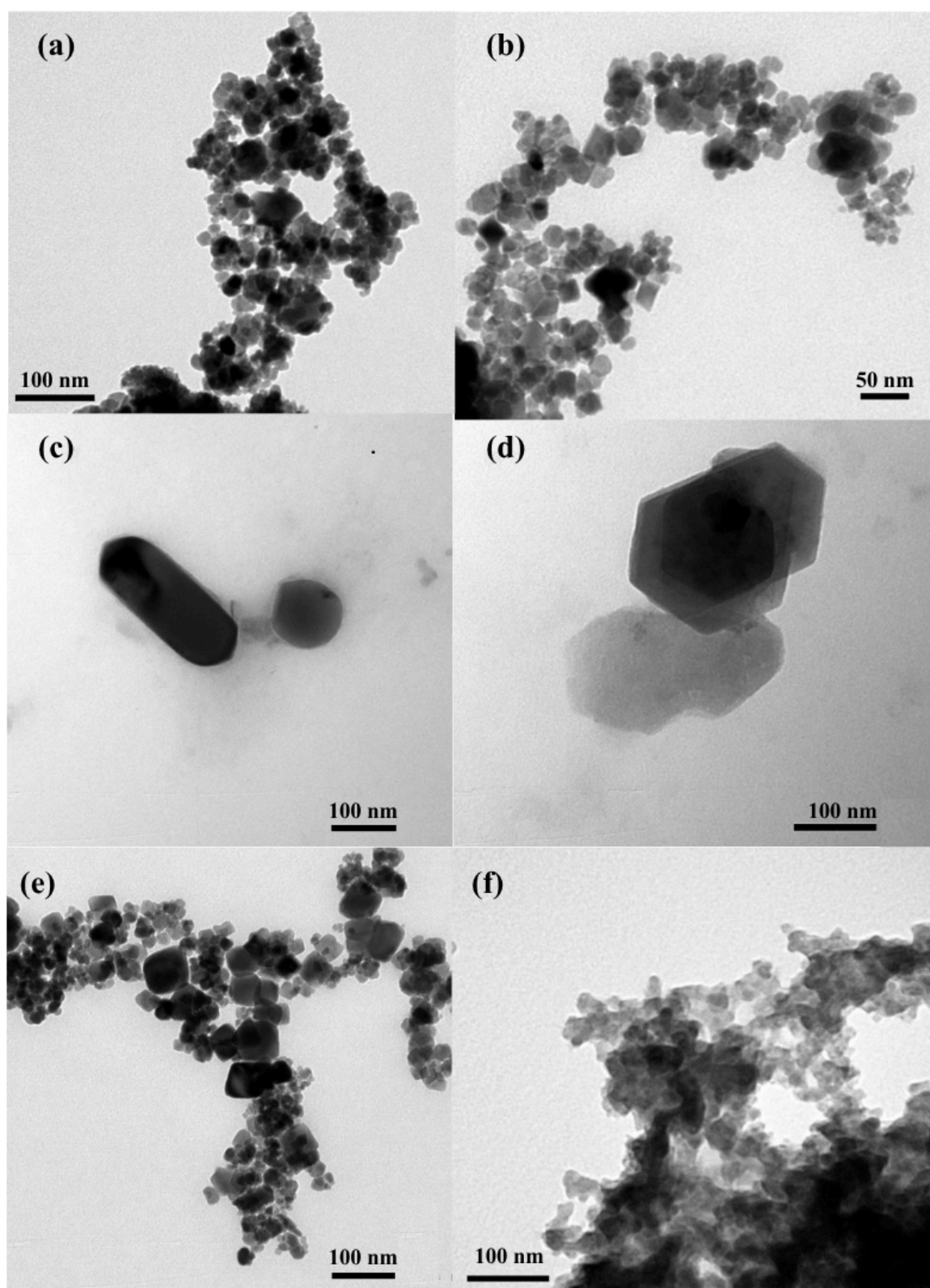
Nas microscopias referentes às AgNPs (Figura 11 - (c) e (d)), observam-se diferenças morfológicas entre as amostras sintetizadas com QuiS e Qui. No primeiro caso, as AgNPs em

QuiS apresentaram morfologia de bastonetes e esféricas, então as AgNPs em Qui mostraram morfologia esférica e hexagonal. Ambas AgNPs possuem tamanhos médios entre 100 a 200 nm.

A morfologia e tamanho das AgNPs podem ser afetadas por diversos fatores, como a temperatura de síntese, concentração de sal de prata, tipo e quantidade de agente redutor, estabilizante e pH do meio. No presente estudo, as condições experimentais, incluindo a quantidade de sal de prata, agente redutor e temperatura, foram mantidas constantes entre as sínteses, variando apenas o estabilizante, que é a quitosana. Embora o pH não tenha sido diretamente ajustado, a presença das aminas provenientes do silano utilizado na modificação da quitosana pode ter alterado o pH do sistema, afetando a nucleação e crescimento das AgNPs. Estudos prévios da literatura relatam que a estabilidade e o diâmetro das AgNPs são dependentes do pH, sendo observadas partículas maiores em pH inferior a 5,0, enquanto que acima de 7 tendem a apresentar diâmetros menores (Abbas *et al.*, 2024; Riascos *et al.*, 2025).

Por fim, corroborando as observações obtidas no MEV, as análises MET para os nanocompósitos revelaram que M2S apresenta uma distribuição granulométrica heterogênea, com tamanho médio de partícula em torno de 130 nm (Figura 11 - (e)), também foi possível identificar partículas esféricas e quadrilaterais, cuja formação pode ter sido influenciada pela incorporação da Mgt, que possui morfologia muito semelhante. Em contrapartida, o nanocompósito M2 apresentou partículas mais aglomeradas, evidenciadas pelas regiões escuras na Figura 11 - (f), e majoritariamente esféricas.

Figura 11 - MET das: (a) e (b) nanopartículas de Mgt; AgNPs em: (c) QuiS e (d) Qui; e os nanocompósitos (e) M2S e (f) M2.



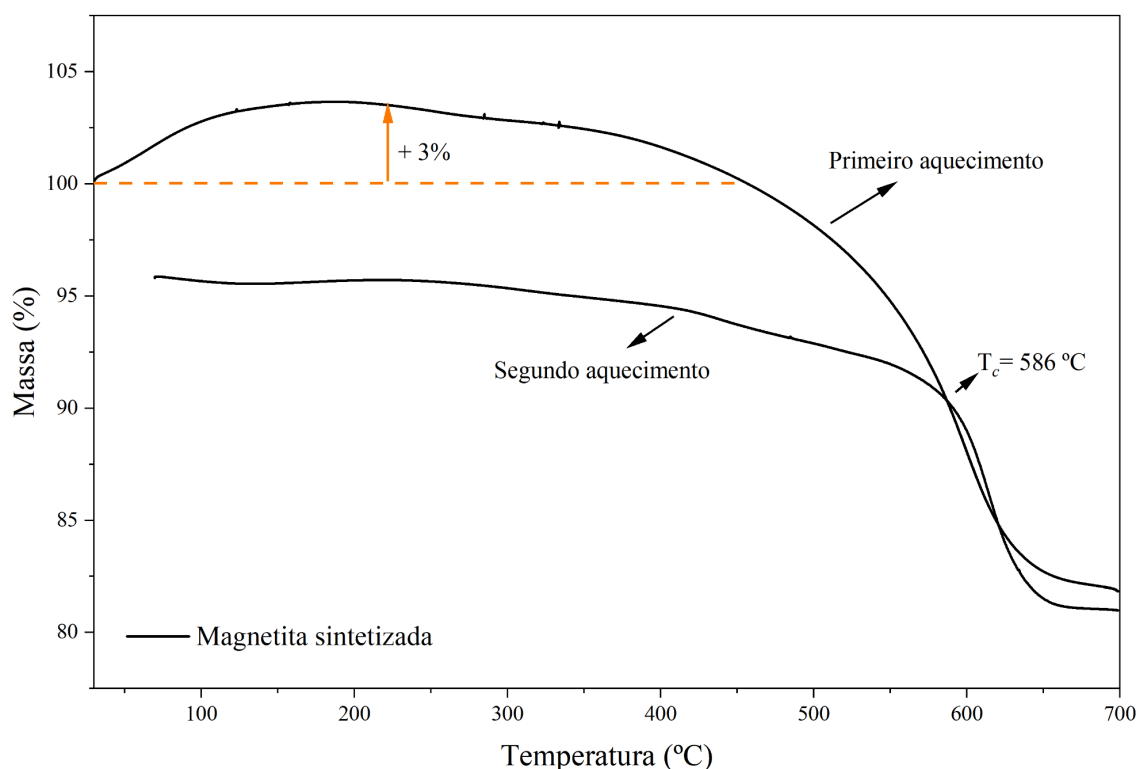
Fonte: Autora (2025).

A análise de TGA da Mgt foi realizada usando duas etapas de aquecimento, sob atmosfera inerte de argônio e com aplicação de um campo magnético (Figura 12). No primeiro aquecimento, observou-se um ganho de aproximadamente 3% em massa, um comportamento que não se repete na análise realizada sem a presença do campo magnético. Dessa forma, não foi atribuído a uma oxidação. Esse valor, em termos de massa, não é muito significativo, mas ilustra um fenômeno que pode estar relacionado ao caráter superparamagnético das nanopartículas de Mgt.

No início da análise, devido ao seu tamanho, as nanopartículas comportam-se como domínios magnéticos individuais. Assim, na presença do campo magnético externo, cada partícula é atraída de forma independente, resultando em um aumento de massa hipotético causado pela atração magnética gerada pelo campo magnético externo. À medida que a temperatura se eleva, ocorre a perda gradual do comportamento magnético, associada à transição de fase magnética da Mgt. Essa transição, que marca a mudança do estado ferromagnético para o estado paramagnético, conhecida como temperatura de Curie (T_c), foi observada em torno de 586 °C, indicado na interseção das curvas (TGA-8000-Guide; Abdellahi; Tajally; Mirzaee, 2021).

No segundo ciclo de aquecimento, esse ganho inicial de massa não foi mais observado. A hipótese mais plausível é que durante o primeiro aquecimento tenha ocorrido a sinterização (crescimento das partículas), reduzindo o efeito superparamagnético, que é fortemente dependente do tamanho de partículas. Com o aumento do tamanho, as partículas passaram a se comportar como um material ferromagnético convencional, apresentando apenas a perda de massa próxima a 586 °C, na transição de ferromagnético para paramagnético.

Figura 12 - Curvas de TGA com campo magnético aplicado, mostrando um ganho de massa no primeiro aquecimento, relacionado com comportamento superparamagnético.



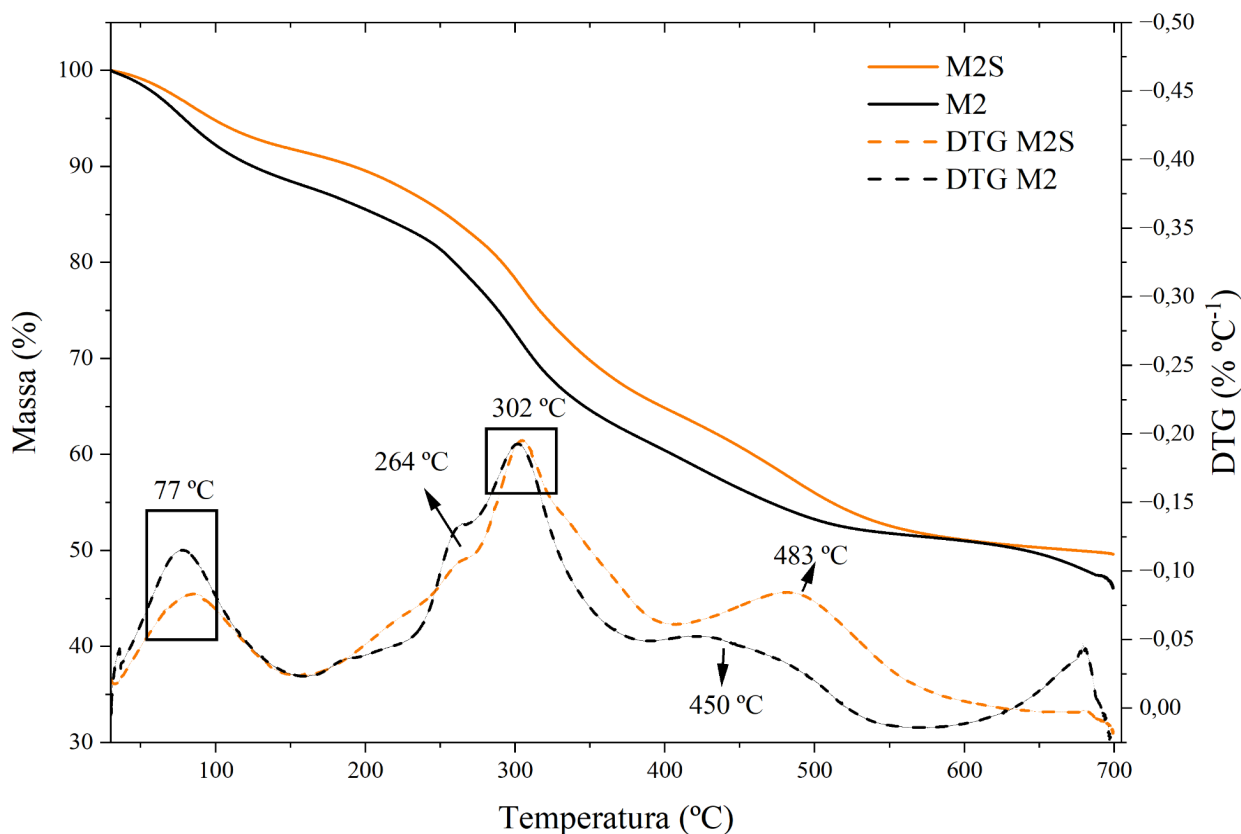
Fonte: Autora (2025).

A estabilidade térmica dos nanocompósitos foi avaliada por meio de curvas de TGA e DTG, apresentadas na Figura 13. A decomposição térmica dos nanocompósitos ocorre em duas etapas principais. A primeira perda de massa, observada entre 30 °C e 100 °C, é atribuída à eliminação da água fisissorvida na matriz polimérica, correspondendo a aproximadamente 8% de perda para M2S e 12% para M2 (Ratajk *et al.*, 2025).

O segundo estágio de perda de massa, que ocorre entre 250 °C e 400 °C, está associado à degradação dos grupos amino e hidroximetil da quitosana, resultando em uma decomposição de cerca de 20% para ambos os nanocompósitos. Acima de 400 °C, observa-se uma perda adicional relacionada à pirólise da matriz orgânica (Amjlef *et al.*, 2023; Ratajk *et al.*, 2025).

De modo geral, constata-se uma maior estabilidade térmica da amostra M2S. Ao final da análise, em 700 °C, a fração residual inorgânica foi superior para o material modificado (49% de massa remanescente) em comparação à amostra não modificada (45%). Esse aumento está relacionado possivelmente à presença de silício proveniente do agente silano, um componente inorgânico e a maior quantidade de AgNPs sintetizadas na presença da QuiS.

Figura 13 - Curvas de TGA e DTG dos nanocompósitos, onde as linhas tracejadas representam a DTG, enquanto as contínuas representam perda de massa.



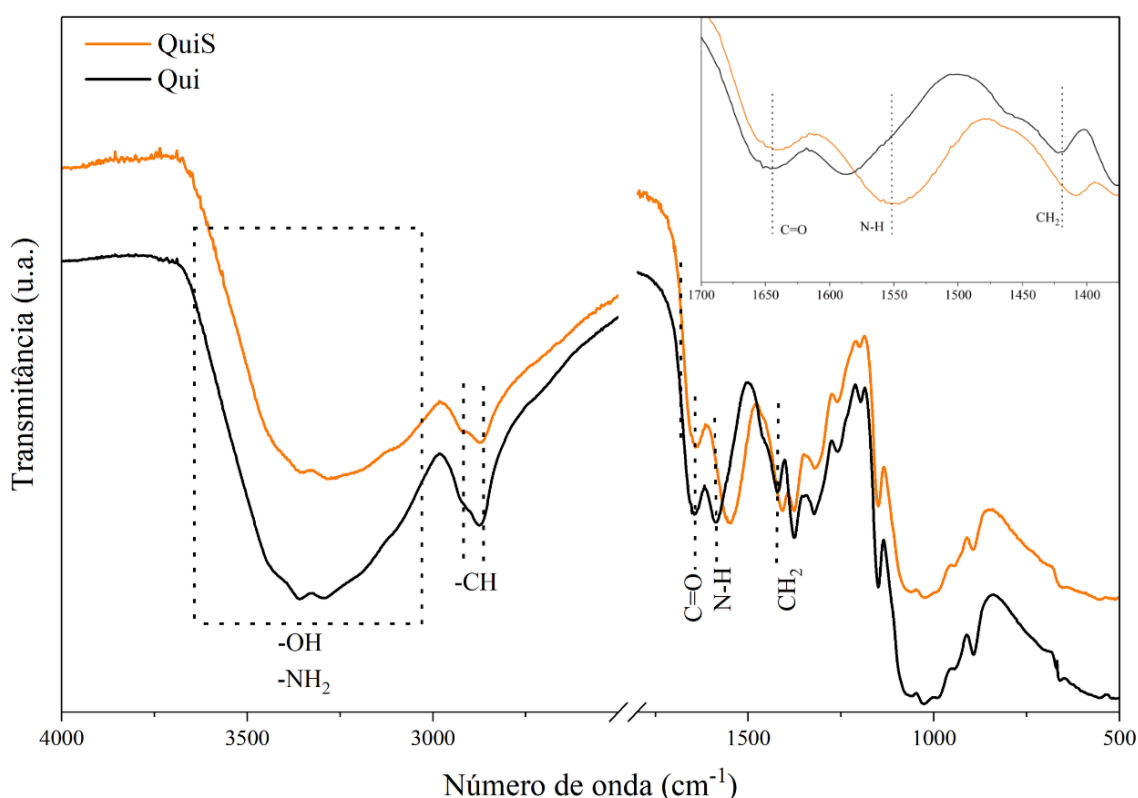
Fonte: Autora (2025).

No FTIR foram visualizadas bandas características da quitosana nas amostras de Qui e QuiS (Figura 14), incluindo uma banda larga em 3300 cm^{-1} , que pode ser atribuída às vibrações de alongamento sobrepostas dos grupos OH e NH_2 simétricos. As bandas em 2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} correspondem a vibrações de estiramento da ligação CH, enquanto a banda em 1030 cm^{-1} é associada com a vibração CO dos polissacarídeos presentes na estrutura da quitosana. A banda em 1553 cm^{-1} é associada a vibração de alongamento do grupo NH de amida secundária, enquanto em 1376 cm^{-1} está relacionada à vibração de alongamento da ligação C-N da amida terciária da quitosana (Laureano-Anzaldo *et al.*, 2021; Ratajk *et al.*, 2025).

Há uma redução na intensidade da banda em 3300 cm^{-1} , que pode estar associada a grupos OH e NH_2 consumidos no processo de silanização. Além disso, são observados deslocamentos das bandas relacionadas à ligação C=O de 1644 cm^{-1} para 1636 cm^{-1} , à ligação N-H de 1587 cm^{-1} para 1548 cm^{-1} e, por fim, o deslocamento de 1420 cm^{-1} para 1405 cm^{-1}

referente ao grupo CH_2 . Trabalhos semelhantes, que modificam a quitosana com o aminosilano 3 - isocianatopropiltrietoxissilano (ICPTES), apresentaram os mesmos deslocamentos dos grupos NH (de 1590 cm^{-1} para 1564 cm^{-1}) e C=O (1652 cm^{-1} para 1633 cm^{-1}), discutindo que esses deslocamentos das bandas pode refletir na mudança dos grupos amino primários da quitosana em ureia e uretano (Silva *et al.*, 2005).

Figura 14 - Espectros de FTIR normalizados da Qui e QuiS, mostrando bandas características da quitosana e deslocamentos que podem estar associados à funcionalização.



Fonte: Autora (2025).

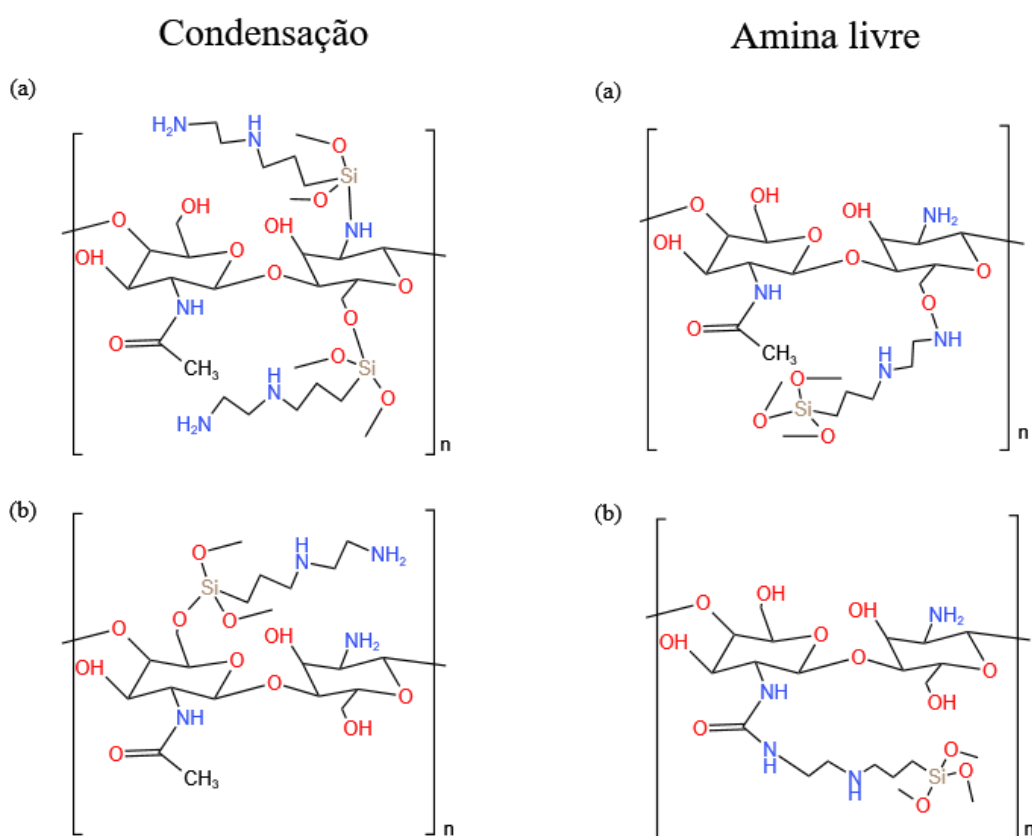
A Figura 15 apresenta as possíveis reações que podem ocorrer entre a quitosana e o aminosilano, incluindo também a interação com a porção acetilada, referente à quitina. O processo de desacetilação da quitina ocorre em duas etapas: a primeira, mais rápida, associada à região amorfa da quitina, na qual a difusão dos íons hidróxidos é facilitada; já a segunda etapa é mais lenta, pois as regiões cristalinas apresentam maior barreira difusional, de forma que a quitosana comercial mantenha de 20 - 30% de unidades de quitina em uma composição (Novikov *et al.*, 2023). Dessa forma, os silanos possuem diferentes grupos

funcionais em suas extremidades, o que permite que as extremidades reajam com os grupos hidroxilas (OH) da quitosana ou da quitina (Khanjanzadeh *et al.*, 2018).

A modificação com silanos ocorre em etapas sucessivas. Inicialmente, ocorre a hidrólise do organosilano, formando grupos silanóis (Si-OH), ocorrendo em seguida a condensação química, resultando na formação de ligações covalentes Si-O-C, representando a graftização do silano sobre a superfície da quitosana (Khanjanzadeh *et al.*, 2018).

É possível observar na Figura 15 - (b), referente ao grupo amino livre, uma esquematização da possível reação entre o grupo N-acetil da quitina e o grupo amino livre do silano, levando à formação de uma ligação NH-C=O-NH, característica de compostos do tipo uréia. Essa interação pode ser associada ao deslocamento de bandas observado no espectro FTIR.

Figura 15 - Representação das potenciais interações químicas entre a quitosana e o silano durante o processo de funcionalização.

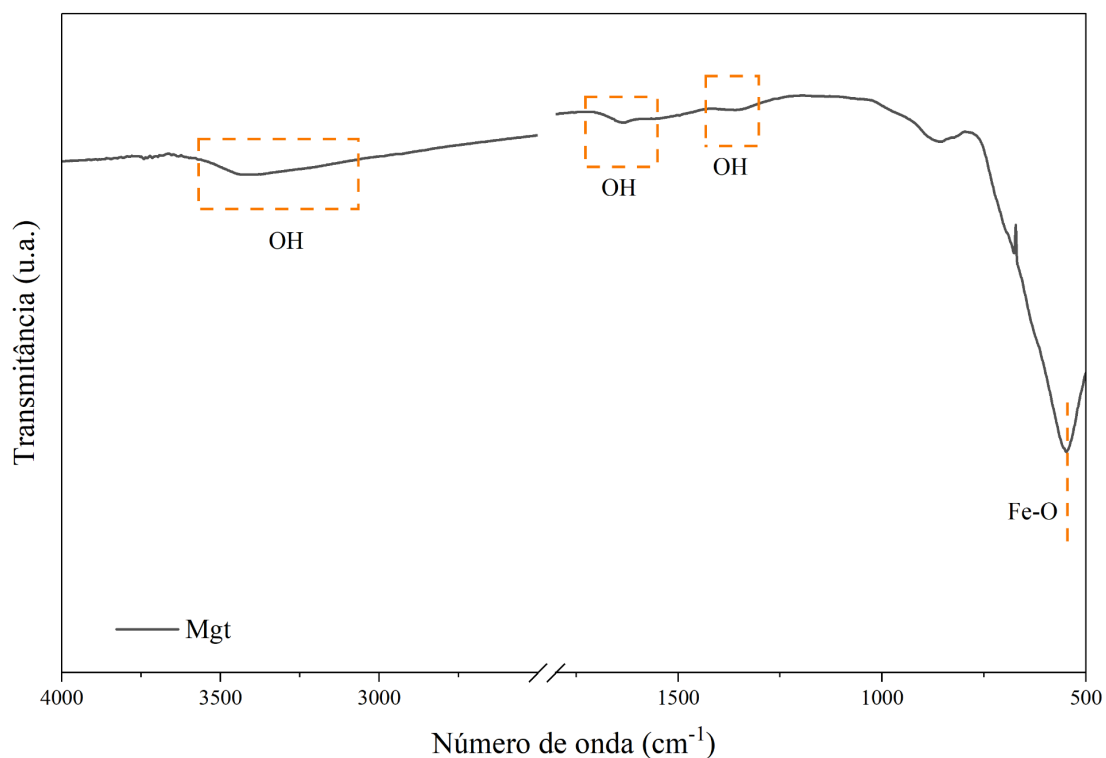


Fonte: Autora (2025).

No espectro FTIR da Mgt (Figura 16) são observadas bandas em 3424, 1636 e 1367 cm^{-1} , atribuídas respectivamente ao alongamento e à deformação das vibrações dos grupos

hidroxila (OH) presentes na superfície das nanopartículas de Mgt. Já a banda em 870 cm^{-1} não está associada à estrutura da Mgt, e pode ser atribuída à presença de resíduos da síntese, provenientes de compostos adsorvidos ou subprodutos superficiais.

Figura 16 - Espectro FTIR da Mgt sintetizada, mostrando uma grande quantidade de grupos funcionais hidroxilas em sua superfície.



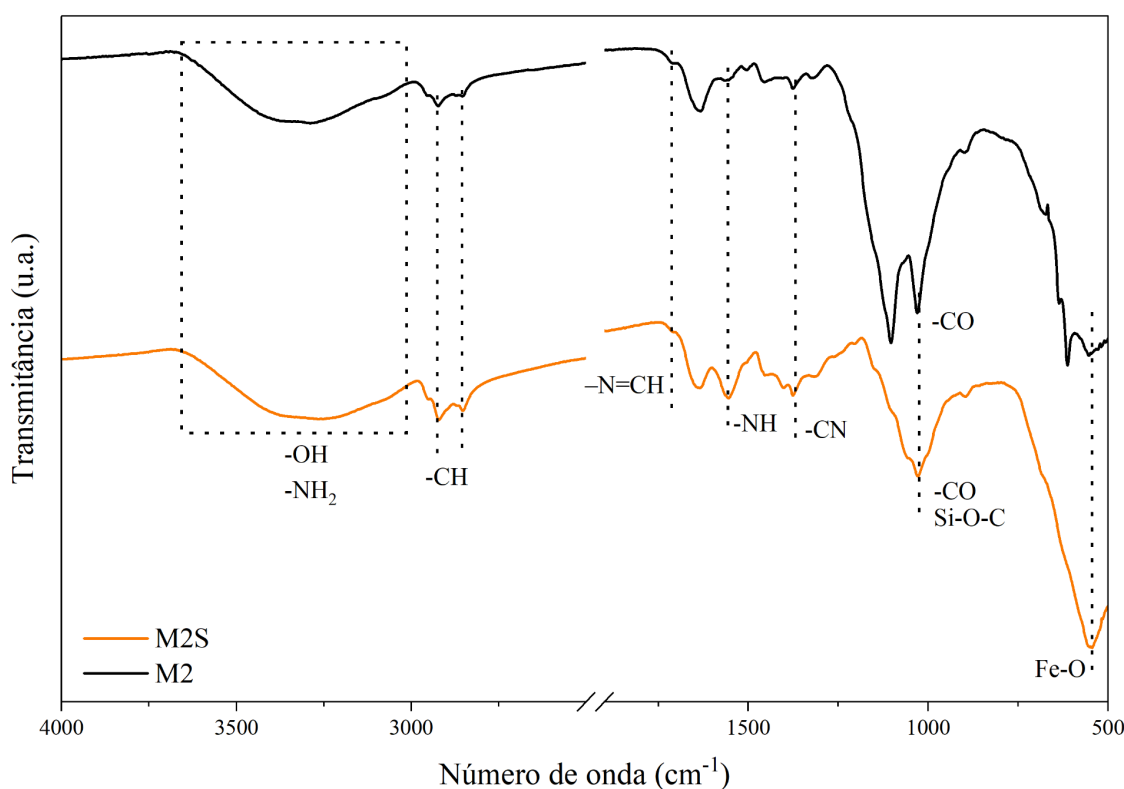
Fonte: Autora (2025).

Ainda, banda localizada em 547 cm^{-1} é característica das vibrações de estiramento da ligação Fe-O, típica da Mgt, e coincide com as bandas observadas no espectro dos nanocompósitos (Figura 17) (Ratajk *et al.*, 2025; Yang *et al.*, 2025). Os nanocompósitos apresentaram as bandas características da quitosana, visualizadas anteriormente nas amostras de Qui e QuiS. Por fim, a banda em 1711 cm^{-1} referente ao estiramento N=CH, confirmando a reação reticulação entre os grupos NH_2 da quitosana com o grupo CO do glutaraldeído, além de uma banda em 542 cm^{-1} pertencente à ligação Fe-O da Mgt (Laureano-Anzaldo *et al.*, 2021; Ratajk *et al.*, 2025).

Ainda, a respeito da silanização, é notável uma mudança entre as curvas na faixa de $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. Alguns trabalhos na literatura apresentam que o motivo para essa mudança é devido às vibrações das ligações Si-O que ocorrem em 1090 cm^{-1} , e indicam que isso

representa a presença de alongamento das ligações C-O e Si-O-C, confirmando a inserção do aminosilano na matriz polimérica (Deng; Kano; Imaizumi, 2017; Laureano-Anzaldo *et al.*, 2021).

Figura 17 - Espectros de FTIR dos nanocompósitos M2S e M2, mostrando a presença de bandas características da quitosana nos nanocompósitos e bandas de Fe-O provenientes da Mgt.



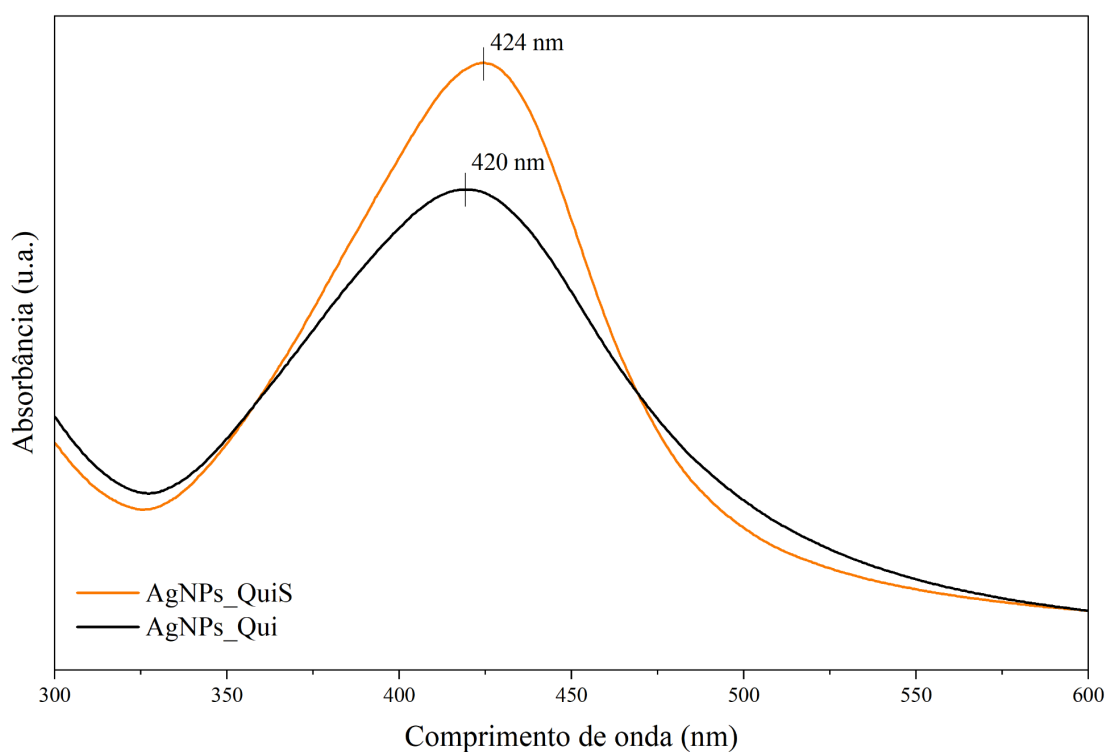
Fonte: Autora (2025).

Após as análises por FTIR, a espectroscopia no UV-Visível foi utilizada para determinar a influência do organosilano na formação das AgNPs. Analisando-se a intensidade da banda de absorção em 420 nm - 424 nm (Figura 18), é possível observar que na solução de Qui, a formação das AgNPs ocorreu em menor proporção se comparado com QuiS, indicando uma quantidade menor de AgNPs. Isso pode ocorrer pois a adição de grupos funcionais como OH e NH₂ melhoram a estabilidade e distribuição das AgNPs. A quitosana possui grupos aminos primários que possuem propriedade de quelação (pinças), e compostos que tenham grupos funcionais amino podem ser usados como agentes quelantes (Chiang *et al.*, 2024). Outras características que podem ser comparadas pelo espectro são: a posição do pico máximo de absorção e a largura das bandas.

O deslocamento da banda de absorção para comprimentos de onda mais baixos indica tamanho de partícula menores, enquanto a largura da banda tem relação com a distribuição desses tamanhos de partícula, e por fim, quanto mais intensos, maior a quantidade de nanopartículas formadas (Desai *et al.*, 2012; Susilowati *et al.*, 2015). Analisando os espectros obtidos, M2S possui partículas um pouco maiores em relação ao M2, e menor distribuição do tamanho das nanopartículas com tamanhos mais uniformes, em maior quantidade. Na literatura, são reportados diâmetros em torno de 50 nm para AgNPs apresentando banda plasmônica em torno de 420 nm. Esses valores diferem dos observados por MET, no qual as AgNPs exibiram tamanhos médios na faixa de 100 a 200 nm, que pode ser explicado pela agregação das AgNPs (Car; Krstulović, 2022).

As partículas de quitosana possuem grupos reativos amino e hidroxila na estrutura. Esses grupos podem se encontrar protonados ou desprotonados, dependendo do pH no meio. Em condições ácidas, como na síntese das AgNPs em solução de quitosana, o poder de redução dos agentes é suprimido devido à competição dos prótons, limitando a redução da Ag^+ para Ag^0 (Riascos *et al.*, 2025).

Figura 18 - Espectro UV-Vis obtido das AgNPs em meio de solução de quitosana, mostrando a banda de ressonância plasmônica de superfície associada às AgNPs.



Fonte: Autora (2025).

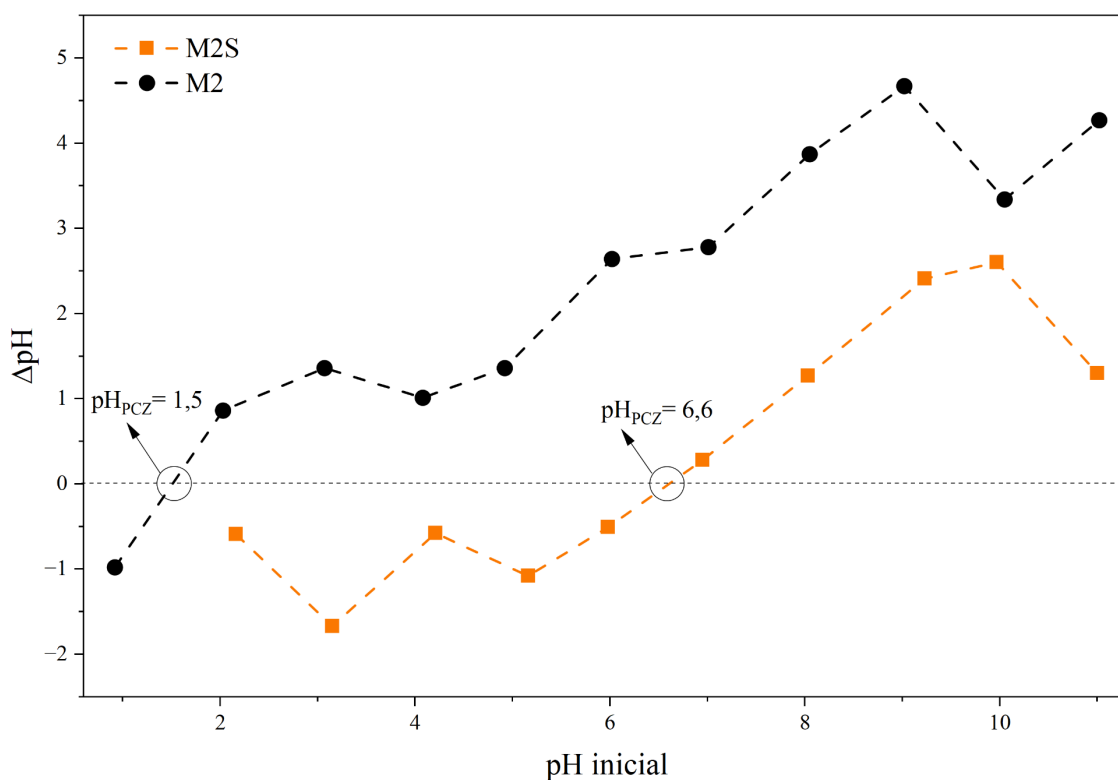
6.2 pH_{PCZ}

Um dos parâmetros que mais influencia a interação entre o adsorvente e o adsorvato e, conseqüentemente, a eficiência de adsorção, é o pH da solução. O pH_{PCZ} corresponde ao valor de pH em que há equilíbrio entre as cargas positivas e negativas na superfície de um material (Schneider *et al.*, 2025).

Em níveis de pH baixos em que $pH < pH_{PCZ}$, a superfície dos adsorventes tendem a adquirir uma carga positiva devido à protonação dos grupos funcionais, como OH fenólico, COOH e NH_2 . Nessa condição, há uma maior afinidade eletrostática por moléculas aniônicas, como os corantes MO e o vermelho do Congo. Por outro lado, em meios com pH mais elevado ($pH > pH_{PCZ}$), ocorre a desprotonação desses grupos, tornando a superfície desses adsorventes negativa e favorecendo a adsorção de corantes catiônicos, como o azul de metileno, por meio de interações eletrostáticas atrativas (Kassa; Engida; Endaye, 2025).

Os resultados obtidos para os nanocompósitos (Figura 19) demonstram que M2 possui pH_{PCZ} em 1,5, enquanto após a modificação o pH_{PCZ} passa a ser 6,6. Dessa forma, ao ser dispersa em uma solução de $pH = 6,0$, a amostra M2 apresentará carga superficial negativa, enquanto a amostra M2S terá a superfície carregada positivamente, implicando em diferentes interações entre adsorvente/adsorvato.

Figura 19 - Gráfico ΔpH vs pH inicial para ambos nanocompósitos, mostrando um aumento do pH_{PCZ} após a modificação com o silano.



Fonte: Autora (2025).

6.3 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO

Um ensaio preliminar foi conduzido utilizando os nanocompósitos M2S e M2, com o intuito de avaliar o efeito da modificação superficial na capacidade de adsorção do corante MO. Para esse ensaio, foram utilizados 10 mg de cada nanocompósito, em uma solução com $\text{pH} = 6,0$ e concentração inicial de 35 mg L^{-1} de corante em 10 mL de volume, sendo a avaliação realizada após 180 min de processo com agitação orbital de 100 rpm. Esses parâmetros iniciais de tempo e concentração foram definidos com base em estudos anteriores realizados pelo Grupo de Pesquisa (Ratajk *et al.*, 2025).

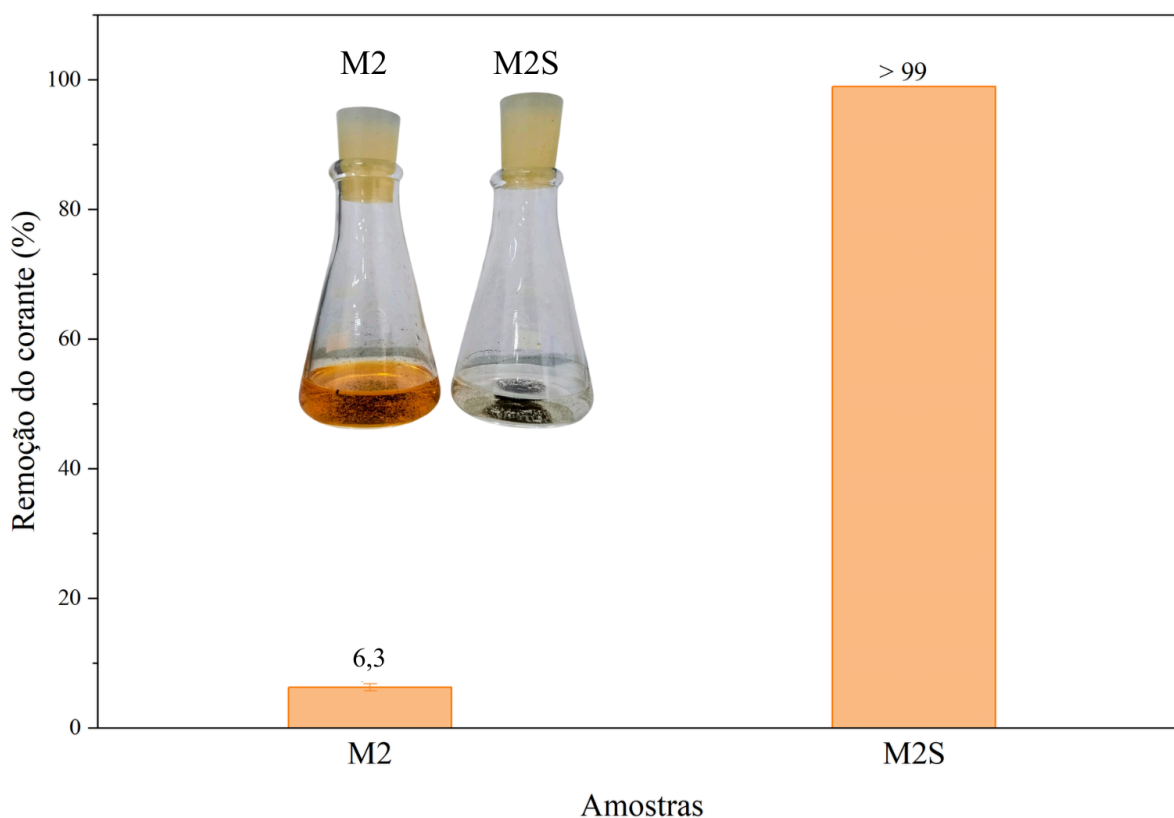
Na Figura 20, observa-se uma diferença significativa na eficiência de adsorção entre as duas amostras. O nanocompósito M2 apresentou uma remoção limitada de 6,3% do corante após 180 min, enquanto para o nanocompósito M2S parece ter ocorrido a remoção completa (>99%) do corante no mesmo intervalo de tempo.

Essa diferença no desempenho está diretamente associada aos valores de pH_{PCZ} dos materiais. No pH da solução, próximo a 6,0, o nanocompósito M2S apresenta superfície

carregada positivamente, o que favorece a interação eletrostática com o corante aniônico. Já o nanocompósito M2 possui superfície negativamente carregada nessa faixa de pH, resultando em repulsão eletrostática com o corante, e consequentemente, baixas eficiências de remoção.

Com base nesses resultados, ensaios subsequentes foram realizados utilizando apenas M2S, visando investigar a capacidade de adsorção, a cinética do processo, as isothermas de adsorção, a influência do pH, os parâmetros termodinâmicos e o potencial de reuso do material. Devido ao resultado de >99% de remoção obtido na condição inicial (35 mg L^{-1}), a concentração de corante nos ensaios posteriores foi aumentada para 90 mg L^{-1} , de modo a permitir a aplicação dos modelos.

Figura 20 - Gráfico comparativo entre amostra dos nanocompósitos M2S e M2 (10 mL de MO com 35 mg L^{-1} , 10 mg de M2S ou M2, pH = 6,0, 180 min e 100 rpm).



Fonte: Autora (2025).

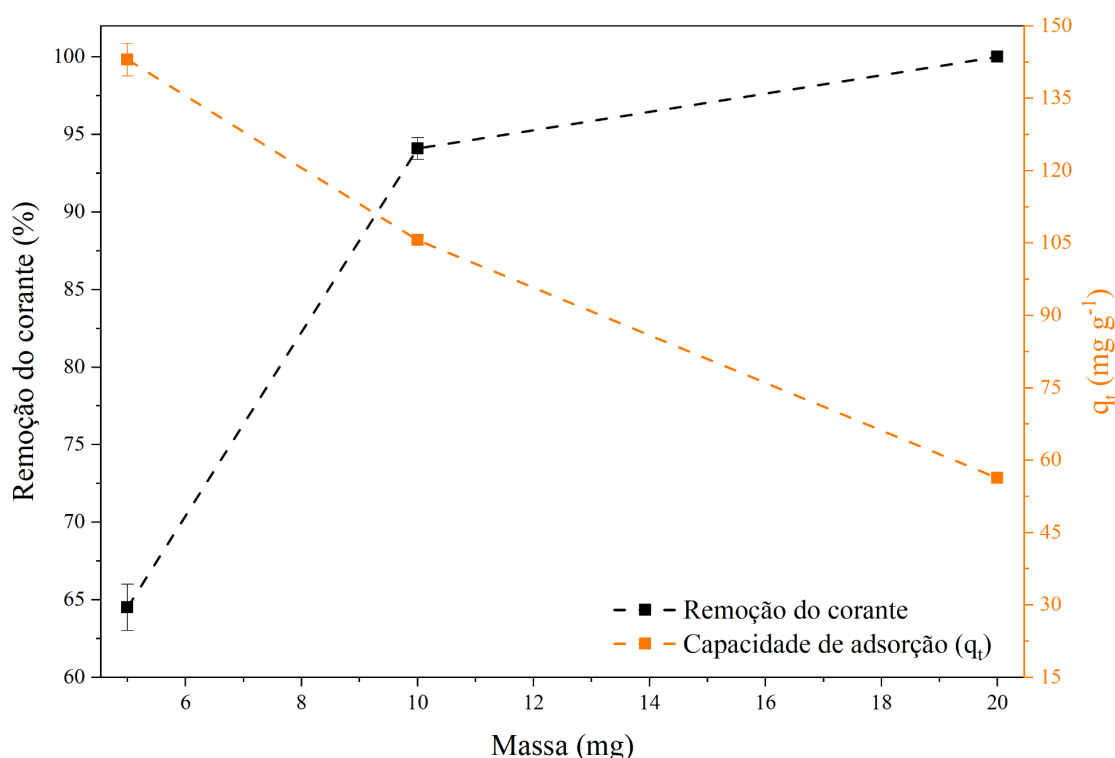
Dessa forma, para avaliar simultaneamente a capacidade de adsorção do nanocompósito M2S e o efeito da massa de adsorvente no sistema, foram realizados ensaios de adsorção variando a massa de material entre 5 mg e 20 mg, mantendo constante os

parâmetros de agitação, pH inicial da solução, tempo de contato, concentração e volume da solução de MO.

Os resultados obtidos, representados na Figura 21, indicam que há uma relação dependente entre o percentual de remoção do corante e a massa de adsorvente, porém inversamente proporcional em relação à capacidade de adsorção (q_t). Observa-se que, com o aumento da massa, a eficiência de remoção do corante do meio também aumenta, uma vez que a adição de mais adsorvente em um sistema de concentração e volume fixo disponibiliza um número maior de sítios ativos para adsorção (Torezan *et al.*, 2023). No entanto, esses sítios podem não ser completamente ocupados, resultando em uma diminuição da capacidade de adsorção do nanocompósito.

Observa-se que a remoção total do corante (>99%) é alcançada usando 20 mg de massa de adsorvente durante 8 h. No entanto, a capacidade de adsorção do nanocompósito é a menor entre todas as amostras, cerca de $56,3 \pm 0 \text{ mg g}^{-1}$, indicando um subaproveitamento do potencial do material. Por outro lado, ao utilizar 5 mg, os sítios ativos tendem a se saturar rapidamente, resultando na maior capacidade de adsorção, mas com menor eficiência, visto que a remoção do corante atinge apenas $64,5 \pm 1,5\%$.

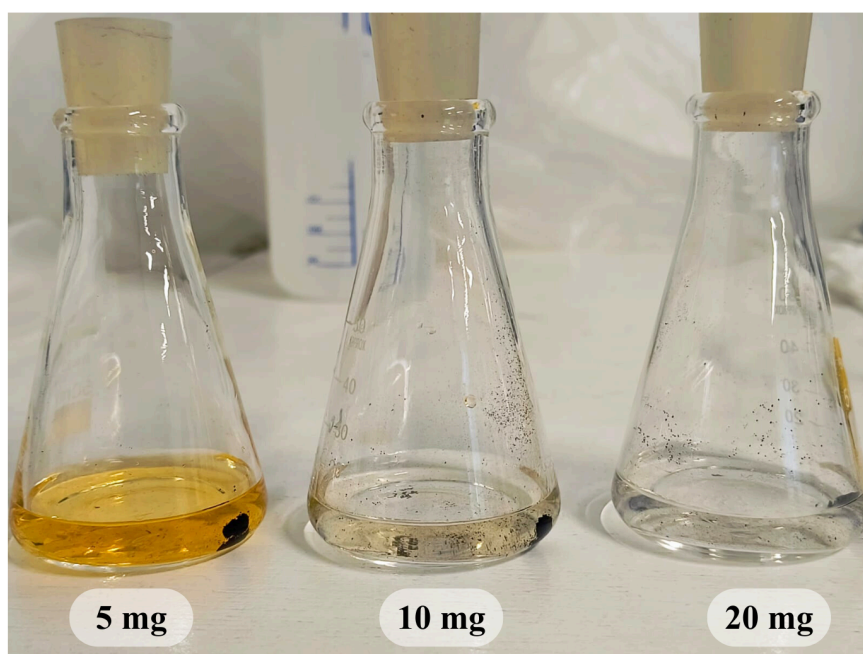
Figura 21 - Efeito da massa de adsorvente sobre o percentual de remoção e capacidade de adsorção do nanocompósito (10 mL de MO com 90 mg L^{-1} , 480 min, pH = 6,0 e 100 rpm).



Fonte: Autora (2025).

A Figura 22 mostra o aspecto visual entre as amostras contendo diferentes massas, onde a diferença entre 10 mg e 20 mg foi muito pequena. Considerando esses resultados, adotou-se a massa de 10 mg para os ensaios subsequentes, por representar um ponto de equilíbrio entre dois parâmetros importantes: elevada eficiência de remoção ($94,1 \pm 0,7\%$) e boa capacidade de adsorção ($105 \pm 0,8 \text{ mg g}^{-1}$), de forma a otimizar o desempenho no processo.

Figura 22 - Comparação visual entre as diferentes quantidades de massa de M2S utilizados (10 mL de MO com 90 mg L^{-1} , 480 min, $\text{pH} = 6,0$ e 100 rpm).



Fonte: Autora (2025).

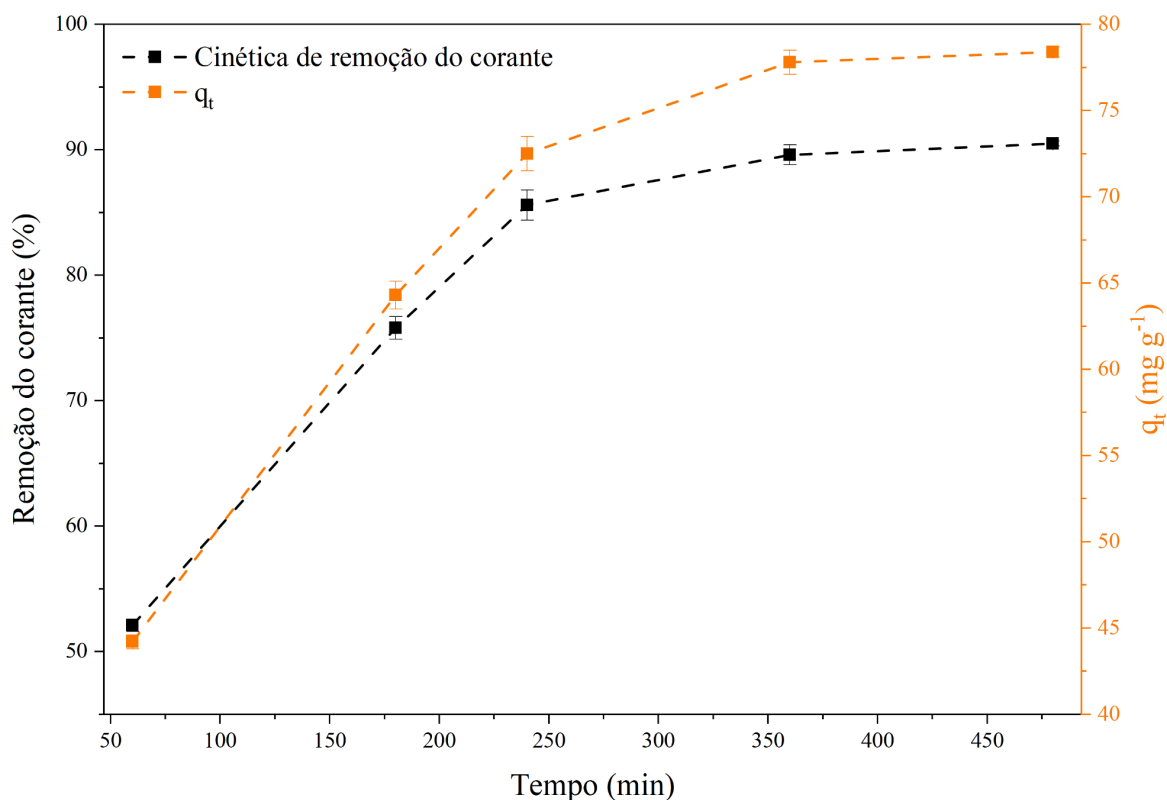
6.4 AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção auxilia a compreender o efeito do tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato. Analisando o gráfico da Figura 23 é possível observar uma grande remoção do corante em tempos iniciais, um total de $85,6 \pm 1,2\%$ em 240 min, e após isso o sistema transcorre de forma mais lenta até que se atinja um equilíbrio. Neste caso, o equilíbrio foi atingido em 360 min com $89,6 \pm 0,8\%$ da remoção do corante.

A rápida adsorção que ocorre nos tempos iniciais pode ser associada à maior disponibilidade de sítios ativos na superfície do nanocompósito. Conforme ocorre a ocupação gradual desses sítios, a adsorção se torna mais lenta e menos eficiente, gerando um platô e

indicando que o processo chegou a um equilíbrio (De Marco *et al.*, 2019; Torezan *et al.*, 2023).

Figura 23 - Efeito do tempo sobre o percentual de remoção e capacidade de adsorção do nanocompósito (10 mL de MO com 90 mg L^{-1} , 10 mg de M2S, pH = 6,0 e 100 rpm).



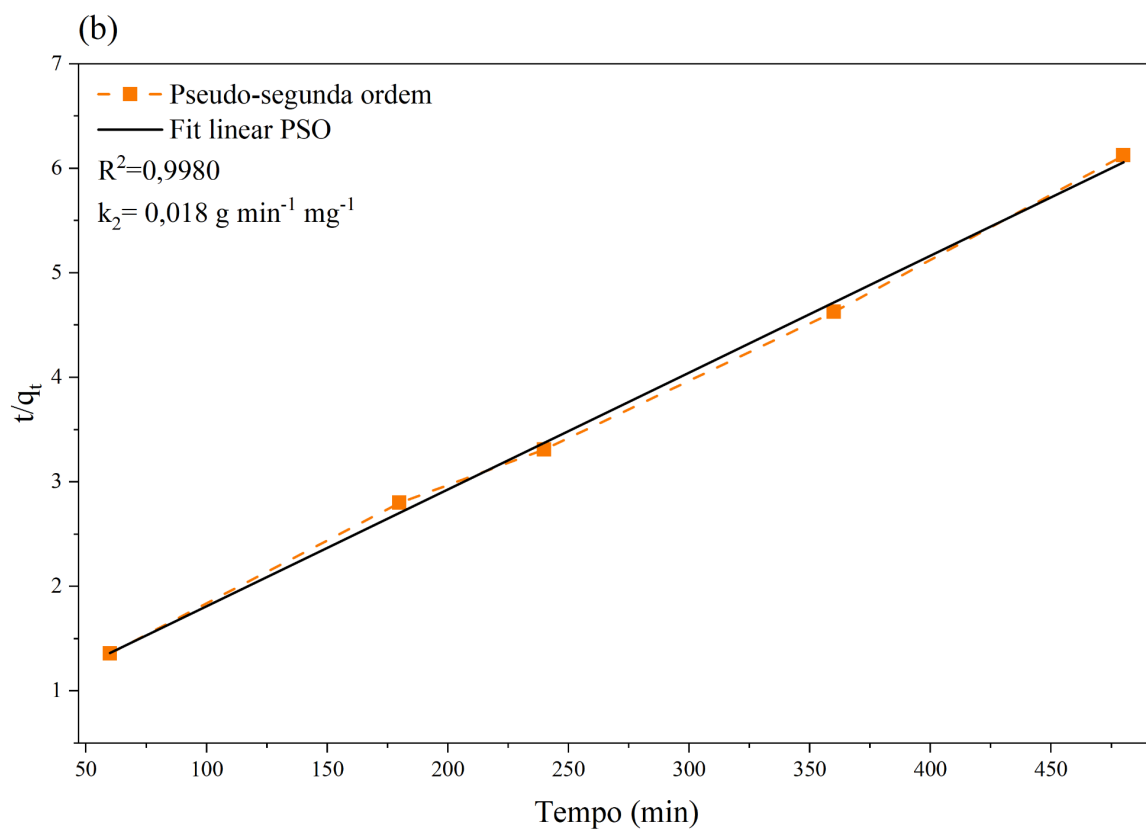
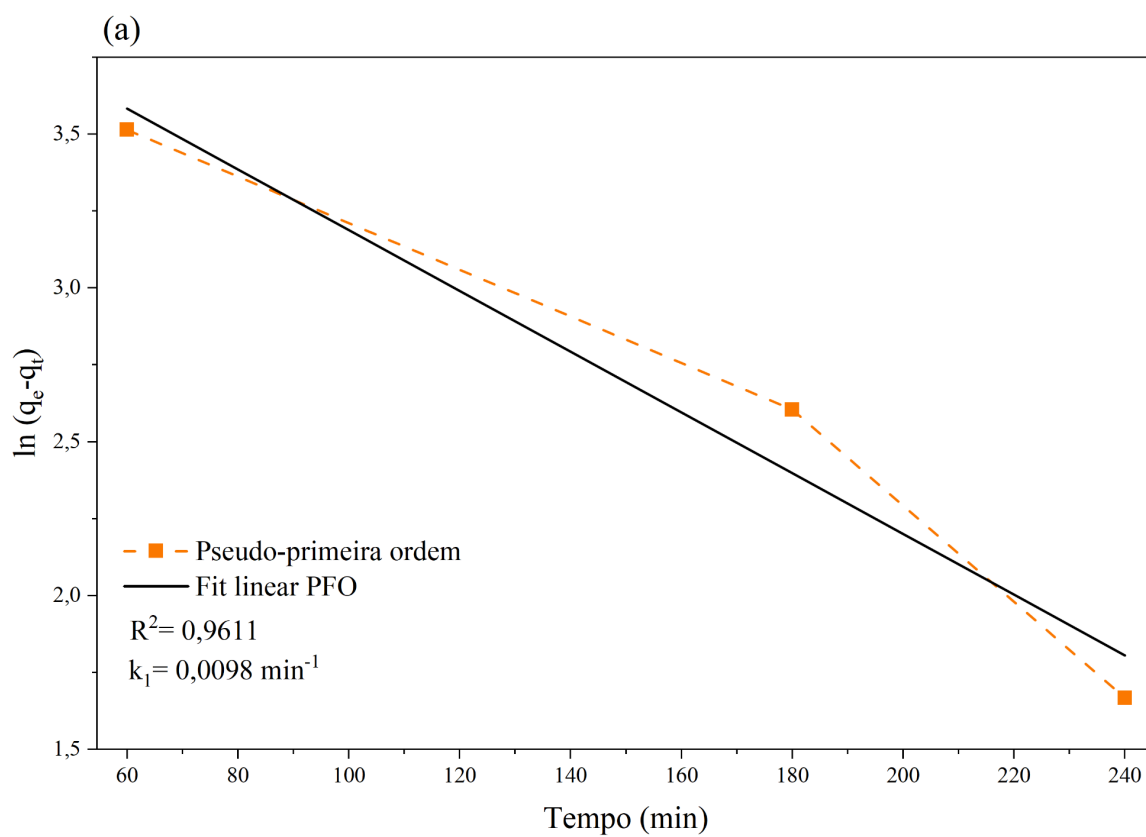
Fonte: Autora (2025).

Os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram ajustados aos dados obtidos experimentalmente nos ensaios de cinética, representados na Figura 24 - (a) e (b). Para o modelo de pseudo-primeira ordem, os resultados foram obtidos com a equação de Lagergren linearizada, por meio da construção de um gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ em função do tempo t , enquanto para o modelo de pseudo-segunda ordem, os resultados foram obtidos por meio de um gráfico de t/q_t em função do tempo t (De Marco *et al.*, 2019). Devido aos valores similares de R^2 , foi necessário utilizar o Critério de Informação de Akaike (AIC), que é uma métrica usada para comparar modelos e selecionar o mais adequado, fornecendo valores de peso para cada um, indicando o quão bem o modelo representa o conjunto de dados. O modelo com o valor de peso mais próximo de 1 é considerado o melhor ajuste (Bitelo *et al.*, 2025).

Dessa forma, foram observados valores de peso de 0,0006 para PFO e 0,9994 para a PSO, indicando que o processo de adsorção é governado pela quimissorção. Além disso, o valor de capacidade de adsorção calculado ($q_{\text{cal}} = 89,4 \text{ mg g}^{-1}$) para a pseudo-segunda ordem mostrou-se mais próximo do valor experimental ($q_{\text{exp}} = 78,4 \text{ mg g}^{-1}$), indicando que este modelo representa melhor o comportamento cinético do processo de adsorção, sendo este dependente da taxa de adsorção/dessorção e da quantidade de sítios ativos disponíveis. Em relação à velocidade da reação, o valor de k para pseudo-segunda ordem foi de $k_2 = 0,018 \text{ g min}^{-1} \text{ mg}^{-1}$, enquanto para pseudo-primeira ordem foi de $k_1 = 0,0098 \text{ min}^{-1}$. A Tabela 3 apresenta os parâmetros obtidos a partir dos ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais.

Na literatura, diversos estudos apontam que materiais à base de quitosana apresentam cinética de adsorção que se ajusta melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem, indicando que o processo é controlado predominantemente por interações químicas entre o adsorvato e o adsorvente. Por exemplo, Hussain *et al.*, (2021), ao utilizar filmes de quitosana na adsorção do corante MO, obtiveram uma constante de velocidade (k_2) de $0,000746 \text{ g min}^{-1} \text{ mg}^{-1}$, com coeficiente de relação (R^2) de 0,99971. De forma mais próxima ao presente estudo, nanopartículas de quitosana e magnetita apresentaram $k_1 = 0,1045$, $k_2 = 0,0385 \text{ g min}^{-1} \text{ mg}^{-1}$ e $R^2 = 0,999$ para ambos, usando o mesmo corante. Comparativamente com o presente estudo, o sistema desenvolvido por Freire *et al.*, (2020) atinge o equilíbrio mais rapidamente, enquanto o de Hussain *et al.*, (2021) é mais lento que ambos.

Figura 24 - Correlação entre os dados experimentais e modelos de (a) pseudo-primeira ordem e (b) pseudo-segunda ordem.



Fonte: Autora (2025).

Tabela 3 - Parâmetros cinéticos obtidos pelos dados experimentais.

Modelo	q_{exp} (mg g⁻¹)	q_{cal} (mg g⁻¹)	R²
Pseudo-primeira ordem	78,4	65,0	0,9611
Pseudo-segunda ordem		89,4	0,9980

Fonte: Autora (2025).

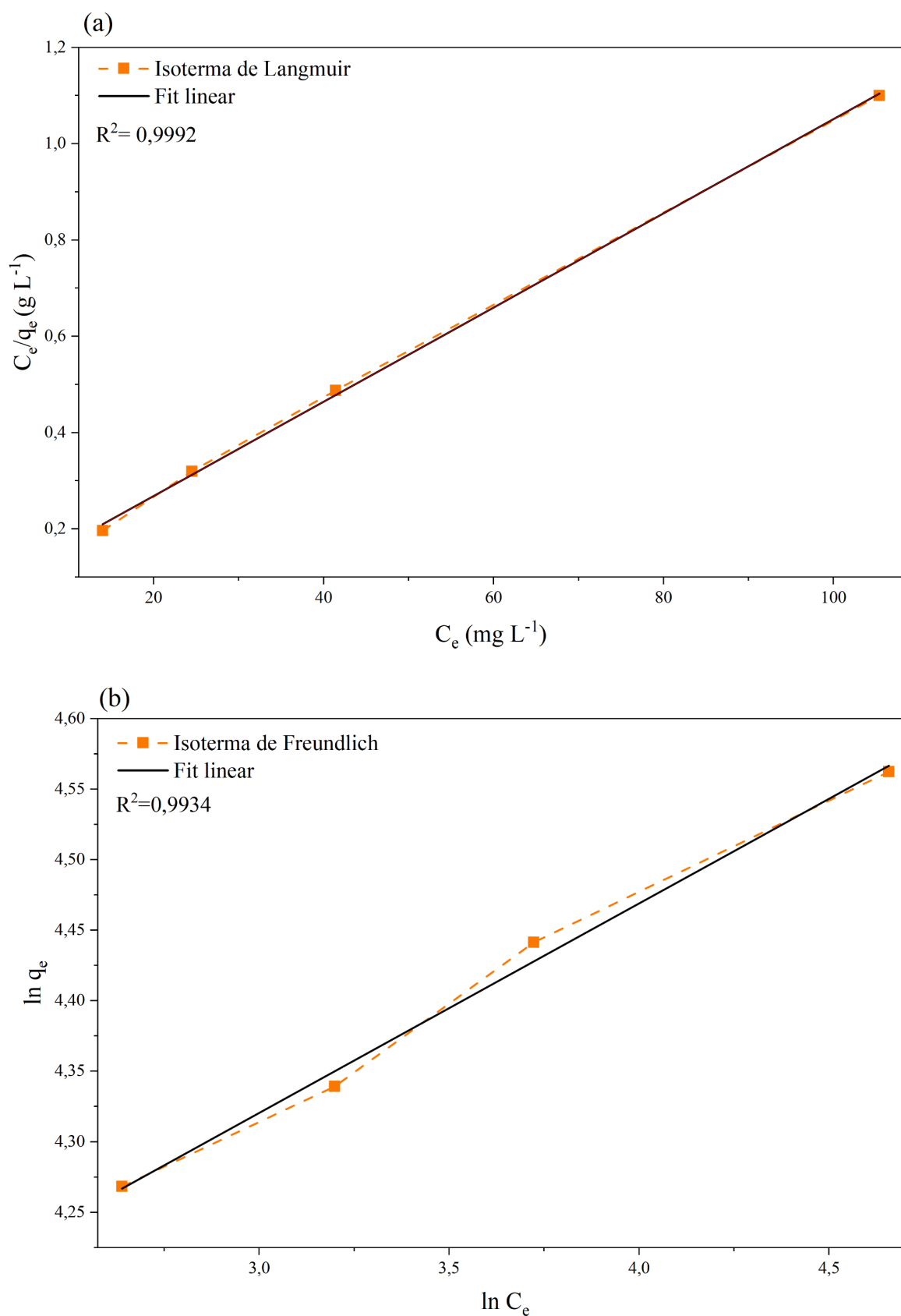
6.5 AVALIAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção descrevem a interação do adsorvato com o adsorvente, levando em conta a distribuição e energia dos sítios ativos. A isoterma é obtida pela análise dos dados experimentais, gerando um ajuste linear que pode ser visto na Figura 25 - (a) e (b). Da mesma forma que para a cinética, foi aplicado o AIC para as isotermas que possuem $R^2 < 0,99$, resultando em valores de peso de 0,4592 para Langmuir e 0,5407 para Freundlich. Esses valores devem ser próximos de 1 para definir o comportamento. Com o resultado obtido observa-se que o modelo de Freundlich se sobressai, mas que ambos os mecanismos têm contribuições quase que proporcionais, um comportamento misto, de forma que Langmuir é regido por quimissorção e Freundlich por fisissorção.

A isoterma de Langmuir considera que adsorção ocorre em monocamada, ou seja, formando uma única camada de adsorvente em torno do adsorvato, de modo que a capacidade de adsorção (q_t) não se altera com a maior concentração de moléculas na solução, uma vez que todos os sítios ativos já estão preenchidos. Já a isoterma de Freundlich caracteriza um processo no qual a adsorção ocorre em múltiplas camadas, tendo sítios disponíveis com diferentes energias e onde um aumento na concentração do adsorvato no meio leva ao aumento contínuo da capacidade de adsorção.

A Tabela 4 mostra os dados obtidos por meio das isotermas, onde q_m representa a capacidade máxima de adsorção para formação da monocamada (102,1 mg g⁻¹), e o fator de separação (R_L) apresenta valores entre 0,08 a 0,04, indicando que, por mais que ocorra um aumento da concentração do meio, o processo ainda é favorável, pois se encontra entre $0 < R_L < 1$. Da mesma forma, o valor de Freundlich de n apresenta valores menores que 1, também indicando um processo favorável. Assim, constata-se que para ambos os modelos o processo de adsorção é favorável e pode acontecer a contribuição dos dois tipos de mecanismos.

Figura 25 - Isotermas obtidas para M2S aplicando os modelos aos dados experimentais da adsorção do corante MO: (a) Langmuir e (b) Freundlich.



Fonte: Autora (2025).

Ainda, em relação a Tabela 4, o trabalho de Freire *et al.*, (2020) com nanopartículas de quitosana/magnetita obteve valores de $K_L = 0,402 \text{ L mg}^{-1}$ e $K_F = 25,652 \text{ L g}^{-1}$, sem reticulações, permitindo mais sítios de adsorção desocupados. No entanto, quando reticulado com glutaraldeído, esse mesmo sistema apresentou $K_L = 0,0231 \text{ L mg}^{-1}$ e $K_F = 2,633 \text{ L g}^{-1}$, com capacidade máxima de adsorção de $24,6 \text{ mg g}^{-1}$. Sendo K a constante que define a afinidade entre o adsorvato e adsorvente, observa-se que o sistema do nanocompósito M2S apresentou maior afinidade com o corante MO para ambos os modelos e ainda uma maior capacidade máxima de adsorção, após a reticulação (Freire *et al.*, 2020).

Tabela 4 - Valores obtidos para as isotermas de adsorção.

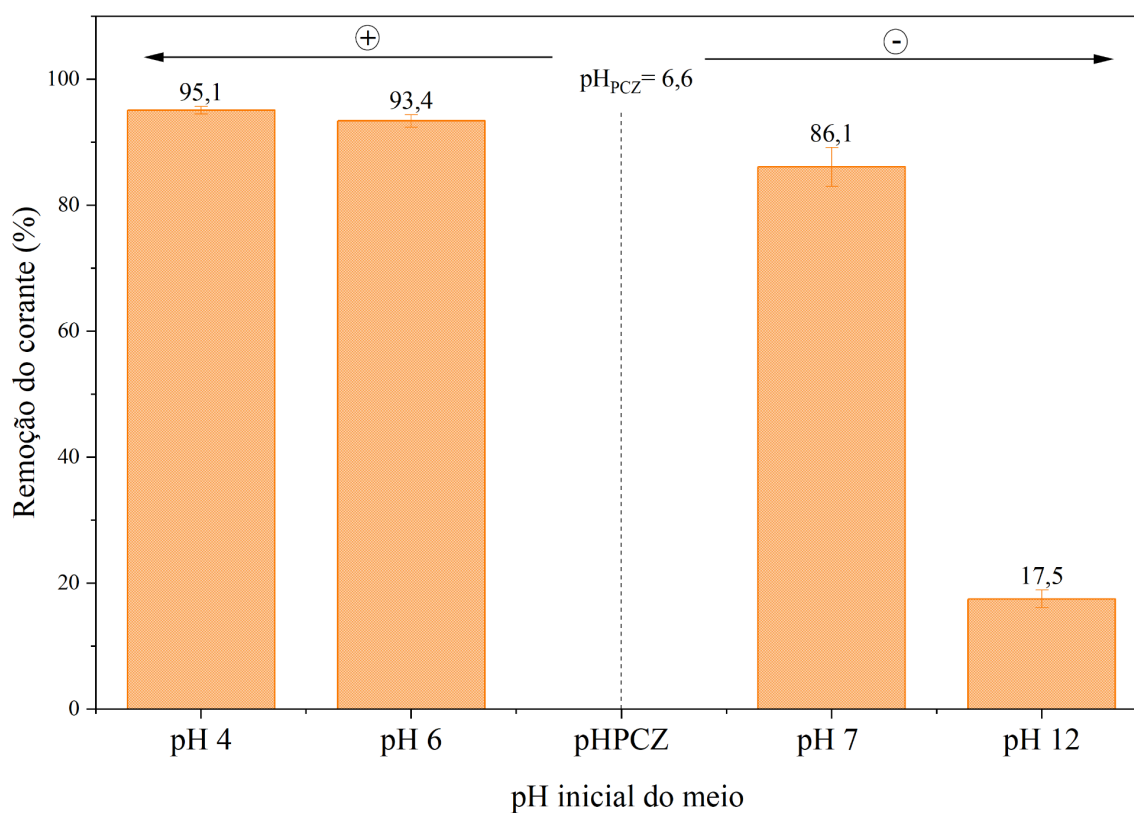
Modelo de Langmuir				Modelo de Freundlich		
$q_m \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$K_L \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	R_L	R^2	n	$K_F \text{ (L g}^{-1}\text{)}$	R^2
102,1	0,1350	0,08-0,04	0,9992	0,1484	3,8750	0,9934

Fonte: Autora (2025).

6.6 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO pH INICIAL DO MEIO

Os ensaios de adsorção em diferentes pH foram conduzidos com o objetivo de avaliar a influência da carga superficial do adsorvente sobre a eficiência de remoção do corante MO. Para isso, as análises foram realizadas em pHs mais ácidos e mais básicos, incluindo valores próximos ao pH_{PCZ} . Nota-se na Figura 26 que, em pHs inferiores ao pH_{PCZ} , o adsorvente apresenta superfície protonada (positiva), favorecendo a interação eletrostática com o corante aniônico, e conseqüentemente, aumentando a eficiência de adsorção (Şenol *et al.*, 2024). Por outro lado, em valores de pH superiores ao pH_{PCZ} , ocorre a inversão da carga superficial do material, que passa a ser predominantemente negativa. Nessa condição, há uma repulsão eletrostática entre o adsorvente e as moléculas aniônicas do corante, resultando em uma redução na capacidade de adsorção. Mesmo em pH próximo do pH_{PCZ} , como em pH 7,0, é possível observar uma leve diminuição na eficiência adsorptiva, e conforme o meio se torna mais alcalino, menor é a remoção do corante devido à repulsão eletrostática das cargas (Şenol *et al.*, 2024).

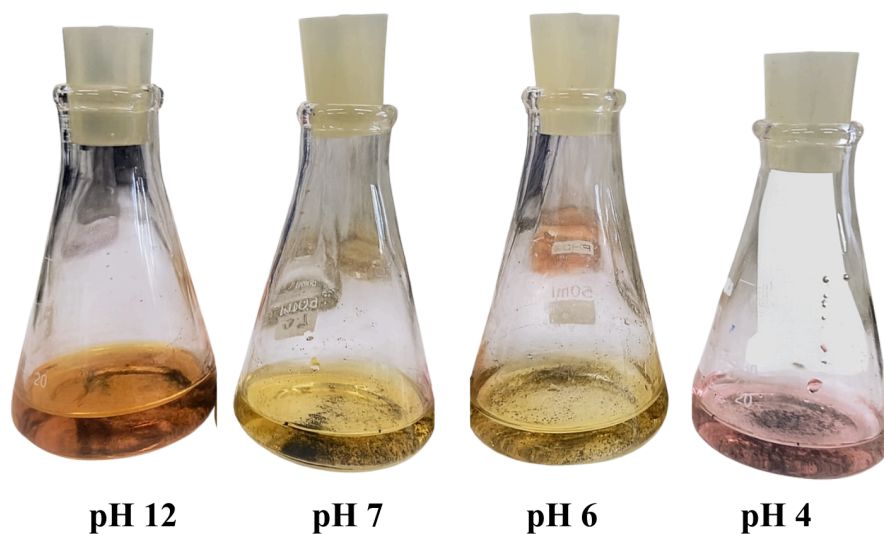
Figura 26 - Efeito do pH inicial da solução na adsorção do corante MO (10 mL de MO com 90 mg L^{-1} , 10 mg de M2S, 480 min e 100 rpm).



Fonte: Autora (2025).

A Figura 27 apresenta os resultados visuais obtidos no ensaio de influência do pH sobre a solução de MO na presença do M2S. Observa-se uma variação marcante de coloração entre as amostras. Em pH 12,0, a solução mantém uma tonalidade alaranjada intensa, já em pH 7,0, nota-se uma clarificação da solução, indicando que à medida que o sistema se aproxima do pH_{PCZ} , a repulsão eletrostática diminui e o material tende a apresentar maior afinidade pelo corante. Em pH 6,0 e 4,0, a coloração da solução MO torna-se menos intensa, e em pH 4,0, a tonalidade avermelhada é característica da forma protonada do corante, condição que favorece a adsorção em meio ácido devido à maior interação eletrostática com a superfície do M2S.

Figura 27 - Efeito prático da influência do pH inicial da solução (10 mL de MO com 90 mg L⁻¹, 10 mg de M2S, 480 min e 100 rpm).

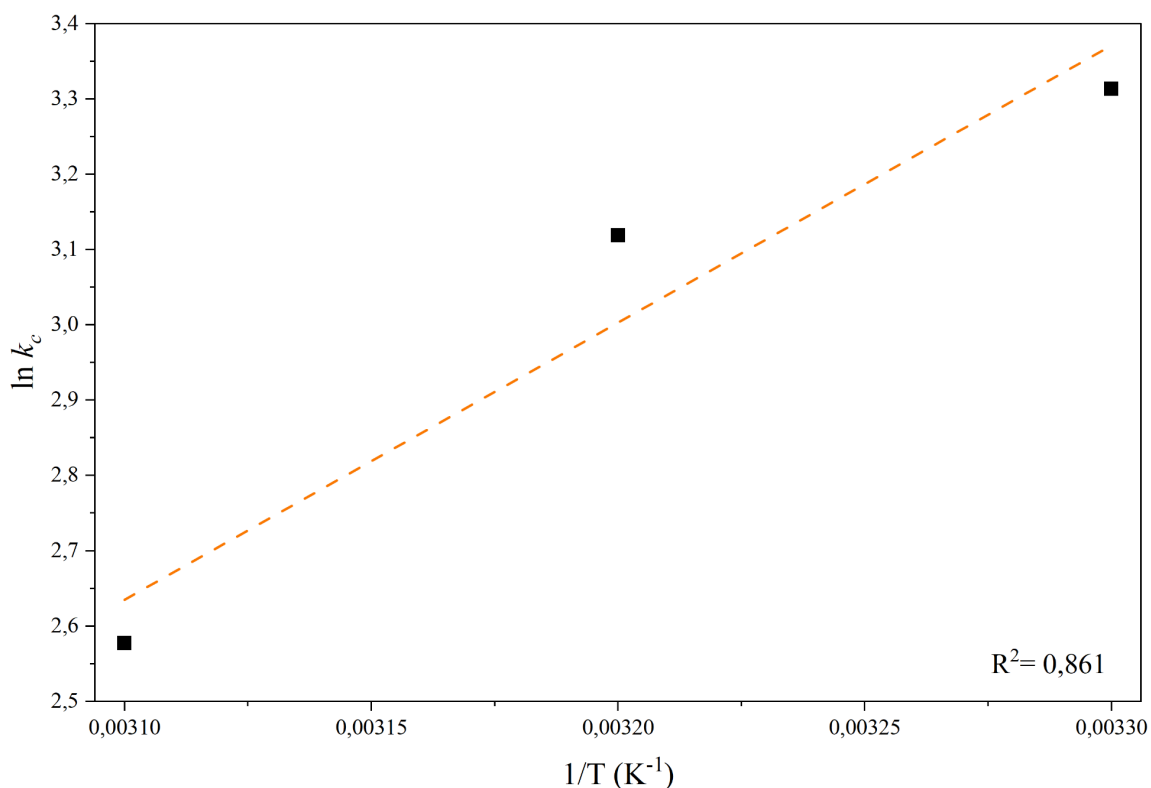


Fonte: Autora (2025).

6.7 AVALIAÇÃO DA TERMODINÂMICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Os parâmetros termodinâmicos são importantes para avaliar a viabilidade do processo de adsorção. O diagrama de Van't Hoff (Figura 28) mostra a relação entre a constante de equilíbrio (k_c) e temperatura para adsorção das moléculas de corante MO no nanocompósito, com o qual foi possível determinar os parâmetros termodinâmicos acerca do processo de adsorção. Os valores de ΔS° e ΔH° foram determinados a partir dos coeficientes linear e angular, respectivamente, da equação obtida pela regressão linear da reta desse gráfico.

Figura 28 - Diagrama de Van't Hoff para MO 90 mg L⁻¹ (10 mL de MO com 90 mg L⁻¹, 10 mg de M2S, pH = 6,0, 480 min e 100 rpm).



Fonte: Autora (2025).

Os resultados experimentais indicam que um aumento na temperatura leva a diminuição na eficiência de remoção do corante, sendo que as temperaturas mais baixas favorecem uma forte afinidade adsorptiva. A redução na capacidade de adsorção pode ser atribuída a dois fatores: o aumento da solubilidade do corante em altas temperaturas e a troca energética que ocorre durante o processo. Por isso, pode-se atribuir maior afinidade do corante com a água do que com o adsorvente, conforme ocorre o aumento da temperatura (De Marco *et al.*, 2019; Şenol *et al.*, 2024).

Na Tabela 5 estão os dados obtidos por meio do diagrama de Van't Hoff. Os valores negativos obtidos para ΔG° indicam que o processo de adsorção do sistema ocorre de forma espontânea. Valores negativos de ΔH° indicam um processo exotérmico que ocorre por meio do mecanismo de fisissorção ($< 40 \text{ kJ mol}^{-1}$), no qual as moléculas aderem à superfície do adsorvato por meio de forças intermoleculares fracas (Şenol *et al.*, 2024). Ainda, o processo de adsorção apresentou ΔS° negativo, que aponta uma diminuição na aleatoriedade na interface sólido-líquido (Tirkey; Mishra, 2025).

Tabela 5 - Parâmetros termodinâmicos obtidos do diagrama de Van't Hoff.

Temperatura (K)	k_c	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
303	27,5	-8,3		
313	22,6	-8,1	-30,6	-72,9
323	13,2	-6,9		

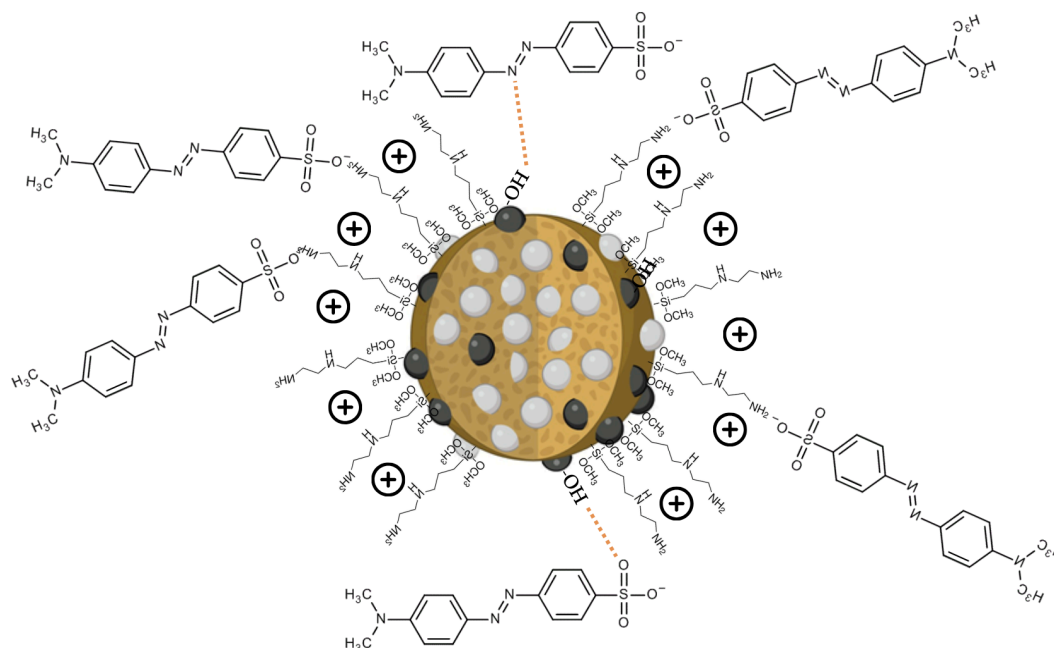
Fonte: Autora (2025).

Desse modo, o estudo do sistema mostrou que a PSO sugere predominância de quimissorção, as isotermas indicam um comportamento misto entre fisissorção e quimissorção, e a termodinâmica aponta para um mecanismo predominantemente físico. Essa aparente contradição é uma característica comum de sistemas de adsorção complexos e pode ser explicada por fatores relacionados à estrutura. As interações eletrostáticas entre o MO e os grupos amino protonados podem ocorrer em etapas, incluindo a difusão do corante até os sítios ativos e sua subsequente interação com a superfície, que reforça o alinhamento com o modelo cinético de PSO.

Os grupos NH₂ protonados da quitosana interagem fortemente com o grupo -SO₃⁻ do MO, caracterizando interações eletrostáticas associadas à quimissorção. Paralelamente, a superfície hidrofílica da Mgt possibilita ligações de hidrogênio com o corante, contribuindo para a fisissorção. Além disso, as AgNPs presentes no nanocompósito fornecem sítios reativos capazes de interagir com o corante via doação de elétrons, apresentando maior capacidade de adsorção do que partículas de prata em escala convencional. Assim, o processo global de adsorção pode oscilar entre comportamentos típicos de quimissorção e fisissorção, reflexo da heterogeneidade estrutural e funcional do nanocompósito (Hossain *et al.*, 2024; Li *et al.*, 2019).

Os resultados obtidos sugerem que o processo global de adsorção ocorre por uma combinação de mecanismos, decorrente tanto da própria composição dos nanocompósitos quanto da heterogeneidade na distribuição dos seus componentes, que cria uma variedade de sítios ativos capazes de promover simultaneamente interações físicas e químicas, que foi representado na Figura 29 (Schneider *et al.*, 2025).

Figura 29 - Mecanismos de interação entre o corante e a estrutura complexa do nanocompósito M2S.



Fonte: Autora (2025).

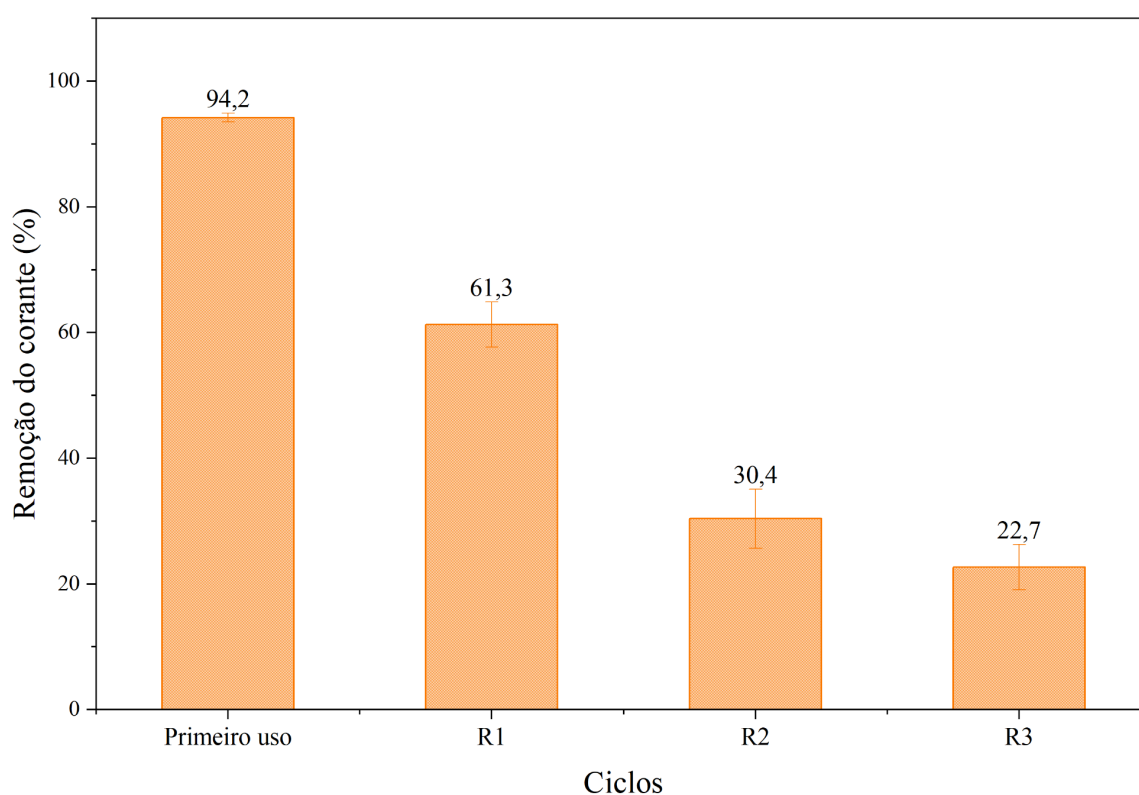
6.8 CICLOS DE REUSO

Para os ensaios de reuso foram realizados quatro ciclos, sendo três deles reusos do material. Foi observado uma alta solubilidade do corante em etanol, de forma que o etanol 95% foi escolhido como solvente para a dessorção. Entre cada reuso, foi realizada a etapa de dessorção usando etanol 95% durante 3 h, e posteriormente os materiais foram secos em estufa. Pode ser observado na Figura 30 que, ao longo dos ciclos, a eficiência na remoção teve uma queda considerável, sendo que no último ciclo a diferença foi de 71% em relação ao primeiro. Isso se deve ao fato de que algumas moléculas do corante permaneceram fortemente aderidas ao adsorvente por interações químicas. Enquanto a análise termodinâmica sugere um processo de fisissorção, que pode estar associado aos sítios que podem ser dessorvidos, a quimissorção associada ao processo de PSO pode representar os sítios que não são facilmente dessorvidos. Como discutido anteriormente, a complexidade do nanocompósito M2S faz com que ele apresente simultaneamente um comportamento de fisissorção e quimissorção.

O corante do reuso é dessorvido em um ambiente controlado, ou seja, transferido de um ambiente aquático para um meio confinado que permite a coleta e destinação final

adequada, de modo que o mesmo não possa ser reintroduzido no meio ambiente. Enquanto isso, o nanocompósito pode ser usado durante alguns ciclos, mas gradualmente perde a capacidade de remover o poluente com o tempo devido à saturação dos sítios ativos. Dessa forma, outras abordagens de descarte podem ser: a incineração ou aterro especializado. No presente projeto, devido ao corante quimissorvido e à presença de AgNPs que podem acumular no solo e trazer problemas à microbiota, a incineração seria a melhor opção para descarte adequado (Baskar *et al.*, 2022; Padhye *et al.*, 2023).

Figura 30 - Avaliação da reusabilidade do nanocompósito M2S por 3 ciclos.



Fonte: Autora (2025).

7 CONCLUSÃO

Os nanocompósitos propostos neste trabalho foram sintetizados com sucesso. Os materiais obtidos apresentaram todos os precursores da síntese em sua composição, confirmados por meio de análises de caracterização físico-químicas. No FTIR, os nanocompósitos apresentaram bandas características da quitosana e da Mgt, além de uma mudança no espectro região de 1100 cm^{-1} , atribuída à ligação Si-O, apontando o sucesso na silanização. Para a quitosana, observou-se ainda um deslocamento proeminente entre $1600\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, indicando interações químicas entre os grupos funcionais da quitosana com o aminosilano.

A análise de TGA mostrou que a modificação com o silano promoveu aumento na estabilidade térmica e maior fração residual inorgânica, associado à presença de silício (fase Si-O). Por meio de espectrofotometria no UV-Vis das AgNPs, verificou-se que a presença do silano atuou como agente estabilizante, favorecendo a formação de nanopartículas em maior quantidade e mais homogêneas. Ainda, as imagens de TEM indicaram alterações morfológicas, com presença de partículas hexagonais e em forma de bastões.

Os nanocompósitos M2S apresentaram tamanhos de partículas menores e mais uniformes, na faixa de 130 nm , enquanto M2 apresentou partículas de cerca de $80\text{ }\mu\text{m}$ com aglomerados de nanopartículas menores na superfície. O EDS confirmou a presença de Fe e Ag nos dois nanocompósitos, e adicionalmente em M2S, foram observados sinais de silício, indicando a ocorrência da silanização.

Observou-se um aumento significativo do pH_{PCZ} após a modificação, de 1,5 (M2) para 6,6 (M2S), evidenciando outra influência dos grupos funcionais amino do silano na modificação da carga superficial. Portanto, em meios ácidos, a superfície positiva do adsorvente favoreceu a interação com o corante aniônico, enquanto em meios básicos ocorreu a repulsão eletrostática, reduzindo a eficiência de remoção.

Os ensaios preliminares de adsorção mostraram que a modificação da quitosana foi um sucesso e M2S mostrou resultados muito superiores na adsorção do corante MO em relação à M2, sendo a remoção alcançada de $>99\%$ e $6,3\%$, respectivamente. Dessa forma, o estudo de cinética e equilíbrio de M2S mostrou que a melhor condição experimental ocorreu com 10 mg de massa de adsorvente, atingindo o equilíbrio em cerca de 480 min . A cinética se ajustou ao modelo de PSO, indicando que o processo é controlado por interações superficiais de quimissorção, enquanto a isotermas apresentaram comportamento misto, sendo que a

contribuição em peso foi de 0,4592 Langmuir e 0,5407 para Freundlich, onde a formação de multicamadas é prevalecida.

A análise termodinâmica revelou que o processo de adsorção é espontâneo e endotérmico, com energia inferior a 40 kJ mol^{-1} , o que indica que o mecanismo predominante é de fisissorção, oposto ao que sugere a PSO. Esses resultados obtidos sugerem que o processo global de adsorção ocorre por uma combinação mista de mecanismos (fisissorção e quimissorção), que vem da composição do nanocompósito e da heterogeneidade na distribuição desses componentes superficialmente. Pela termodinâmica, também obteve-se valores negativos para ΔS° , que sugere redução na desordem do sistema, possivelmente pela organização das moléculas de corante na superfície do adsorvente.

Por fim, os ensaios de reuso demonstraram uma redução gradual na eficiência de adsorção ao longo dos ciclos, indicando que parte do corante permanece fortemente adsorvido por interações eletrostáticas e de hidrogênio. Dessa forma, o presente trabalho demonstrou sucesso na síntese e modificação da quitosana com aminosilano, resultando em um nanocompósito magnético eficiente na remoção do corante aniônico alaranjado de metila, com elevada capacidade de adsorção e potencial de reuso. Além disso, o material oferece uma abordagem sustentável como potencial adsorvente para a mitigação da poluição em efluentes industriais, visando os ODS 6 e 14, com a preservação de recursos hídricos e vida na água.

REFERÊNCIAS

09931345B-TGA-8000-INSTALLATION-AND-HARDWARE-GUIDE. [S. l.]: [s. d.], [s. d.].

ABBAS, R. *et al.* Silver Nanoparticles: Synthesis, Structure, Properties and Applications. **Nanomaterials**, [s. l.], v. 14, n. 17, p. 1425, 2024.

ABDELAZIZ, M. A. *et al.* Kinetics, isotherms, and mechanism of removing cationic and anionic dyes from aqueous solutions using chitosan/magnetite/silver nanoparticles. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 225, p. 1462–1475, 2023.

ABDELLAHI, M.; TAJALLY, M.; MIRZAEI, O. The effect of the particle size on the heating and drug release potential of the magnetic nanoparticles in a novel point of view. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s. l.], v. 530, p. 167938, 2021.

ABID, L. H. *et al.* Application of ZnCl₂-modified Biowaste to the removal of highly polluted dye: A case study of investigating the kinetics and adsorption isotherms. **Energy Nexus**, [s. l.], v. 19, p. 100481, 2025.

AGHAZADEH, V.; BARAKAN, S.; BIDARI, E. Determination of surface protonation-deprotonation behavior, surface charge, and total surface site concentration for natural, pillared and porous nano bentonite heterostructure. **Journal of Molecular Structure**, [s. l.], v. 1204, p. 127570, 2020a.

AGHAZADEH, V.; BARAKAN, S.; BIDARI, E. Determination of surface protonation-deprotonation behavior, surface charge, and total surface site concentration for natural, pillared and porous nano bentonite heterostructure. **Journal of Molecular Structure**, [s. l.], v. 1204, p. 127570, 2020b.

AHMED, H. M. *et al.* x. **Desalination and Water Treatment**, [s. l.], v. 242, p. 283–292, 2021.

AHMED, M. J.; HAMEED, B. H.; HUMMADI, E. H. Review on recent progress in chitosan/chitin-carbonaceous material composites for the adsorption of water pollutants. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 247, p. 116690, 2020.

AL-TOHAMY, R. *et al.* A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 231, p. 113160, 2022.

AMJLEF, A. *et al.* Effective adsorption of Orange G dye using chitosan cross-linked by glutaraldehyde and reinforced with quartz sand. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 239, p. 124373, 2023.

BASKAR, A. V. *et al.* Recovery, regeneration and sustainable management of spent adsorbents from wastewater treatment streams: A review. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 822, p. 153555, 2022.

BISHT, B. *et al.* Fluorescence Spectral Properties of Methyl Orange in Homogeneous Media.

Journal of Fluorescence, [s. l.], v. 31, n. 6, p. 1787–1795, 2021.

BITELO, B. *et al.* Development of Eco-Friendly Hydrogel for the Adsorption of Indigo Carmine Dye. **Colorants**, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 8, 2025.

CAR, J.; KRSTULOVIĆ, N. Analytical Model for Determination of Size-Distribution of Colloidal Silver Nanoparticles from Surface Plasmon Resonance Wavelength and Dielectric Functions. **Nanomaterials**, [s. l.], v. 12, n. 19, p. 3474, 2022.

CHAUKE, N. M.; MUNONDE, T. S.; MKETO, N. A critical review of the anti-biofouling properties of biogenic-based silver nanoparticles (AgNPs) embedded on polymer membranes for wastewater treatment. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 149, p. 209–232, 2025.

CHIANG, T.-L. *et al.* Efficient copper plating on glass substrates through amine-functionalized nanocomposite-immobilized silver nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 688, p. 133581, 2024.

CUNHA, A. L. X. *et al.* Tratamento físico-químicos de efluente têxtil utilizando sulfato de alumínio, carvão ativado e Moringa Oleífera (*Moringa moringa* (L.)). [s. l.], 2019.

DE MARCO, C. *et al.* Removal of malachite green dye from aqueous solutions by a magnetic adsorbent. **Separation Science and Technology**, [s. l.], p. 1–13, 2019.

DENG, Y.; KANO, N.; IMAIZUMI, H. Adsorption of Cr(VI) onto Hybrid Membrane of Carboxymethyl Chitosan and Silicon Dioxide. **Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 2017, p. 1–8, 2017.

DESAI, R. *et al.* Size Distribution of Silver Nanoparticles: UV-Visible Spectroscopic Assessment. **Nanoscience and Nanotechnology Letters**, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 30–34, 2012.

DONG, L. *et al.* Polyamine chitosan adsorbent for the enhanced adsorption of anionic dyes from water. **Journal of Dispersion Science and Technology**, [s. l.], v. 38, n. 12, p. 1832–1841, 2017.

ELSAYED, R. E. *et al.* Impact of the Configurational Microstructure of Carboxylate-Rich Chitosan Beads on Its Adsorptive Removal of Diclofenac Potassium from Contaminated Water. **Polymers**, [s. l.], v. 15, n. 21, p. 4274, 2023.

FARHAN HANAFI, M.; SAPAWE, N. A review on the water problem associate with organic pollutants derived from phenol, methyl orange, and remazol brilliant blue dyes. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 31, p. A141–A150, 2020.

FREIRE, T. M. *et al.* Magnetic Porous Controlled Fe₃O₄–Chitosan Nanostructure: An Ecofriendly Adsorbent for Efficient Removal of Azo Dyes. **Nanomaterials**, [s. l.], v. 10, n. 6, p. 1194, 2020.

HERAWATI, A. *et al.* Fe₃O₄/chitosan nanocomposites for Congo red removal: Adsorption surpasses photodegradation. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 347, p. 131431, 2026.

HOSSAIN, N. *et al.* Synthesis, performance and reaction mechanisms of Ag-modified

multi-functional rice husk solvochar for removal of multi-heavy metals and water-borne bacteria from wastewater. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 182, p. 56–70, 2024.

HUSSAIN, S. *et al.* Adsorption, kinetics and thermodynamics studies of methyl orange dye sequestration through chitosan composites films. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 168, p. 383–394, 2021.

IWUOZOR, K. O. *et al.* Adsorption of methyl orange: A review on adsorbent performance. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, [s. l.], v. 4, p. 100179, 2021.

KASSA, A.; ENGIDA, A.; ENDAYE, M. Eco-friendly adsorbents for industrial dye removal: A comprehensive review of low-cost alternatives. **Desalination and Water Treatment**, [s. l.], v. 323, p. 101362, 2025.

KHANJANZADEH, H. *et al.* Surface chemical functionalization of cellulose nanocrystals by 3-aminopropyltriethoxysilane. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 106, p. 1288–1296, 2018.

KHAYYUN, T. S.; MSEER, A. H. Comparison of the experimental results with the Langmuir and Freundlich models for copper removal on limestone adsorbent. **Applied Water Science**, [s. l.], v. 9, n. 8, p. 170, 2019.

LAUREANO-ANZALDO, C. M. *et al.* Synthesis of silanized chitosan anchored onto porous composite and its performance in fixed-bed adsorption of Cr(VI). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 9, n. 6, p. 106353, 2021.

LI, J. *et al.* Dyes Adsorption Behavior of Fe₃O₄ Nanoparticles Functionalized Polyoxometalate Hybrid. **Molecules**, [s. l.], v. 24, n. 17, p. 3128, 2019.

LI, G. *et al.* Effect of silanization on chitosan porous scaffolds for peripheral nerve regeneration. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 101, p. 718–726, 2014.

LIMA, V. V. C. *et al.* Synthesis and characterization of biopolymers functionalized with APTES (3-aminopropyltriethoxysilane) for the adsorption of sunset yellow dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 7, n. 5, p. 103410, 2019.

NATH, J. *et al.* Chitosan-based adsorbents for remediation of toxic dyes from wastewater: A review on adsorption mechanism, reusability, machine learning based modeling and future perspectives. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 311, p. 143388, 2025.

NOVIKOV, V. Yu. *et al.* Mechanism of Heterogeneous Alkaline Deacetylation of Chitin: A Review. **Polymers**, [s. l.], v. 15, n. 7, p. 1729, 2023.

PADHYE, L. P. *et al.* Silver contamination and its toxicity and risk management in terrestrial and aquatic ecosystems. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 871, p. 161926, 2023.

PLAZINSKI, W.; RUDZINSKI, W.; PLAZINSKA, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 152, n. 1–2, p. 2–13, 2009.

POURHAKKAK, P. Membrane adsorption. *In: INTERFACE SCIENCE AND TECHNOLOGY*. [S. l.]: Elsevier, 2021. v. 33, p. 629–653. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128188057000072>. Acesso em: 14 out. 2025.

RAMALINGAM, B. *et al.* Facile Synthesis of Silver Nanoparticles Decorated Magnetic-Chitosan Microsphere for Efficient Removal of Dyes and Microbial Contaminants. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [s. l.], v. 3, n. 9, p. 2291–2302, 2015.

RATAJK, A. L. *et al.* Chitosan-based hybrid materials as efficient catalysts for the degradation of dyes from aqueous solutions. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 437, p. 128363, 2025.

REVELLAME, E. D. *et al.* Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. **Cleaner Engineering and Technology**, [s. l.], v. 1, p. 100032, 2020.

RIASCOS, P. *et al.* Ultrasound-Assisted Synthesis for the Control of Silver Nanoparticle Size: A Preliminary Study on the Influence of Pressure and pH. **Condensed Matter**, [s. l.], v. 10, n. 3, p. 36, 2025.

ROBINSON, T.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile eÇuent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. [s. l.],

SADIQ, A. C. *et al.* A decade development in the application of chitosan-based materials for dye adsorption: A short review. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 191, p. 1151–1163, 2021.

SAJIN KA; ANOGBKUMAR KI; RASA OK. pH Indicators: A Valuable Gift for Analytical Chemistry. **Saudi Journal of Medical and Pharmaceutical Sciences**, [s. l.], v. 06, n. 05, p. 393–400, 2020.

SANTOS, J. V.; MOURA, T. F. A.; RAFFIN, F. N. Otimização dos Parâmetros de Secagem por Aspersão de Micropartículas de Quitosana Como Carreadores de Insulina. **acta farmacéutica bonaerense**, [s. l.], v. 22, 2003.

SATYAM, S.; PATRA, S. Innovations and challenges in adsorption-based wastewater remediation: A comprehensive review. **Heliyon**, [s. l.], v. 10, n. 9, p. e29573, 2024.

SCHNEIDER, D. E. *et al.* Production of sustainable hydrogels from poly(ethylene terephthalate) chemical recycling products with adsorption capacity for cationic crystal violet dye. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 426, p. 127469, 2025.

ŞENOL, Z. M. *et al.* Adsorptive removal of synthetic dye from its aqueous solution by using chitosan-bentonite composite: DFT and experimental studies. **Polymer Bulletin**, [s. l.], v. 81, n. 14, p. 12795–12817, 2024.

SILVA, S. S. *et al.* Functional nanostructured chitosan–siloxane hybrids. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 15, n. 35–36, p. 3952, 2005.

STOJADINOVIĆ, S. Photocatalytic Degradation of Methyl Orange in Wastewater Using TiO₂-Based Coatings Prepared by Plasma Electrolytic Oxidation of Titanium: A Review.

Reactions, [s. l.], v. 6, n. 2, p. 25, 2025.

SUSILOWATI, E. *et al.* Synthesis of Silver-Chitosan Nanocomposites Colloidal by Glucose as Reducing Agent. **Indonesian Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 15, n. 1, p. 29–35, 2015.

TAN, K. B. *et al.* Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 150, p. 229–242, 2015.

TIRKEY, N.; MISHRA, S. Evaluation of neem gum-poly(acrylic acid) based adsorbent for cationic dye removal using adsorption isotherm, kinetics and thermodynamics: Linear regression models. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 307, p. 142059, 2025.

TOREZAN, L. *et al.* Magnetic chitosan microspheres for the removal of methyl violet 2B from aqueous solutions. **Journal of Dispersion Science and Technology**, [s. l.], v. 44, n. 7, p. 1170–1182, 2023a.

TOREZAN, L. *et al.* Magnetic chitosan microspheres for the removal of methyl violet 2B from aqueous solutions. **Journal of Dispersion Science and Technology**, [s. l.], v. 44, n. 7, p. 1170–1182, 2023b.

TRILLO-OLLERO, R. *et al.* Applying kinetic models to the study of the influence of wood contact surface area/volume ratio on the ageing of Brandy de Jerez. **Current Research in Food Science**, [s. l.], v. 9, p. 100900, 2024.

VAKILI, M. *et al.* Elimination of reactive blue 4 from aqueous solutions using 3-aminopropyl triethoxysilane modified chitosan beads. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 132, p. 89–96, 2015.

YANEVA, Z. *et al.* Organic dyes in contemporary medicinal chemistry and biomedicine. I. From the chromophore to the bioimaging/bioassay agent. **Biotechnology & Biotechnological Equipment**, [s. l.], v. 36, n. 1, p. 1–14, 2022.

YANG, Z. *et al.* Hydrophilic Fe₃O₄ nanoparticles coatings with starch and citric acid for efficient flotation separation of quartz from magnetite. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 233, p. 109626, 2025.