

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
FACULDADE DE ENGENHARIA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA

**OBTENÇÃO DE PARTÍCULAS ESFÉRICAS COMPOSTAS POR BENTONITA E
QUITOSANA COM POTENCIAL DE ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES**

Jhonata Rocha Fernandes

Ilha Solteira - SP
Dezembro, 2023

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
FACULDADE DE ENGENHARIA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA

**OBTENÇÃO DE PARTÍCULAS ESFÉRICAS COMPOSTAS POR BENTONITA E
QUITOSANA COM POTENCIAL DE ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES**

Discente: Jhonata Rocha Fernandes

Orientador: Prof. Dr. Renato Grillo

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Engenharia, Câmpus de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte das exigências para obtenção do título de Bacharel em Ciências Biológicas.

Ilha Solteira - SP
Dezembro, 2023

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

F363o Fernandes, Jhonata Rocha.
Obtenção de partículas esféricas compostas por bentonita e quitosana com potencial de adsorção de contaminantes / Jhonata Rocha Fernandes. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2023
19 f. : il.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Ciências Biológicas) -
Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2023

Orientador: Renato Grillo

Inclui bibliografia

1. Beads. 2. Remediação ambiental. 3. Adsorção de contaminantes. 4. Azul de metileno.

ANEXO V

ATA DE DEFESA DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

"Obtenção de partículas esféricas compostas por bentonita e quitosana como potencial material para adsorção de contaminantes"

Jhonata Rocha Fernandes

REGULAMENTO SOBRE A AVALIAÇÃO:

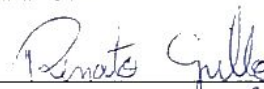
ARTIGO 25º - § 2º A apresentação pública do trabalho de TCC deverá ser de no mínimo 20 (vinte) minutos e máximo de 40 (quarenta) minutos. Após um intervalo de 5 (cinco) minutos, haverá arguição do Trabalho pelos examinadores. O tempo de arguição, será de até 15 (quinze) minutos para cada examinador, e até 15 (quinze) minutos o tempo para a resposta do(a) aluno(a) a cada examinador ou no caso de se optar pelo diálogo, o tempo conjunto entre examinador e acadêmico(a) será de no máximo 30 (trinta) minutos.

ARTIGO 24º - No julgamento do TCC, a banca examinadora deverá avaliar a apresentação oral, escrita e a defesa do trabalho durante a arguição. O conceito final será APROVADO ou REPROVADO.

COMISSÃO EXAMINADORA

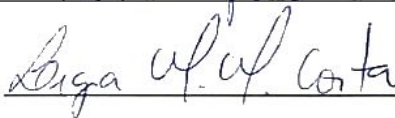
1º EXAMINADOR (Orientador-Presidente)

Nome: Prof. Dr. Renato Grillo



2º EXAMINADOR

Nome: Profa. Dra. Ligia Maria Manzine Costa



3º EXAMINADOR

Nome: Me. Luiz A. Ferreira Cavalcante



CONCEITO

☒ APROVADO

☐ REPROVADO

Ilha Solteira-SP, 08 de dezembro de 2023

Resumo

Existe uma crescente preocupação global com a degradação ambiental causada pela liberação indiscriminada de poluentes industriais em corpos d'água. Dentre esses poluentes, os corantes artificiais representam um desafio significativo, sendo liberados em quantidades substanciais, afetando a qualidade da água, ecossistemas aquáticos e a saúde pública. O azul de metileno (AM) - um corante sintético amplamente utilizado na indústria - é particularmente problemático devido à sua estabilidade molecular e efeitos adversos na saúde humana. Diante desse cenário, diversas estratégias de remediação têm sido exploradas, e a adsorção se destaca como uma técnica promissora. A quitosana, um biopolímero derivado da quitina presente em cascas de crustáceos, e a bentonita, uma argila com propriedades catiônicas e porosas, surgem como materiais potenciais para a adsorção eficaz de corantes como o AM. Este estudo propõe a criação de esferas híbridas (beads) compostos de quitosana e bentonita como uma abordagem inovadora para a remediação de AM. A quitosana, devido à sua natureza catiônica, interage com corantes por meio de ligações de hidrogênio e eletrostáticas, enquanto a bentonita, com sua estrutura porosa, retém contaminantes. O trabalho visa avaliar a viabilidade e eficácia desses beads na remoção do AM, investigando sua capacidade de adsorção e cinética de remoção. Além disso, busca-se compreender como a relação entre quitosana e bentonita influencia o desempenho dos beads na remediação de contaminantes.

Palavras-chave: beads; remediação ambiental; adsorção de contaminantes; azul de metileno.

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Renato Grillo, pelos ensinamentos e experiências transpassados e por toda ajuda durante a realização deste trabalho, foi uma honra.

Agradeço a todos membros do laboratório de Nanoquímica Ambiental, que me auxiliaram durante toda a realização deste trabalho, em especial ao Me. Pedro Henrique Correia De Lima, sem vocês isso não seria possível.

Agradeço à minha mãe, Inês Dias da Rocha, e aos meus avós, Aparecida Dias da Rocha e Sebastião Nunes da Rocha, por terem feito de mim quem eu sou hoje.

Agradeço aos meus amigos que estiveram comigo durante toda minha graduação, me apoiando incondicionalmente nos melhores e piores momentos, especialmente Emerson da Silva Cruz Dias, João Marcos Miloca Rici, Henrique Carvalho Cardoso, Vitor Emanuel Gomes Batista e Yana Indira Crivellari de Castro Correa.

Agradeço a todos meus professores da graduação por todos ensinamentos e experiências compartilhados. Em especial, ao Prof. Dr. Felipe Chinaglia Montefeltro, à Profa. Dra. Carolina Buso Dornfeld e à Profa. Dra. Angela Coletto Morales Escolano por demonstrarem uma didática, respeito e empatia ímpar.

Agradeço à permanência estudantil da UNESP – Ilha Solteira, por me proporcionado auxílio socioeconômico e moradia estudantil durante toda a realização do meu curso.

Agradeço ao DFQ - Departamento de Física e Química pela parceria.

Agradeço à Profa. Dra. Suédina Maria de Lima Silva por ter cedido a bentonita para realização deste trabalho.

Agradeço à UNESP de Ilha Solteira por todo o apoio e oportunidade.

Agradeço à FAPESP, CNPq, Capes, PROPe e a PIBIC pelo fomento.

1) Introdução

A degradação ambiental resultante da liberação indiscriminada de poluentes industriais em corpos hídricos é uma preocupação global que exige soluções inovadoras. Neste cenário os corantes artificiais são especialmente preocupantes, estima-se que anualmente são produzidas cerca de 7×10^5 toneladas¹. Aproximadamente 10-15% dos corantes utilizados são liberados como efluentes durante as aplicações.²

Existem mais de 100.000 corantes comercialmente disponíveis com diferentes propriedades físico-químicas. Os quais são empregados por uma variedade de setores, como o têxtil, alimentos, cosméticos, farmacêutica, medicina, plástico e papel, com diversos objetivos.¹¹ Sob o ponto de vista ambiental, a liberação de efluentes de corantes originados nas instalações industriais em corpos d'água representa uma potencial ameaça à qualidade da água e a saúde pública, além de impactar diretamente nos ecossistemas aquáticos.¹⁹

O azul de metileno (AM) é um dos corantes sintéticos que é utilizado em larga escala pela indústria. O composto é fácil de ser obtido, devido ao seu baixo preço e uso amplo no processo de tingimento. A molécula do corante é muito estável devido ao anel aromático presente na sua estrutura molecular, tornando-o difícil de ser decomposta em condições naturais²¹. O azul de metileno pode causar uma variedade de efeitos adversos na saúde humana, incluindo cianose, necrose tecidual, vômitos, icterícia, choque, problemas gastrointestinais, respiratórios e cardiovasculares, efeitos geniturinários e dermatológicos, além de apresentar riscos teratogênicos e carcinogênicos.^{10,18}

Dada a seriedade do problema causada pelo AM na saúde pública e nos ecossistemas aquáticos, tem-se buscado mecanismos alternativos para sua remediação. Atualmente, diferentes métodos de tratamento têm sido empregados, como métodos biológicos (uso de enzimas e microrganismos), métodos químicos (uso de processos de oxidação avançados) e métodos físico-químicos (principalmente adsorção).¹⁸ Dentre estes processos a adsorção tem se destacado, devido à sua simplicidade e eficácia em comparação com outras técnicas.

A quitosana (CS) é um biopolímero obtido por meio da desacetilação da quitina, um dos polissacarídeos naturais mais abundantemente encontrados no mundo. Essa substância é extraída das cascas de camarões e outros crustáceos, tornando-se um recurso aproveitável a partir de resíduos da indústria alimentícia.¹⁷ A quitosana exibe uma notável estrutura química, consistindo em unidades de N-acetil-D-glucosamina, que são ligadas por ligações glicosídicas β -(1,4), conferindo-lhe características poliméricas únicas. Além da sua estrutura molecular distinta, a quitosana possui um amplo espectro de aplicações devido às suas notáveis

propriedades funcionais. Estas incluem atividade adsorptiva, que permite a interação, propriedades antibacterianas, não toxicidade, facilidade de modificação química para atender a requisitos específicos e, o que é crucial para a sustentabilidade ambiental, biodegradabilidade.¹⁶ A combinação dessas propriedades torna a quitosana um material atraente para diversas aplicações em setores que vão desde a medicina até a indústria alimentícia e ambiental.

A quitosana é conhecida por sua rica presença de três grupos funcionais primários, exibindo notáveis capacidades de adsorção em relação a uma ampla gama de poluentes hídricos (íons metálicos e corantes orgânicos).^{41,42} Em primeiro lugar, a quitosana possui um grupo amino (-NH₂) como seu grupo funcional primário. Os grupos -NH₂ na quitosana contêm um par solitário de elétrons, que também podem ser utilizados para formar ligações com íons positivamente carregados. Em segundo lugar, a quitosana contém numerosos grupos hidroxila (-OH), que envolvem a quitosana em ligações de hidrogênio com outras moléculas funcionais. A presença de grupos -OH e -NH₂ aprimora a natureza hidrofílica da quitosana, permitindo sua dissolução em água e a formação de ligações de hidrogênio com moléculas funcionais em pH ácido. Por fim, a quitosana incorpora grupos acetila (-COCH₃) ligados aos grupos amino, contribuindo para a estrutura geral da quitosana e aprimorando ainda mais suas propriedades de adsorção em relação ao corante MB.^{41,42}

A capacidade de adsorção da quitosana pode ser afetada pelo pH na solução, onde o pH desempenha um papel muito importante no processo geral de adsorção. Em baixo pH, a capacidade de adsorção é baixa devido à grande quantidade de H⁺ na solução, o que leva à protonação dos sítios ativos da quitosana e resulta em uma força de repulsão entre o adsorvente e o corante catiônico (azul de metileno). Além disso, ocorre competição entre H⁺ e azul de metileno para se ligarem aos sítios ativos da quitosana. Ao aumentar o pH, o teor de H⁺ na solução diminui e a capacidade de adsorção aumenta.^{44,45}

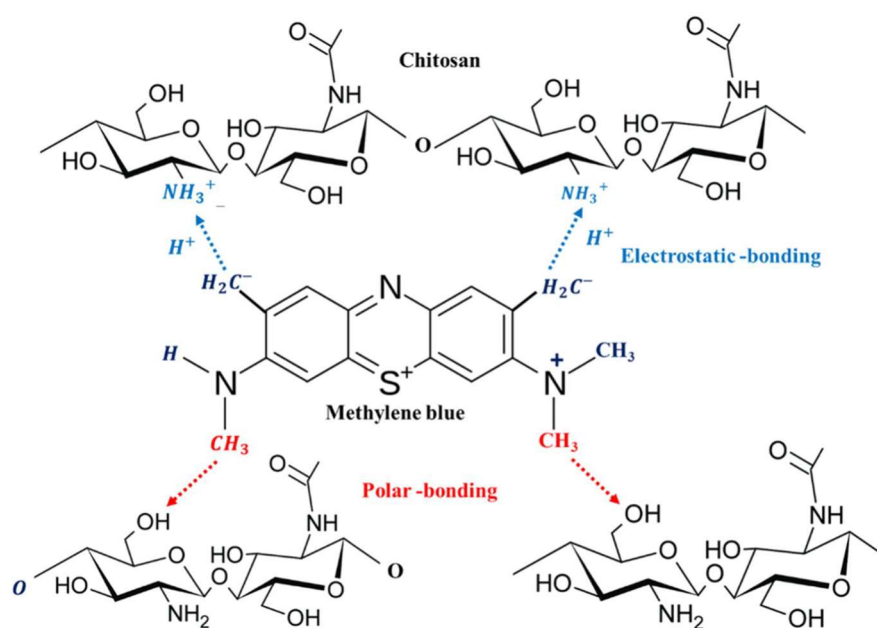
A bentonita, um tipo de argila composta principalmente pelo mineral montmorilonita, apresenta uma série de propriedades físicas e químicas que a tornam valiosa em diversas indústrias.⁴ Uma de suas características notáveis é sua alta capacidade de troca catiônica (CTC), permitindo-lhe atrair e efetivamente trocar cátions como cálcio, magnésio e potássio. Além disso, a bentonita é caracterizada por um pH alcalino variando entre 8 e 10. Essas propriedades distintas contribuem para a versatilidade da bentonita, permitindo-lhe desempenhar um papel significativo em numerosas aplicações.¹⁴

Os beads - esferas poliméricas - constituídos por bentonita e quitosana apresentam uma combinação única de características. A quitosana, devido à sua natureza catiônica, demonstra

afinidade pela adsorção de corantes. Por outro lado, a bentonita exibe uma estrutura porosa capaz de reter contaminantes.

Com isso, o objetivo principal deste trabalho é investigar a viabilidade e a eficácia dos beads de bentonita e quitosana na remoção do azul de metileno. Avaliando sua capacidade de adsorção e cinética de remoção. Além de buscar compreender como a relação entre a quitosana e a bentonita influencia o desempenho dos beads na remediação.

Figura 1. Interação química entre Quitosana e AM



Fonte: (ILHAM BEN AMOR et al., 2023)

2) Materiais e métodos

2.1) Reagentes

A Bentonita foi cedida pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), a quitosana foi adquirida da Sigma Aldrich, o ácido acético foi adquirido da Dinâmica, o citrato de sódio, hidróxido de sódio e azul de metileno foram adquiridos da marca Synth.

2.2) Preparo das esferas poliméricas de bentonita-quitosana

Para o preparo das esferas poliméricas, inicialmente foi preparada uma solução contendo 7,5 gramas de bentonita em 60 mL de H₂O, contendo ácido acético a 2,0% (v/v), a qual foi agitada por 30 min. Após a completa dissolução, foram incorporados 1,5 gramas de Quitosana à solução, seguida de 30 minutos de agitação até a total homogeneização, após isso

a solução foi então colocada em agitação com auxílio do agitador mecânico por mais 2 horas. A mistura resultante da bentonita com a quitosana foi então gotejada gota a gota em uma solução composta por citrato de sódio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e NaOH ($1,25 \text{ mol L}^{-1}$), com o auxílio de uma seringa de 10 mL e uma agulha 25x12. As esferas foram precipitadas e depois removidas e lavadas extensivamente com água deionizada. Posteriormente, as esferas formadas foram colocadas em placas de vidro e levadas à estufa para serem secas.

Figura 2. Ilustração do preparo das esferas híbridas (Beads)

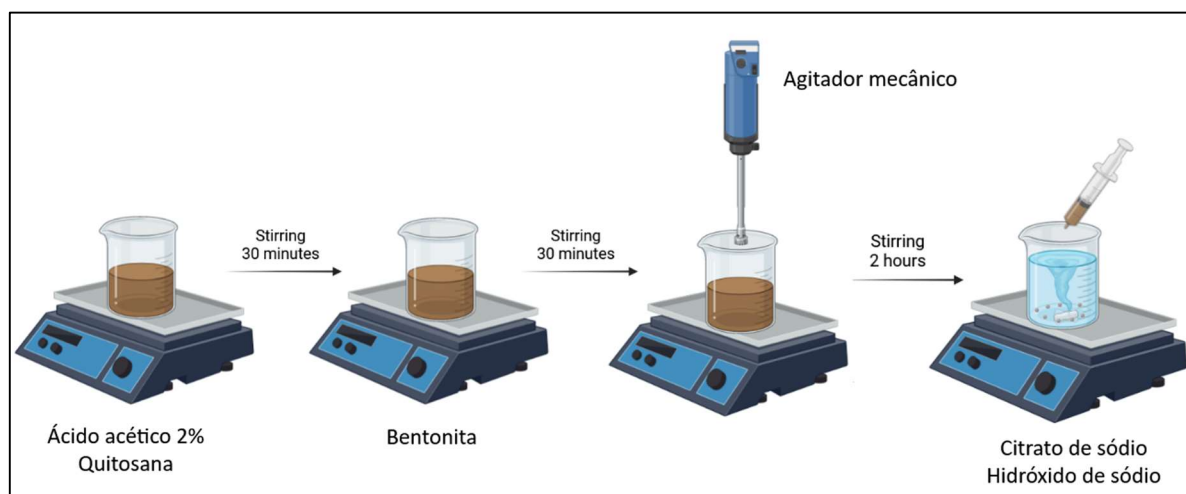
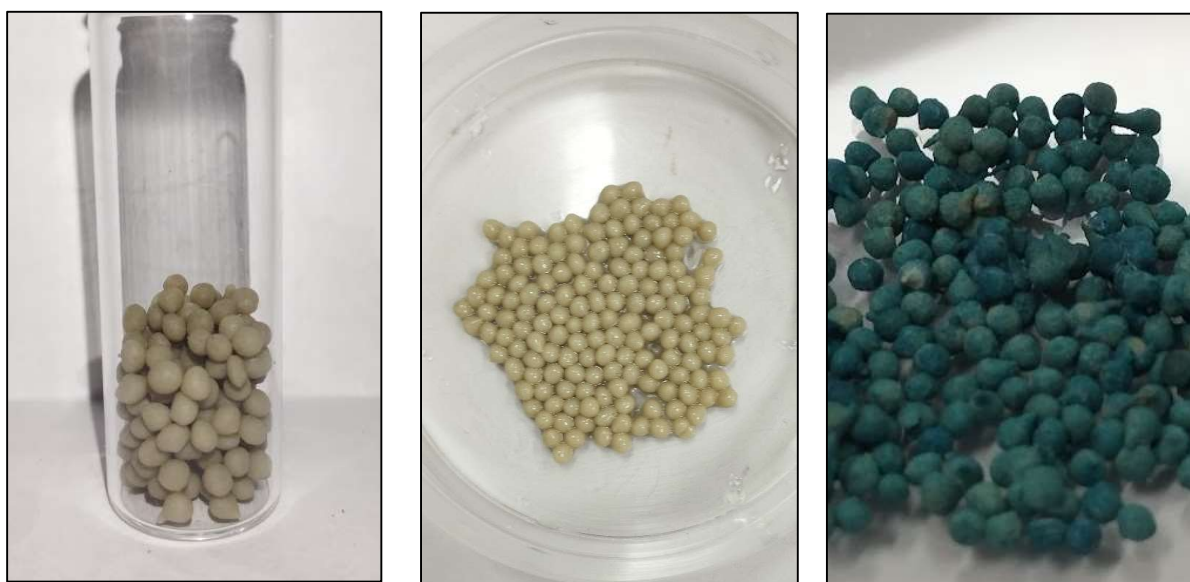


Figura 3. Beads bentonita-quitosana secos, entumecidos e após adsorção



2.3) Análise de entumecimento das esferas.

Foi realizado um ensaio de entumescimento das esferas, onde uma solução de azul de metileno (AM, 47,84 mg/L) foi preparada, e 7 mL dessa solução foi exposta em três quantidades diferentes de esferas híbridas secas (Amostra A com 0,2g; Amostra B com 0,3g; e Amostra C com 0,04g), e deixado em repouso a temperatura ambiente. A análise foi realizada em triplicata. Após 48 horas as esferas poliméricas foram pesadas novamente para quantificar sua massa.

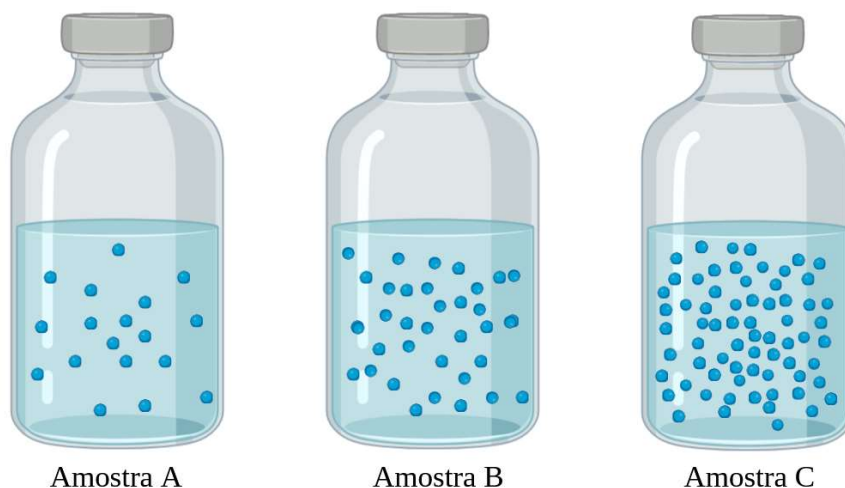


Figura 4. Exposição das esferas poliméricas de bentonita-quitosana, em diferentes massas, em AM a 47,84 mg/L

2.4) Cinética de adsorção dos contaminantes

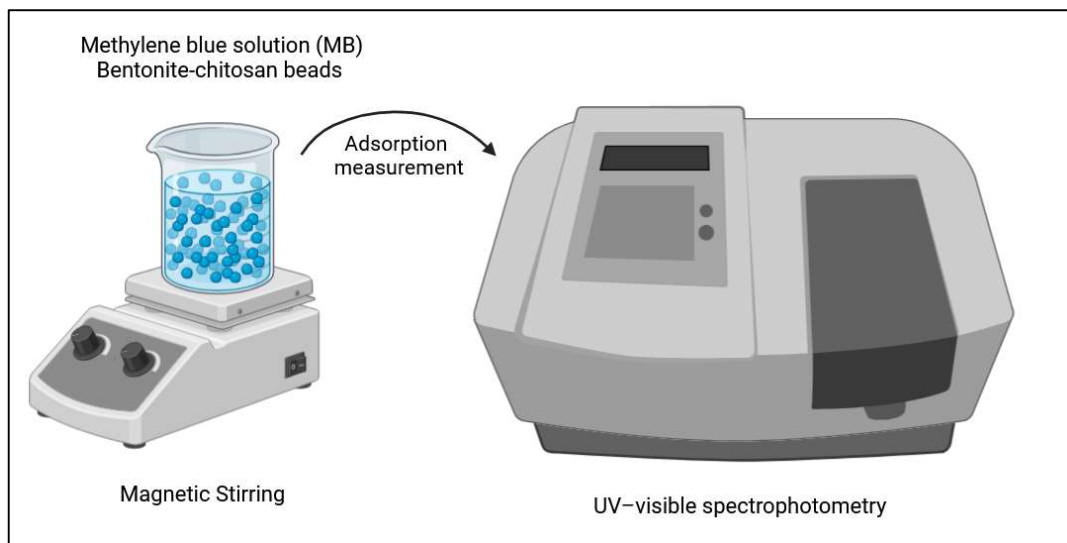
Para o ensaio de cinética de adsorção de contaminantes, uma solução de azul de metileno (AM, 47,84 mg/L) foi preparada, e 7 mL dessa solução foi exposta em três quantidades diferentes de esferas poliméricas (Amostra A com 0,2g; Amostra B com 0,3g; e Amostra C com 0,4g) e deixadas em repouso em temperatura ambiente. Em tempos pré-determinados alíquotas de 2ml foram removidas. As alíquotas foram quantificadas por espectroscopia de UV-VIS (Cary 50 Varian) no comprimento de onda de 665nm, com metodologia previamente validada. A quantidade de contaminante absorvida (q , mg.g⁻¹) foi calculada de acordo com a equação 1.

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{W}$$

(1)

onde, q é a quantidade de contaminante adsorvida no equilíbrio (mg/g), C_0 (mg.L⁻¹) é a quantidade inicial de contaminante, C_e (mg.L⁻¹) é a concentração de contaminante no equilíbrio (mg/L), V (L) é o volume da solução adsorvente e w é a massa de esferas usada (g). Os dados foram plotados utilizando o software GraphPad Prisma 9.0.

Figura 5. Avaliação da cinética de adsorção através de UV-vis.



2.5) Caracterização físico-química das esferas

Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectroscopia de infravermelho foram realizadas em um espectrofotômetro FTIR (Nicolet 5DXB FT-IR) em uma faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , utilizando 128 varreduras por amostra com resolução de 2 cm^{-1} . As amostras de esferas poliméricas, antes e após o ensaio de cinética de adsorção, foram secas, trituradas e analisadas utilizando pastilhas de brometo de potássio (KBr), a fim de identificar os grupos funcionais presentes nas amostras e a seu potencial interação como contaminante.

As esferas poliméricas foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (EVO-LS15 da marca Carl Zeiss), a fim de avaliar sua morfologia. Amostras foram colocadas em um grid de silício previamente limpo com fita dupla-face para melhorar a adesão. Posteriormente, as amostras foram levadas ao MEV e as imagens adquiridas tratadas pelo software imageJ.

3) Resultados e Discussão

3.1) Caracterização físico-químico das esferas poliméricas

Os resultados obtidos mostram que as esferas poliméricas de bentonita-quitosana apresentaram uma morfologia esférica e rugosa, o que pode ser visualizado através de microscopia eletrônica de varredura (Figura 4) e que apresentaram um diâmetro médio de 1~2 mm. Essas características podem ser interessantes para aplicações em remediação ambiental,

uma vez que a rugosidade aumenta a área superficial das esferas, proporcionando uma maior capacidade de adsorção de contaminantes.³⁰

Além disso, os resultados mostram que, após a remediação do azul de metileno, as esferas de bentonita-quitosana ficaram entumecidas, ou seja, houve um aumento significativo da sua massa, o que pode indicar que houve uma interação entre as esferas e o contaminante.^{31,32} Esse resultado sugere que as esferas poliméricas podem ser eficazes na remediação de corantes orgânicos, como o azul de metileno, uma vez que a quitosana possui grupos funcionais tais como hidroxilas e aminos em sua estrutura, que podem interagir eletrostaticamente com compostos catiônicos positivos do azul de metileno. Além disso, quando o azul de metileno é adsorvido na superfície das esferas, a interação entre o corante e os grupos funcionais dos polímeros faz com que as moléculas de água presentes nos poros das esferas sejam atraídas e absorvidas. Isso resulta em um aumento do teor de água dentro das esferas e, conseqüentemente, em um inchaço ou entumescimento dos mesmos.

A partir do espectro de infravermelho (Figura 5A) foi possível identificar grupos funcionais das amostras. Como ocorreu para o comprimento de onda de 3629 cm^{-1} , sendo que essa banda é geralmente atribuída à vibração de estiramento dos grupos OH presentes na bentonita.^{37,38} As bandas em 545 e 460 cm^{-1} são devidas às vibrações de estiramento de Al-O-Si e Si-O-Si, respectivamente. A banda correspondente a Al-Al-OH é observada em 912 cm^{-1} . A banda de absorção em 1031 cm^{-1} é devida à vibração de estiramento de Si-O.^{37,38} As bandas em 3412 e 1630 cm^{-1} são decorrentes da presença de H-O-H.^{37,38}

Por outro lado, os comprimentos de onda entre 1420 - 1300 cm^{-1} , que é uma região típica do espectro de FTIR que pode ser usada para identificar a presença de quitosana em uma amostra. Essa faixa é geralmente atribuída à vibração de estiramento da ligação C-N, sendo uma característica importante da estrutura química da quitosana.^{39,40} Outras faixas podem representar a presença de quitosana nesta análise, como a banda de estiramento da ligação C-H em torno de 2900 - 2800 cm^{-1} , a banda de estiramento da ligação C-O em torno de 1150 - 1000 cm^{-1} , banda de estiramento da ligação C=O em torno de 1650 - 1550 cm^{-1} e a banda de absorção da quitosana em torno de 3400 cm^{-1} atribuída às vibrações -NH₂ e -OH.^{39,40}

No espectro do compósito bentonita-quitosana são observados os picos a 1661 cm^{-1} , 1562 cm^{-1} , 1379 cm^{-1} , 1318 cm^{-1} , que correspondem aos grupos funcionais da quitosana, e as bandas de 1029 cm^{-1} , 915 cm^{-1} , 792 cm^{-1} , 686 cm^{-1} , 640 cm^{-1} , 594 cm^{-1} , 526 cm^{-1} e 465 cm^{-1} , que representam os grupos funcionais da bentonita. O espectro do compósito bentonita-quitosana revela uma banda característica a 3269 cm^{-1} , que se deve à formação de ligações de

hidrogênio entre os grupos funcionais da quitosana (grupos N-H e O-H) e grupos O-H na bentonita. Isso indica que o compósito bentonita-quitosana foi sintetizado com sucesso.³⁵

Figura 6: Análise por Microscopia Eletrônica (MEV) dos Beads, para avaliação da morfologia superficial, tamanho e forma.

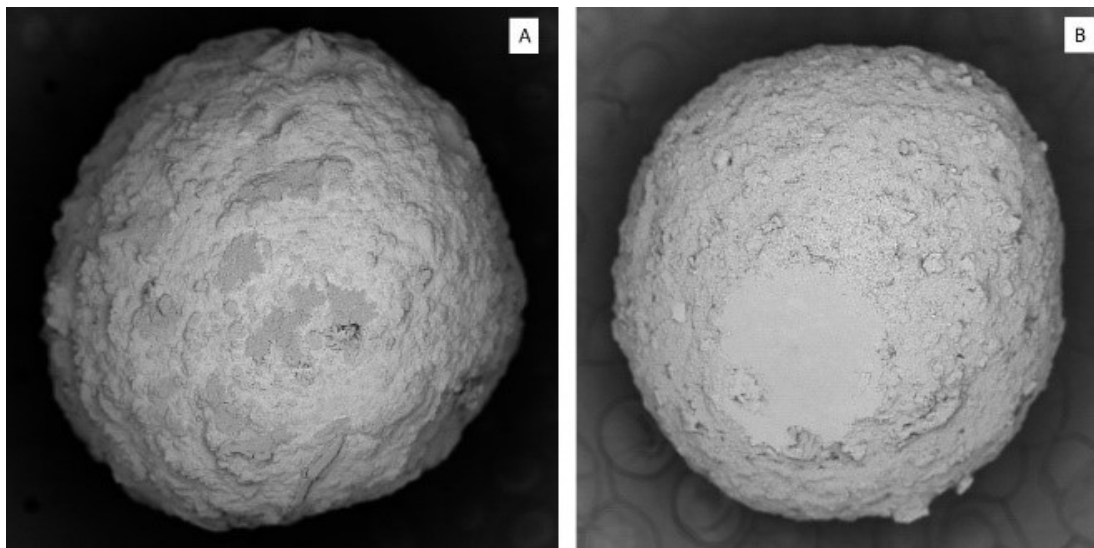
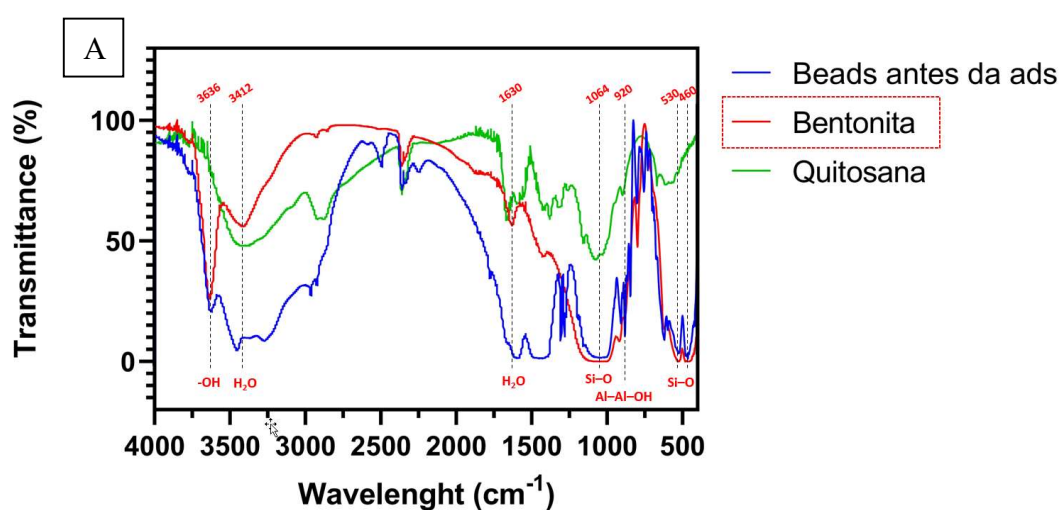
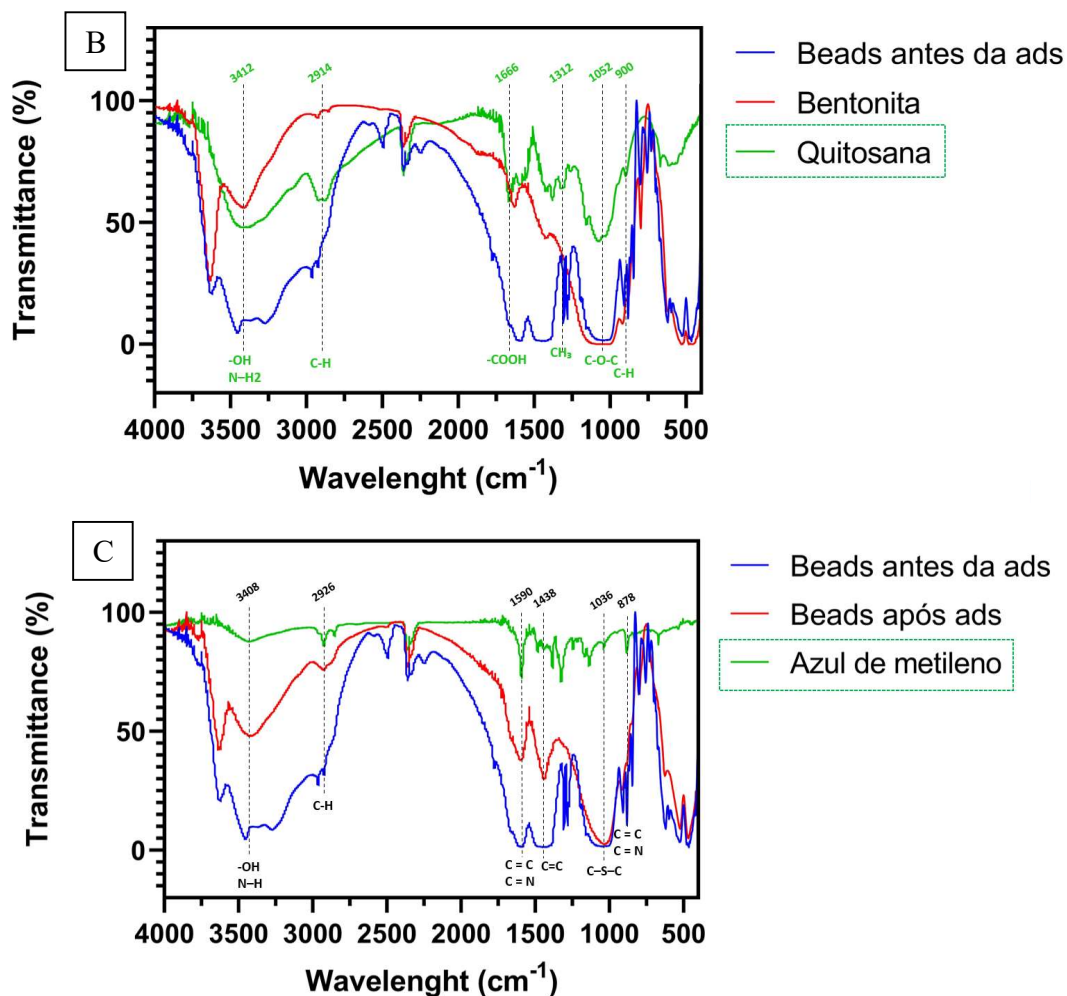


Figura 7: Análise do FTIR – A) Comparação entre os picos característicos da bentonita em relação aos beads antes da adsorção. B) Comparação entre os picos característicos da quitosana em relação aos beads antes da adsorção. C) Comparação entre os picos característicos do AM em relação aos beads após adsorção.





3.2) Cinética de Adsorção de Contaminante

Para avaliar a capacidade de remediação do corante AM pelas esféricas poliméricas compostas por bentonita-quitosana, foi realizado um ensaio de cinética de adsorção de contaminantes em batelada. As alíquotas foram coletadas em intervalos, sendo a primeira com 20 min e após isso de 1 em 1h durante 4 horas e 20 minutos, tendo sido quantificadas por espectroscopia de UV-Vis. Pode-se comprovar a remediação do contaminante AM, uma vez que a Figura 7 (0,3 g) demonstra a diminuição da concentração do corante, alcançando 86% de taxa de adsorção. Além disso, foi constatado que, para a concentração de 0,4675 de AM analisada, não há necessidade de grandes quantidades de esferas para realizar a remediação. Visto que com apenas 0,3 g de esferas poliméricas obteve-se um grande índice de adsorção deste contaminante.

Esses resultados sugerem que as esferas de bentonita-quitosana têm uma boa capacidade de adsorção do corante Azul de Metileno em solução aquosa. A cinética de adsorção indica que o processo adsorptivo ocorre de forma rápida, o que é uma vantagem para aplicações práticas,

pois uma rápida remoção do contaminante é desejável. Além disso, a remediação de até 86% é uma porcentagem significativa, considerando-se que se trata de um processo de adsorção relativamente simples e que não necessita de agitação prévia. Isso sugere que as esferas poliméricas podem ser uma opção promissora para a remediação de corantes em soluções aquosas, uma vez que estudos já demonstram tais resultados conferindo a efetividade na remoção ambiental do corante AM em meio aquoso.³⁴

Figura 8: A) Cinética de adsorção do AM em diferentes quantidades de beads, B) análise quantitativa de AM adsorvida em cada quantidade de beads bentonita-quitosana, C) curva de calibração, D) ensaio de entumescimento

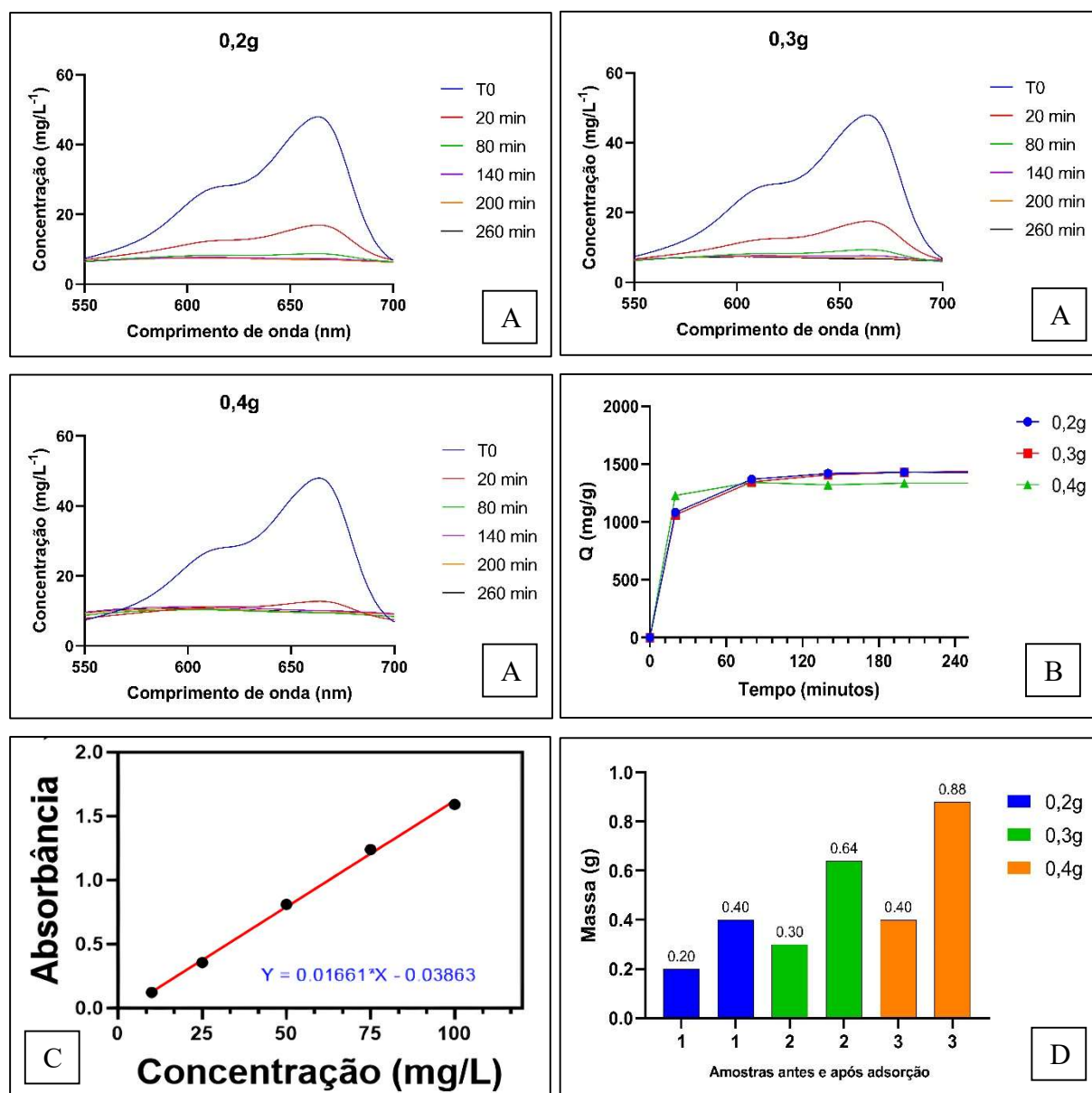


Figura 9: Quantidade de AM adsorvida em porcentagem em diferentes quantidades de beads ao longo do tempo.

Tempo (minutos)	0,2g	0,3g	0,4g
20	64%	63%	73%
80	82%	80%	80%
140	84%	84%	80%
200	85%	85%	80%
260	85%	86%	81%

4. Conclusão

No que diz respeito às esferas poliméricas, estas demonstraram ser altamente eficazes na remediação ambiental do corante azul de metileno. Isso se deve às suas propriedades morfológicas, químicas e físicas únicas. A forma esférica favoreceu a dispersão e a adsorção do corante, enquanto a capacidade de inchar em meio aquoso permitiu uma interação mais eficaz com o poluente.

As propriedades químicas da bentonita e da quitosana desempenharam um papel fundamental na adsorção da água e do corante orgânico. A capacidade desses materiais de formar ligações de hidrogênio e de carregar cargas negativas e positivas, respectivamente, foi essencial para esse processo.

No conjunto, as propriedades físicas, químicas e morfológicas das esferas poliméricas de bentonita-quitosana contribuem significativamente para o desenvolvimento de soluções sustentáveis na remediação de poluente em ambientes aquáticos. Portanto, este estudo sugere que esse material biodegradável apresenta um grande potencial para a eficaz remediação de contaminantes, desempenhando um papel significativo no desenvolvimento de abordagens sustentáveis e ecologicamente responsáveis na gestão de resíduos e poluentes em ambientes aquáticos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AL-QODAH, Z. et al. Adsorption of methylene blue by acid and heat treated diatomaceous silica. *Desalination*, v. 217, n. 1-3, p. 212–224, nov. 2007.

2. 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*, v. 231, p. 113160, fev. 2022.
3. CHEN, T. et al. Efficient Removal of Methylene Blue by Bio-Based Sodium Alginate/Lignin Composite Hydrogel Beads. v. 14, n. 14, p. 2917–2917, 19 jul. 2022.
4. EISENHOUR, D. D.; BROWN, R. K. Bentonite and Its Impact on Modern Life. *Elements*, v. 5, n. 2, p. 83–88, 1 abr. 2009.
5. GRILLO, R. et al. Sub-Micrometer Magnetic Nanocomposites: Insights into the Effect of Magnetic Nanoparticles Interactions on the Optimization of SAR and MRI Performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 8, n. 39, p. 25777–25787, 21 set. 2016.
6. HENRIQUE, P. et al. Recent advances on nanohybrid systems constituting clay–chitosan with organic molecules – A review. *Applied Clay Science*, v. 226, p. 106548–106548, 1 set. 2022.
7. HENRIQUE, P. et al. Recent advances on nanohybrid systems constituting clay–chitosan with organic molecules – A review. *Applied Clay Science*, v. 226, p. 106548–106548, 1 set. 2022.
8. HUSSAIN, S. et al. Contamination of Water Resources by Food Dyes and Its Removal Technologies. *Water Chemistry*, 5 fev. 2020.
9. KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 4, p. 4676–4697, ago. 2018.
10. KHAN, I. et al. Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. *Water*, v. 14, n. 2, p. 242, 14 jan. 2022.
11. LEE, J.-W. et al. Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. *Dyes and Pigments*, v. 69, n. 3, p. 196–203, jan. 2006.
12. LI, W.; MU, B.; YANG, Y. Feasibility of industrial-scale treatment of dye wastewater via bio-adsorption technology. *Bioresource Technology*, v. 277, p. 157–170, 1 abr. 2019.
13. LIU, Q. Pollution and Treatment of Dye Waste-Water. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, v. 514, p. 052001, 3 jul. 2020.
14. MORAIS, I. et al. Influence of the additivition process on cation exchange capacity and viscosity of bentonitic clay dispersions. *Cerâmica*, v. 66, n. 377, p. 81–87, 1 mar. 2020.

15. MUTHU, S. S.; KHADIR, A. (EDS.). Novel Materials for Dye-containing Wastewater Treatment. Singapore: Springer Singapore, 2021.
16. MUXIKA, A. et al. Chitosan as a bioactive polymer: Processing, properties and applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 105, p. 1358–1368, dez. 2017.
17. NEGM, N. A. et al. Advancement on modification of chitosan biopolymer and its potential applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 152, p. 681–702, jun. 2020.
18. OLADOYE, P. O. et al. Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. *Results in Engineering*, v. 16, p. 100678, 1 dez. 2022.
19. QUEIROZ, M. T. A. et al. Restructuring in the flow of textile wastewater treatment and its relationship with water quality in Doce River, MG, Brazil. *Gestão & Produção*, v. 26, n. 1, 2019.
20. RAFATULLAH, M. et al. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 177, n. 1-3, p. 70–80, 15 maio 2010.
21. RAHMI; ISHMATURRAHMI; MUSTAFA, I. Methylene blue removal from water using H₂SO₄ crosslinked magnetic chitosan nanocomposite beads. *Microchemical Journal*, v. 144, p. 397–402, jan. 2019.
22. RODRÍGUEZ COUTO, S. Dye removal by immobilised fungi. *Biotechnology Advances*, v. 27, n. 3, p. 227–235, 1 maio 2009.
23. SOPHIA A., C.; LIMA, E. C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 150, p. 1–17, abr. 2018.
24. WANG, K. et al. Hybrid porous magnetic bentonite-chitosan beads for selective removal of radioactive cesium in water. *Journal of Hazardous Materials*, v. 362, p. 160–169, 15 jan. 2019.
25. FERNANDES QUEIROZ, M. et al. Does the Use of Chitosan Contribute to Oxalate Kidney Stone Formation? **Marine Drugs**, v. 13, n. 1, p. 141–158, 29 dez. 2014.
26. DRABCZYK, A. et al. Physicochemical Investigations of Chitosan-Based Hydrogels Containing Aloe Vera Designed for Biomedical Use. **Materials**, v. 13, n. 14, p. 3073, 9 jul. 2020.
27. BANO, I., Ghauri, M. A., Yasin, T., Huang, Q., & Palaparthi, A. D. S. Characterization and potential applications of gamma irradiated chitosan and its blends with poly (vinylalcohol). *International journal of biological macromolecules*, v. 65, p. 81-88, 2014.

28. Liang, S., Huang, Q., Liu, L., & Yam, K. L. Microstructure and molecular interaction in glycerol plasticized chitosan/poly (vinyl alcohol) blending films. *Macromolecular chemistry and physics*, v. 210, n. 10, p. 832-839, 2009.
29. Flinčec grgac, S., S., Tarbuk, A., Dekanić, T., Sujka, W., & Draczyński, Z. The chitosan implementation into cotton and polyester/cotton blend fabrics. *Materials*, v. 13, n. 7, p.1616, 2020.
30. KARTHIKEYAN, P.; BANU, H. A. T.; MEENAKSHI, S. Synthesis and characterization of metal loaded chitosan-alginate biopolymeric hybrid beads for the efficient removal of phosphate and nitrate ions from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 130, p. 407–418, jun. 2019.
31. SOHAIL AMIN MALIK; AIJAZ AHMAD DAR; BANDAY, J. A. Rheological, morphological and swelling properties of dysprosium-based composite hydrogel beads of alginate and chitosan: A promising material for the effective cationic and anionic dye removal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 663, p. 131046–131046, 1 abr. 2023.
32. ZHU, H. et al. Removal of anionic and cationic dyes using porous chitosan/carboxymethyl cellulose-PEG hydrogels: Optimization, adsorption kinetics, isotherm and thermodynamics studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 231, p. 123213–123213, 1 jan. 2023.
33. Rahmi; Ishmaturrahmi; Mustafa, I. Methylene blue removal from water using H₂SO₄ crosslinked magnetic chitosan nanocomposite beads. *Microchemical Journal*, v. 144, p. 397-402, 2019
34. Kazemi, Javad; Javanbakht, Vahid. Alginate beads impregnated with magnetic Chitosan@Zeolite nanocomposite for cationic methylene blue dye removal from aqueous solution. *International journal of biological macromolecules*, v. 154, p. 1426-1437, 2020.
35. ŞENOL, Z. M.; ŞİMŞEK, S. Insights into Effective Adsorption of Lead ions from Aqueous Solutions by Using Chitosan-Bentonite Composite Beads. *Journal of Polymers and the Environment*, 10 maio 2022.
36. RAVI; PANDEY, L. M. Enhanced adsorption capacity of designed bentonite and alginate beads for the effective removal of methylene blue. **Applied Clay Science**, v. 169, p. 102–111, mar. 2019.

37. ZHIRONG, L.; AZHAR UDDIN, MD.; ZHANXUE, S. FT-IR and XRD analysis of natural Na-bentonite and Cu(II)-loaded Na-bentonite. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 79, n. 5, p. 1013–1016, set. 2011.
38. ALABARSE, F. G. et al. In-situ FTIR analyses of bentonite under high-pressure. v. 51, n. 1-2, p. 202–208, 1 jan. 2011.
39. BANO, I. et al. Characterization and potential applications of gamma irradiated chitosan and its blends with poly(vinyl alcohol). **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 65, p. 81–88, abr. 2014.
40. LIANG, S. et al. Microstructure and Molecular Interaction in Glycerol Plasticized Chitosan/Poly(vinyl alcohol) Blending Films. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 210, n. 10, p. 832–839, 22 maio 2009.
41. BEN AMOR, I. et al. Use of Insect-Derived Chitosan for the Removal of Methylene Blue Dye from Wastewater: Process Optimization Using a Central Composite Design. **Materials**, v. 16, n. 14, p. 5049, 1 jan. 2023.
42. ILHAM BEN AMOR et al. Influence of chitosan source and degree of deacetylation on antibacterial activity and adsorption of AZO dye from water. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 11 jan. 2023.
43. ALSHEHRI, A. A.; MALIK, M. A. Biogenic fabrication of ZnO nanoparticles using *Trigonella foenum-graecum* (Fenugreek) for proficient photocatalytic degradation of methylene blue under UV irradiation. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 17, p. 16156–16173, 21 ago. 2019.
44. Rahmi; Ishmaturrahmi; Mustafa, I. Methylene blue removal from water using H₂SO₄ crosslinked magnetic chitosan nanocomposite beads. *Microchemical Journal*, v. 144, p. 397-402, 2019.
45. CHEN, T., Liu, H., Gao, J., Hu, G., Zhao, Y., Tang, X., & Han, X. Efficient Removal of Methylene Blue by Bio-Based Sodium Alginate/Lignin Composite Hydrogel Beads. *Polymers*, v. 14, n. 14, p. 2917, 2022