



Universidade de Brasília  
Instituto de Biologia  
Programa de Pós-Graduação em Nanociência e Nanobiotecnologia

**ELABORAÇÃO DE NANOCOMPOSITOS MAGNÉTICOS À BASE DE  
BIOPOLÍMEROS PARA ADSORÇÃO SELETIVA DE POLUENTES**

**Mariana Pereira da Silva**

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Henrique Sousa

**BRASÍLIA - DF  
2019**

Universidade de Brasília  
Instituto de Biologia  
Programa de Pós-Graduação em Nanociência e Nanobiotecnologia

**ELABORAÇÃO DE NANOCOMPOSITOS MAGNÉTICOS À BASE DE  
BIOPOLÍMEROS PARA ADSORÇÃO SELETIVA DE POLUENTES**

**Mariana Pereira da Silva**

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Henrique Sousa

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Nanociência e Nanobiotecnologia do Instituto de Biologia da Universidade de Brasília, como requisito para a obtenção do título de Doutor.

**BRASÍLIA - DF  
2019**

À Deus pelo seu infinito amor...

Aos meus pais, Antonio e Maria, por todo amor e dedicação durante minha formação acadêmica, pelo apoio e incentivo nos momentos mais difíceis.

Às minhas irmãs, sobrinhos e amigos pelo apoio incondicional.

E à todos que direta ou indiretamente tornaram possível sua realização.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a todos que, com seus conhecimentos, incentivos, compreensão e críticas colaboraram para que eu ultrapassasse mais essa etapa.

A Deus, essa misteriosa fonte de vida e energia.

A minha família e amigos, por todo companheirismo, apoio e infindáveis momentos de alegria.

Em especial aos amigos Katiúscia e Abraham pela amizade e atenção dedicada, sem os quais não teria sido possível a realização deste trabalho.

Aos professores da banca, pela participação e colaboração.

A Universidade de Brasília, pela oportunidade.

Ao prof. Dr. Marcelo Henrique Sousa, pela oportunidade e pela orientação.

E aos professores e funcionários responsáveis pela minha formação, obrigada pelos conhecimentos transmitidos.

## RESUMO

Este estudo teve como objetivo desenvolver e caracterizar sistemas microparticulados magnéticos baseados em quitosana/maguemita e alginato/maguemita, bem como avaliar a eficiência destes sistemas juntos e isolados na remoção dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila, por meio do processo de adsorção em meio aquoso. Inicialmente preparou-se a  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pelo método de coprecipitação em meio alcalino. Com o objetivo de conferir propriedades magnéticas às microesferas, adicionou-se a  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  anteriormente preparada a soluções de quitosana 2% e alginato 3%. A etapa seguinte consistiu na preparação das microesferas de quitosana e de alginato, pelo método de gelatinização iônica, em tripolifosfato e cloreto de cálcio, respectivamente. Estes materiais foram caracterizados quanto a morfologia propriedades físicas, químicas, térmicas e magnéticas. Os parâmetros experimentais do processo de adsorção foram previamente otimizados, variando-se massa de adsorvente, pH do meio, concentração inicial da solução de corante e tempo de contato. A capacidade adsorvente das microesferas de quitosana e de alginato foi analisada por espectroscopia de absorção molecular na região do visível (UV-Vis). Os resultados revelarem que tanto as microesferas de quitosana quanto as de alginato apresentam potencial para a finalidade proposta. Os resultados experimentais mostraram que a cinética de adsorção foi melhor descrita pelo modelo de pseudosegunda ordem, o que indica que o mecanismo que controla a velocidade de adsorção são as interações eletrostáticas que ocorrem entre adsorvente e o adsorvato. Ajustando-se os dados obtidos de acordo com os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich (SIPS), observou-se que não há diferenças significativas entre os três modelos de isotermas utilizados para ambos os sistemas. Avaliando-se os dados cinéticos obtidos para a mistura de corantes observa-se que o percentual de remoção é influenciado pela mistura das microesferas, uma vez que, ocorreu uma redução na eficiência de remoção na mistura de microesfera tanto para o azul de metileno quanto para o alaranjado de metila, sugerindo que ocorre uma competição entre as forças repulsivas e atrativas das microesferas e as moléculas dos corantes.

**Palavras-chave:** Adsorção; Corantes; Microesferas magnéticas; Quitosana; Alginato.

## ABSTRACT

This study aimed to develop and characterize magnetic microparticulate systems based on chitosan/maguemite and alginate/maguemite, as well as to evaluate the efficiency of these systems together and isolated in the removal of the methylene blue and orange methyl dyes, through the adsorption process in aqueous medium. Initially  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  was prepared by the coprecipitation method in alkaline medium. In order to confer magnetic properties to the microspheres, the previously prepared  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  was added to solutions of 2% chitosan and 3% alginate. The next step consisted of the preparation of the chitosan and alginate microspheres, by the ion gelatinization method, in TPP and  $\text{CaCl}_2$ , respectively. These materials were characterized as morphology physical, chemical, thermal and magnetic properties. The experimental parameters of the adsorption process were previously optimized, varying adsorbent mass, medium pH, initial concentration of the dye solution and contact time. The adsorbent capacity of chitosan and alginate microspheres was analyzed by Viscosity molecular absorption spectroscopy (UV-Vis). The results show that both chitosan and alginate microspheres have potential for the proposed purpose. The experimental results showed that the adsorption kinetics was best described by the second order model, which indicates that the mechanism controlling the adsorption velocity are the electrostatic interactions that occur between adsorbent and adsorbate. By adjusting the data obtained according to the Langmuir, Freundlich and Langmuir-Freundlich (SIPS) isotherm models, it was observed that there are no significant differences between the three isotherm models used for both systems. By evaluating the kinetic data obtained for the mixture of dyes it is observed that the percentage of removal is influenced by the mixture of the microspheres, there was a reduction in the removal efficiency in the microsphere mixture for both methylene blue and methyl orange. Suggesting that competition occurs between the repulsive and attractive forces of the microspheres and the molecules of the dyes.

**Keywords:** Adsorption; Dyes; Magnetic microspheres; Chitosan; Alginate.

## SUMÁRIO

|  |    |
|--|----|
| <b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....                                       | 10 |
| <b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....                                       | 12 |
| <b>ÍNDICE DE EQUAÇÕES</b> .....                                      | 13 |
| <b>LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURA</b> .....                 | 14 |
| <br>   |    |
| <b>1. INTRODUÇÃO</b> .....   | 15 |
| <br>   |    |
| <b>2. OBJETIVOS</b> .....  | 18 |
| 2.1. Objetivo geral .....  | 18 |
| 2.2. Objetivos específicos .....                                     | 18 |
| <br>   |    |
| <b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....                                | 19 |
| 3.1. Corantes .....  | 19 |
| <b>3.1.1. Azul de metileno</b> .....                                 | 20 |
| <b>3.1.2. Alaranjado de metila</b> .....                             | 21 |
| <b>3.1.3. Métodos de tratamento de efluentes</b> .....               | 21 |
| 3.2. Adsorção .....  | 23 |
| <b>3.2.1. Fatores que influenciam o processo de adsorção</b> .....   | 24 |
| 3.2.1.1. Área Superficial.....                                       | 25 |
| 3.2.1.2. Propriedades do Adsorvente.....                             | 25 |
| 3.2.1.3. Propriedades do adsorvato.....                              | 25 |
| 3.2.1.4. Temperatura.....  | 25 |
| 3.2.1.5. Efeito do pH nas cargas de superfície dos adsorventes ..... | 26 |
| 3.2.1.6. Tempo de contato .....                                      | 26 |
| <b>3.2.2. Cinética de adsorção</b> .....                             | 26 |
| 3.2.2.1. Modelo cinético de pseudoprimeira ordem .....               | 27 |
| 3.2.2.2. Modelo cinético de pseudossegunda ordem .....               | 27 |
| 3.2.3. Isotermas de adsorção .....                                   | 28 |
| 3.2.3.1. Isoterma de Langmuir.....                                   | 29 |
| 3.2.3.2. Isoterma de Freundlich.....                                 | 30 |
| 3.2.3.3. Isoterma de Sips (Langmuir- Freundlich) .....               | 31 |

|  |    |
|--|----|
| 3.3. Biopolímeros.....   | 32 |
| <b>3.3.1. Quitosana</b> .....  | 32 |
| <b>3.3.2. Alginato de sódio</b> .....  | 35 |
| 3.4. Nanopartículas magnéticas .....   | 37 |
| <b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....  | 39 |
| 4.1. Materiais .....   | 39 |
| 4.2. Método .....  | 39 |
| <b>4.2.1. Síntese das nanopartículas magnéticas</b> .....                                | 39 |
| <b>4.2.2. Preparação das microesferas</b> .....  | 39 |
| <b>4.2.3. Técnicas de caracterização</b> .....   | 40 |
| 4.2.3.1. Difração de Raios X (DRX) .....   | 40 |
| 4.2.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....                                | 41 |
| 4.2.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....                                 | 41 |
| 4.2.3.4. Microscopia ótica .....   | 41 |
| 4.2.3.5. Análise porosimétrica e da área superficial por Brunauer–Emmett–Teller (BET) 42 |    |
| 4.2.3.6. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....         | 42 |
| 4.2.3.7. Análise de termogravimétrica (TGA).....   | 42 |
| 4.2.3.8. Análise da composição química por (ICP-OES) .....                               | 42 |
| 4.2.3.9. Medidas de magnetização.....  | 43 |
| 4.2.3.10. Determinação do Grau de Intumescimento (GI) .....                              | 43 |
| <b>4.2.5. Estudos de adsorção com corantes</b> .....                                     | 44 |
| 4.2.5.1. Curvas de calibração dos corantes.....  | 44 |
| 4.2.5.2. Influência dos parâmetros experimentais no estudo de adsorção.....              | 45 |
| 4.2.5.2. Influência dos parâmetros experimentais no estudo de adsorção.....              | 45 |
| 4.2.5.2.1. Massa de adsorvente .....   | 45 |
| 4.2.5.2.2. Concentração inicial dos corantes.....  | 45 |
| 4.2.5.2.3. pH do meio.....   | 46 |
| 4.2.5.3. Cinética e equilíbrio de adsorção.....  | 46 |
| <b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....   | 47 |
| 5.1. Caracterização das nanopartículas magnéticas .....                                  | 47 |

|   |    |
|---|----|
| 5.2. Caracterização das microesferas .....  | 50 |
| 5.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....   | 50 |
| <b>5.2.2. Microscopia óptica</b> .....  | 54 |
| <b>5.2.3. Análise porosimétrica e da área superficial por Brunauer–Emmett–Teller (BET)</b><br>..... | 54 |
| <b>5.2.4. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</b> .....              | 56 |
| <b>5.2.5. Análise termogravimétrica (TGA)</b> .....   | 58 |
| <b>5.2.6. Magnetometria de Amostra Vibrante (MAV)</b> .....   | 60 |
| <b>5.2.7 Determinação do Grau de Intumescimento (GI%)</b> .....                                     | 61 |
| 5.3. Ensaio de adsorção .....   | 63 |
| <b>5.3.1. Curvas de calibração para os corantes</b> .....   | 63 |
| <b>5.3.2. Efeito da massa do adsorvente</b> .....   | 64 |
| <b>5.3.3. Efeito do pH</b> .....  | 65 |
| <b>5.3.4. Efeito da concentração inicial de corante</b> .....                                       | 68 |
| <b>5.3.5. Cinética de adsorção</b> .....  | 70 |
| 5.3.5.1. Cinética de adsorção dos corantes individuais .....  | 70 |
| 5.3.5.2. Cinética de adsorção na mistura dos corantes .....   | 73 |
| <b>6. CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....  | 77 |
| <b>7. PERSPECTIVAS</b> .....  | 79 |
| <b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....  | 80 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 1-</b> Estrutura química do azul de metileno..  | 20 |
| <b>Figura 2 -</b> Estrutura química do alaranjado de metila..   | 21 |
| <b>Figura 3-</b> Tipos de isoterma de adsorção. <sup>60</sup>   | 28 |
| <b>Figura 4 -</b> Representações das estruturas primárias de quitina e quitosana, onde n é o grau de polimerização.....   | 34 |
| <b>Figura 5-</b> Estrutura química do alginato de sódio..   | 36 |
| <b>Figura 6 -</b> Sistema para elaboração das microesferas magnéticas.....  | 40 |
| <b>Figura 7 -</b> Difratoograma de raios -X obtido para a amostra de maguemita. ....  | 47 |
| <b>Figura 8 -</b> Micrografia MET das nanopartículas de $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . (escala = 100 nm).....   | 48 |
| <b>Figura 9 -</b> Histograma de distribuição de tamanhos a $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....  | 49 |
| <b>Figura 10 -</b> Imagem de HRTEM da $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....   | 49 |
| <b>Figura 11 -</b> Imagem MEV de microesfera de Mag@QTS reticulada com TPP.....   | 50 |
| <b>Figura 12 -</b> Imagem MEV de microesfera de Mag@ALG reticuladas com CaCl <sub>2</sub> .....   | 51 |
| <b>Figura 13 -</b> MEV da secção transversais das microesferas: a) Mag@QTS aumento de 95x, b) Mag@QTS aumento de 450x, c) Mag@ALG aumento de 90x e d) Mag@ALG aumento de 15000x. .... | 52 |
| <b>Figura 14 -</b> Análise do EDS da microesfera de Mag@QTS. ....   | 52 |
| <b>Figura 15 -</b> Análise do EDS da microesfera de Mag@ALG.....  | 53 |
| <b>Figura 16 -</b> Imagens obtidas por microscopia óptica das microesferas aumento de 1,5x (a) Mag@QTS e (b) Mag@ALG. ....  | 54 |
| <b>Figura 17 -</b> <b>Isotermas</b> de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> obtidas por BET para as microesferas Mag@QTS e Mag@ALG.....   | 55 |
| <b>Figura 18-</b> Espectros de FTIR para $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , quitosana, Mag@QTS, alginato e Mag@ALG....  | 57 |
| <b>Figura 19 -</b> Análise termogravimétrica para as microesferas de Mag@QTS e de Mag@ALG e seus respectivos constituintes. ....  | 58 |
| <b>Figura 20 -</b> Curvas de magnetização para a maguemita e para as microesferas de Mag@QTS e Mag@ALG.....   | 60 |
| <b>Figura 21-</b> Curva de calibração nas concentrações de 5 à 25 ppm obtidas para: (A) Azul de metileno e (B) Alaranjado de metila em pH 3,0.....                                    | 63 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 22-</b> Influência da quantidade de adsorvente na adsorção de corante. ....   | 65 |
| <b>Figura 23 -</b> Diagrama de especiação dos sítios superficiais de QTS (verde) e ALG (vermelho) em função do pH .....                               | 66 |
| <b>Figura 24 -</b> Influência do pH na remoção do corante (A) azul de metileno e (B) alaranjado de metila. ....                                       | 67 |
| <b>Figura 25 -</b> Isoterma de adsorção e os ajustes não lineares obtidas para: (A) Azul-Mag@ALG e (B) Alaranjado-Mag@QTS. ....                       | 68 |
| <b>Figura 26 -</b> Cinética de adsorção do azul de metileno para as microesferas Mag@ALG.....   | 70 |
| <b>Figura 27-</b> Cinética de adsorção do alaranjado de metila para as microesferas Mag@QTS. ....   | 71 |
| <b>Figura 28 -</b> Cinética de adsorção das microesfera Mag@ALG e Mag@QTS na mistura de corantes (100:0, Azul de metileno:Alaranjado de metila). .... | 73 |
| <b>Figura 29 -</b> Cinética de adsorção das microesfera Mag@ALG e Mag@QTS na mistura de corantes (75:25, Azul de metileno:Alaranjado de metila). .... | 74 |
| <b>Figura 30 -</b> Cinética de adsorção das microesfera Mag@ALG e Mag@QTS na mistura de corantes (50:50, Azul de metileno:Alaranjado de metila). .... | 74 |
| <b>Figura 31-</b> Cinética de adsorção das microesfera Mag@ALG e Mag@QTS na mistura corantes (25:75, Azul de metileno:Alaranjado de metila). ....     | 75 |
| <b>Figura 32 -</b> Cinética de adsorção das microesfera Mag@ALG e Mag@QTS na mistura de corantes (0:100, Azul de metileno:Alaranjado de metila). .... | 75 |

## ÍNDICE DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabela 1-</b> Vantagens e desvantagens dos métodos para remoção de corantes. ....   | 22 |
| <b>Tabela 2 -</b> Análise elementar das microesfera de Mag@QTS e Mag@ALG.....  | 53 |
| <b>Tabela 3-</b> Valores de área superficial, volume e tamanho de poros para Mag@QTS e Mag@ALG. ....   | 56 |
| <b>Tabela 4 -</b> Dados termogravimétricos obtidos a partir da TGA para as microesferas de Mag@QTS e de Mag@ALG e seus respectivos constituintes. ....                               | 59 |
| <b>Tabela 5 -</b> Porcentagem de $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> obtida por ICP-OES.....  | 61 |
| <b>Tabela 6 -</b> Grau de intumescimento para as microesferas de quitosana Mag@QTS e microesferas de alginato Mag@ALG. ....  | 62 |
| <b>Tabela 7-</b> Parâmetros dos modelos de equilíbrio obtidos para as microesferas Mag@ALG e Mag@QTS na remoção do azul de metileno e do alaranjado de metila, respectivamente. .... | 69 |
| <b>Tabela 8-</b> Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem obtidos para o azul de metileno em contato com as microesferas Mag@ALG. ....               | 72 |
| <b>Tabela 9 -</b> Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem obtidos para o alaranjado de metila em contato com as microesferas Mag@QTS.....           | 72 |
| <b>Tabela 10 -</b> Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem obtidos para a mistura de corantes em contato com a mistura das microesferas. ....       | 75 |

## ÍNDICE DE EQUAÇÕES

|  |    |
|--|----|
| Equação 1- Quantidade de poluente adsorvido. ....                    | 24 |
| Equação 2 - Quantidade de poluente adsorvido .....                   | 24 |
| Equação 3- Equação de Lagergren .....                                | 27 |
| Equação 4 - Equação modelo cinético de pseudossegunda ordem.....     | 27 |
| Equação 5 - Equação da isoterma de Langmuir. ....                    | 29 |
| Equação 6 - Forma linear da isoterma de Langmuir. ....               | 29 |
| Equação 7 - Grau de desenvolvimento do processo de adsorção. ....    | 30 |
| Equação 8 - Equação da isoterma de Freundlich.....                   | 30 |
| Equação 9 - Forma linear da expressão de Freundlich.....             | 31 |
| Equação 10 - Equação da isoterma de Langmuir- Freundlich (Sips)..... | 31 |
| Equação 11 - Grau de intumescimento.....                             | 43 |
| Equação 12 - Equação de <i>Scherrer</i> .....                        | 48 |

## LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

|                                      |       |  |
|--------------------------------------|-------|--|
| ALG                                  | ..... | Alginato   |
| BET                                  | ..... | Análise porosimétrica e da área superficial por Brunauer–Emmett–Teller |
| -COO                                 | ..... | Carboxilato  |
| DRX                                  | ..... | Difração de Raios X  |
| EDGE                                 | ..... | Éter etileno glicol diglicidilo  |
| FTIR                                 | ..... | Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier            |
| IUPAC                                | ..... | International Union of Pure and Applied Chemistry                      |
| %GA                                  | ..... | Grau médio de desacetilação  |
| GD                                   | ..... | Grau de desacetilação  |
| GI                                   | ..... | Grau de Intumescimento   |
| Mag@ALG                              | ..... | Microesferas magnéticas de alginato                                    |
| Mag@QTS                              | ..... | Microesferas magnéticas de quitosana                                   |
| MET                                  | ..... | Microscopia Eletrônica de Transmissão                                  |
| MEV                                  | ..... | Microscopia Eletrônica de Varredura                                    |
| NPMs                                 | ..... | Nanopartículas magnéticas  |
| OH                                   | ..... | Hidroxila  |
| pH                                   | ..... | Potencial de hidrogênio  |
| pKa                                  | ..... | Constante de dissociação ácida   |
| ppm                                  | ..... | Parte por milhão   |
| QTS                                  | ..... | Quitosana  |
| rpm                                  | ..... | Rotação por minuto   |
| TGA                                  | ..... | Análise de termogravimétrica   |
| TPP                                  | ..... | Tripolifosfato   |
| VSM                                  | ..... | Magnetômetro de amostra vibrante                                       |
| CaCl <sub>2</sub>                    | ..... | Cloreto de cálcio  |
| CH <sub>3</sub> COONa                | ..... | Acetato de sódio   |
| FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O | ..... | Cloreto de ferro hexa-hidratado  |
| Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>    | ..... | Nitrato férrico  |
| FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O | ..... | Sulfato de ferro hepta-hidratado                                       |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>       | ..... | Magnetita  |
| γ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | ..... | Maguemitita  |
| HCl                                  | ..... | Ácido clorídrico   |
| HNO <sub>3</sub>                     | ..... | Ácido nítrico  |
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>       | ..... | Ácido fosfórico  |
| NaCl                                 | ..... | Cloreto de sódio   |
| Na <sub>2</sub> O                    | ..... | Óxido de sódio   |
| NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>     | ..... | Fosfato monossódico  |
| NaOH                                 | ..... | Hidróxido de sódio   |
| NH <sub>2</sub>                      | ..... | Radical amino  |
| NH <sub>4</sub> Cl                   | ..... | Cloreto de amônio  |
| NH <sub>4</sub> OH                   | ..... | Hidróxido de amônio  |
| UV-vis                               | ..... | Ultravioleta na região do visível                                      |

## 1. INTRODUÇÃO

O uso extensivo de compostos orgânicos, metais pesados, herbicidas e corantes levou à disseminação de substâncias perigosas no meio ambiente, que estão penetrando nos ciclos ecológicos e ameaçando a vida humana<sup>1</sup>. Deste modo, a contaminação da água por metais pesados e corantes tem se tornado um sério problema de saúde pública e ambiental,<sup>2-5</sup> devido à sua natureza tóxica.

Os corantes constituem uma classe importante de poluentes<sup>6</sup>, mesmo que em níveis residuais,<sup>7</sup> pois possuem estrutura molecular complexa que geralmente incorpora anéis aromáticos com vários grupos funcionais.<sup>1</sup> Corantes são amplamente empregados nas indústrias de papel, borracha, têxtil, couro,<sup>8,9</sup> alimentos, plásticos<sup>10</sup> cosméticos e farmacêutica<sup>6,8,9,11</sup>. São materiais projetados para serem resistentes à perda de coloração por exposição à luz, à água e produtos químicos. São geralmente considerados compostos, ambientalmente, xenobióticos e recalcitrantes<sup>12</sup>. A maioria dos corantes é estável no ar e sob a luz. Além disso, não respondem a degradação química ou biológica<sup>7</sup>. Logo os efluentes contendo estas substâncias, ao serem descartados no meio aquático, acarretam em sérios problemas por serem tóxicos para a vida aquática e esteticamente desagradáveis. A presença de corante nos corpos d'água aumenta a demanda química por oxigênio,<sup>13</sup> além de serem prejudiciais à vida aquática, uma vez que a sua cor reduz a penetração da luz, afetando a atividade fotossintética. Devido à sua própria toxicidade e à presença de metais, cloretos, etc., são prejudiciais também aos organismos vivos que bebem dessas águas.<sup>6,7,9,13</sup> Muitos corantes sintéticos são tóxicos e cancerígenos,<sup>7,9,14,15</sup> podendo causar sérios problemas ao homem, como disfunções renais, no sistema reprodutor, no fígado, no cérebro e no sistema nervoso central<sup>16</sup>.

Nessa direção, muitas tecnologias têm sido propostas para a remoção de corantes do meio aquoso<sup>6,7,9</sup>, tais como coagulação, floculação, coprecipitação, separação por membrana, oxidação ou ozonização, permuta iônica, nanofiltração, osmose reversa, biorremediação, extração por solvente, biodegradação<sup>13,15,16,17</sup>, degradação fotoquímica, degradação biológica e adsorção<sup>6,10,13,17,18</sup>. Entretanto, a maioria dessas tecnologias apresentam dificuldades operacionais e de manutenção, podendo até mesmo gerar resíduos tóxicos. Além disso, devido ao alto custo, essas técnicas não são adequadas para escalas maiores, especialmente para países em desenvolvimento. Por outro lado, a adsorção, mostrou-se como uma técnica promissora para

remoção de poluentes de águas e efluentes, pois permite maior eficiência, menor custo e mais fácil operacionalização em comparação a outros métodos físico-químicos utilizados para esses fins.<sup>19-22.</sup>

Diversos adsorventes podem ser utilizados para remoção de uma variedade de compostos indesejados de efluentes industriais.<sup>13</sup> No entanto, sorventes comuns, como o carvão ativado<sup>11</sup> são limitados por sua baixa eficiência, sua sensibilidade ao pH e a presença de outros materiais orgânicos.<sup>8</sup> E também seu elevado custo tem motivado o desenvolvimento de adsorventes com valor mais acessível.<sup>17</sup> Dentre estes, resíduos sólidos provenientes da agricultura (bagaços e cascas de frutas), as argilas naturais (haloisita, caulinita, montmorilonita), o carvão ativado proveniente de fontes renováveis e polímeros, tais como, celulose, alginato, carragenina, amido e quitosana.<sup>16</sup>

A quitosana (QTS) e o alginato de sódio (ALG) são polímeros naturais não tóxicos, biocompatíveis, biodegradáveis<sup>5</sup> e apresentam grupamentos  $\text{NH}_2$ <sup>9,11,13,23</sup> e  $-\text{COO}$ , respectivamente reativos capazes de sofrer modificações químicas.<sup>18</sup> A quitosana é o segundo polímero mais abundante após a celulose,<sup>23</sup> e é frequentemente escolhida como um bio-adsorvente eficaz para a remoção ou recuperação de corantes, proteínas e metais pesados devido à sua não toxicidade, boa biodegradabilidade, excelente resistência química e boas propriedades mecânicas.<sup>9,24</sup> O alginato de sódio é um polímero aniônico extraído de algas marinhas, que tem sido extensivamente investigado para a remoção de poluentes, devido a características, como, estabilidade em solventes orgânicos,<sup>24</sup> hidrofília, biocompatibilidade, biodegradabilidade, não tóxico, baixo custo e elevada capacidade de adsorção.<sup>20,25</sup> Além disso, estes polímeros podem ser combinados com nanopartículas magnéticas (NPMs), o que irá lhes conferir propriedades magnéticas, aumentando sua capacidade de adsorção e facilitando a sua remoção do meio após o processo, a partir da aplicação de um campo magnético externo.<sup>15,21,29</sup>

Considerando estas informações, o presente estudo propõe desenvolver um sistema microparticulado a base de quitosana (QTS) e nanopartículas magnéticas (maguemita) e alginato de sódio (ALG) e maguemita para a remoção de poluentes de águas residuais por meio do processo de adsorção em meio aquoso. Como modelo de poluentes foram utilizados o azul de metileno um corante catiônico, foi escolhido como modelo devido à sua aplicação generalizada na indústria e em virtude de estar presente na farmacopeia humana e veterinária. E o alaranjado de metila, um corante azo, que representa uma fonte significativa de poluição devido à sua natureza recalcitrante, foi escolhido como modelo de corante aniônico. A inovação desse trabalho

está centrada não somente na otimização da obtenção de sistemas adsorventes magnéticos capazes de remover poluentes aniônicos e catiônicos, mas no uso de misturas desses adsorventes para remoção de poluentes contendo composições complexas de contaminantes aniônicos e catiônicos.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo geral**

O objetivo principal deste trabalho consistiu em desenvolver e caracterizar sistemas microparticulados magnéticos baseados em quitosana/maguemita e alginato de sódio/maguemita, bem como avaliar a eficiência destes sistemas juntos e isolados na remoção dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila, por meio do processo de adsorção em meio aquoso.

### **2.2. Objetivos específicos**

- Sintetizar as NPMs de maguemita por meio do método de coprecipitação alcalina;
- Preparar microesferas magnéticas de quitosana e de alginato por meio da técnica de gelatinização iônica;
- Analisar a estrutura cristalina, o diâmetro e a morfologia das NPMs de maguemita por meio das técnicas de Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Transmissão;
- Caracterizar as microesferas obtidas quanto a sua morfologia, propriedades físicas, químicas, térmicas e magnéticas;
- Avaliar a capacidade de adsorção das microesferas magnéticas de quitosana e de alginato na remoção dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila em meio aquoso;
- Verificar a influência de parâmetros experimentais, tais como: massa de adsorvente, pH do meio, concentração inicial da solução de corante e tempo de contato, no processo de adsorção;
- Avaliar a cinética e o equilíbrio envolvidos no processo de adsorção.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Corantes

Corantes são basicamente compostos químicos que podem se conectar a superfícies ou tecidos para transmitir cor. A maioria dos corantes são moléculas orgânicas complexas e resistentes. Corantes sintéticos são amplamente utilizados em muitos campos de tecnologia avançada, por exemplo, em diversos tipos de indústria, têxtil, papel, curtimento de couro, processamento de alimentos, plásticos, cosméticos, borracha, impressão e tingir indústrias de transformação. Os corantes sintéticos também são empregados no rastreamento da água subterrânea, para a determinação da área específica de lama ativada, esgoto, tratamento de águas residuais e etc.<sup>27</sup>

São caracterizados por sua capacidade de absorver luz no espectro visível (400 a 700 nm) e por isso, parecem coloridos. São moléculas pequenas constituídas por dois componentes-chave: o grupo cromóforo, que é o responsável pela cor, e os grupos funcionais, que se ligam às fibras do tecido.<sup>28</sup> O elemento responsável pela absorção de luz pelo corante é o grupo cromóforo, ou seja, um sistema de elétrons deslocalizado com duplas ligações conjugadas. O grupo cromóforo confere cor ao composto devido a absorção de uma parte de energia radiante.<sup>29</sup> Quando a molécula de corante é exposta à luz, a estrutura cromófora absorve parcialmente a luz e origina a cor visível.<sup>30</sup> Os cromóforos frequentemente contêm heteroátomos como N, O e S, com elétrons não ligantes. Os grupos auxiliares propiciam a afinidade entre a molécula de corante e o composto. A fixação do corante ocorre por meio de reações químicas ou por adsorção.<sup>28</sup>

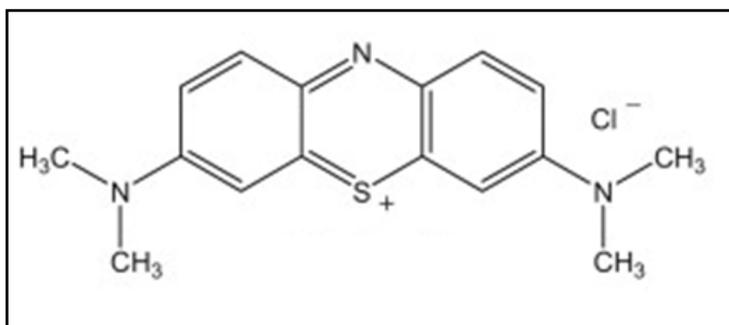
Nesse sentido, dentre os diversos poluentes que diariamente são descartados no meio aquático, como resultado do rápido crescimento da população mundial, industrialização, urbanização não planejada e uso excessivo de produtos químicos,<sup>31</sup> os corantes têm suscitado crescentes preocupações devido ao seu uso extensivo em muitas indústrias, como a indústria têxtil, farmacêutica, impressão, couro e indústria alimentar. O rejeito de águas residuais de corantes interfere nas atividades fotossintéticas da vida aquática,<sup>32</sup> mesmo em pequenas quantidades, os corantes, podem afetar a vida aquática, limitar a difusão de luz e reduzir o processo de fotossíntese,<sup>33,34</sup> inibindo o crescimento normal de organismos aquáticos.<sup>34</sup> Além disso, muitos destes corantes são carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos e também tóxicos para seres humanos, espécies de peixes e organismos aquáticos. Os corantes também podem

causar dermatite alérgica e irritação da pele.<sup>33,35</sup> A presença de corantes em águas residuais também contribui para aumento da demanda de oxidação química além de provocar odor fétido.<sup>36</sup>

Os corantes comerciais podem ser classificados de acordo com sua estrutura, sua cor e seu modo de aplicação<sup>37</sup>. Os corantes são tipicamente classificados de acordo com sua estrutura, sua cor e seu modo de aplicação.<sup>36,37</sup> E também com base na sua carga após dissolução em meio aquoso como catiônicos (todos os corantes básicos), aniônicos (corantes diretos, ácidos e reativos), e não-iônicos (corantes dispersos).<sup>27,36,37</sup> A categorização iônica do corante pode influenciar o processo adsorção.<sup>36</sup>

### 3.1.1. Azul de metileno

O azul de metileno é um corante tiazínico catiônico, de fórmula molecular  $C_{16}H_{18}N_3SCl$  (Figura 1). Comumente utilizado para o tingimento de algodão, lã, papel e em coloração temporárias para cabelos<sup>6,8,23</sup>. Também pode ser utilizado para marcação de amostras de tecido e para a detecção de ácidos nucleicos.<sup>6</sup>



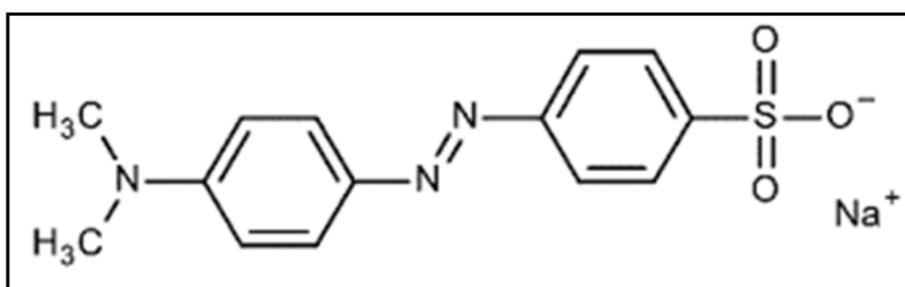
**Figura 1-** Estrutura química do azul de metileno.<sup>38</sup>

Devido à sua forte adsorção em suportes sólidos, o azul de metileno, é frequentemente utilizado como um composto modelo para a remoção de corantes e de contaminantes orgânicos a partir de soluções aquosas.<sup>39</sup>

A exposição aguda ao azul de metileno pode causar alguns efeitos prejudiciais à saúde taquicárdia, náuseas, vômitos, diarreia, gastrite, dor de cabeça intensa, sudorese, confusão mental, dificuldade respiratória, micção dolorosa, necrose do tecido humano e síndromes semelhantes à metemoglobinemia.<sup>8,23,39</sup>

### 3.1.2. Alaranjado de metila

O alaranjado de metila é corante aniônico, pertencente ao grupo azo, possuindo uma ligação  $-N=N$  em sua estrutura, além de possuir também um grupamento  $SO_3Na^+$  (Figura 2) . Solúvel em água e comumente utilizado em indústrias químicas, alimentícia, têxtil, farmacêutica e de papel.<sup>40</sup> E também é bastante utilizado como um indicador na titulação de ácidos minerais e bases fortes.<sup>41</sup>



**Figura 2** - Estrutura química do alaranjado de metila.<sup>41</sup>

Corantes azo constituem uma proporção significativa de corantes sintéticos e foram identificados como potenciais agentes genotóxicos e carcinogênicos.<sup>42</sup>

O alaranjado de metila se inalado ou ingerido pode apresentar ligeira toxicidade<sup>1</sup>. Pode causar hipersensibilidade e alergias. Além de danos ao meio ambiente.<sup>41</sup>

### 3.1.3. Métodos de tratamento de efluentes

Muitos métodos de tratamento têm sido propostos para a remoção de corantes em meio aquoso, tais como coagulação, oxidação química, processo de separação por membranas, troca iônica, eletroquímica, biodegradação e adsorção.<sup>22,43</sup> E essas tecnologias podem ser agrupadas em três categorias: métodos químicos, métodos biológicos e métodos físicos.<sup>43</sup>

No entanto, cada um destes métodos possuem limitações inerentes.<sup>22</sup> Devido aos altos custos e problemas de descarte, muitos desses métodos convencionais para o tratamento de efluentes não têm sido amplamente aplicados. Na Tabela 1 são apresentadas as vantagens e desvantagens de alguns destes métodos.

**Tabela 1-** Vantagens e desvantagens dos métodos para remoção de corantes.<sup>22</sup>

| <b>Método</b>  | <b>Vantagem</b>  | <b>Desvantagem</b>  |
|--|--|---|
| <b>Métodos Químicos</b>                                      |  |   |
| Processo oxidativo avançado (POA)                            | Simplicidade de aplicação  | Taxa de oxidação química do poluente é limitada pela taxa de formação de radicais OH  |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Fe (II) (reagente de Fenton) | O reagente de Fenton é um meio químico adequado  | Produção de lodo  |
| Ozonização   | O ozônio pode ser aplicado em seu estado gasoso e não aumenta o volume de efluentes e    | Meia-vida curta (20 min)  |
| Fotoquímico  | Não há produção de lama e os odores são reduzidos  | Formação de subprodutos   |
| Hipoclorito de sódio (NaOCl)                                 | Inicia e acelera a clivagem da ligação azo   | Libera aminas aromáticas e Organoclorados   |
| Destruição eletroquímica                                     | Compostos da decomposição química não são perigosos                                      | Taxas de fluxo relativamente altas causam uma diminuição direta na remoção de corante |
| Cucurbituril   | Boa capacidade de adsorção para vários corantes  | Alto custo  |
| <b>Métodos Biológicos</b>                                    |  |   |
| Descoloração por fungos de podridão-branca                   | São capazes de descolorir corantes usando enzimas  | A produção de enzimas também se mostrou pouco fiável                                  |
| Outras culturas microbianas                                  | A descoloração ocorre entre 24-30 h  | Corantes azo não são prontamente metabolizados  |
| Adsorção pela biomassa microbiana viva / morta               | Determinados corantes têm uma afinidade particular para ligação com espécies microbianas | Não é eficaz para todos os corantes   |
| Sistemas anaeróbicos de biorremediação têxtil-corante        | Descoloração de corantes azo e outros corantes solúveis em água                          | A decomposição anaeróbia produz metano e sulfureto de hidrogénio                      |
| <b>Métodos Físicos</b>                                       |  |   |
| Filtração por membrana                                       | Remove todos os tipos de corantes  | Alta produção de lodo   |
| Troca iônica   | Regeneração, não há perda de adsorvente  | Não é eficaz para todos os corantes   |
| Irradiação   | Oxidação eficaz à escala laboratorial  | Requer muito O <sub>2</sub> dissolvido  |
| Coagulação eletrocinética                                    | Economicamente viável  | Alta produção de lodo   |
| Adsorção   | Economicamente viável, maior eficiência de remoção                                       | Não produz resíduos tóxicos   |

E dentre esses métodos, a adsorção tem se mostrado como a técnica mais promissora para a remoção de poluentes de águas e efluentes, uma vez que, além do baixo custo,<sup>43</sup> permite maior eficiência e mais fácil operacionalização em comparação a outros métodos físico-químicos utilizados para esses fins.<sup>2,6,19,20,21</sup> Além disso, no processo de adsorção não há produção de substâncias nocivas.<sup>44</sup>

### 3.2. Adsorção

A adsorção é um processo utilizado para a remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos<sup>45,46</sup> o qual estuda a capacidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, permitindo a separação dos componentes desses fluidos. Uma vez que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, mais favorável será o processo de adsorção. Por isso, comumente os adsorventes são sólidos com partículas porosas.<sup>47</sup> Quando uma solução que contém um soluto entra em contato com um sólido que possui uma estrutura altamente porosa ou com uma estrutura do tipo gel, as forças intermoleculares de atração (de natureza física ou química) fazem com que algumas moléculas de soluto se depositem na estrutura deste sólido.<sup>45</sup> A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato; e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula de adsorvente. Os processos de separação por adsorção estão baseados em três mecanismos distintos: (I) - o mecanismo estérico, (II) - os mecanismos de equilíbrio e (III) - os mecanismos cinéticos. Para o mecanismo estérico, os poros do material adsorvente possuem dimensões características, as quais permitem que determinadas moléculas possam entrar, excluindo as demais. Para os mecanismos de equilíbrio, têm-se as habilidades dos diferentes sólidos para acomodar diferentes espécies de adsorvatos, que são adsorvidos, preferencialmente, a outros compostos.<sup>47</sup>

Deste modo, a adsorção de uma espécie em uma superfície sólida consiste no transporte do adsorvato, contido na solução, para a superfície do adsorvente. O processo se dá a partir das interações do soluto com os átomos da superfície do sólido por quimiossorção, quando fortes interações adsorvato-adsorvente acontecem por meio da formação de ligações covalentes, ou por adsorção física, caracterizada por fracas interações adsorvato-adsorvente, nas quais atuam as

forças de Van der Waals<sup>48</sup> e, como são fracas o processo é reversível. Ao contrário da fisissorção, a quimissorção ocorre apenas como uma monocamada e, além disso, as substâncias quimicamente absorvidas na superfície sólida dificilmente são removidas. E sob condições favoráveis, ambos os processos podem ocorrer simultaneamente ou alternativamente. A adsorção física é acompanhada por uma diminuição na energia livre e entropia do sistema de adsorção e, portanto, este processo é exotérmico. Em um sistema sólido-líquido, a adsorção resulta na remoção de solutos da solução e sua acumulação na superfície sólida. O soluto remanescente na solução alcança um equilíbrio dinâmico com aquele adsorvido na fase sólida.<sup>46</sup>

A quantidade de poluente adsorvido no tempo  $t$  ( $qt, \text{mg.g}^{-1}$ ) e no equilíbrio ( $qe, \text{mg.g}^{-1}$ ) podem ser calculadas por meio das Equações 1 e 2, respectivamente:

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

$$q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{m} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde  $C_0$ ,  $C_t$  e  $C_e$  as concentrações inicial, no tempo  $t$ , e de equilíbrio do corante ( $\text{mg.L}^{-1}$ ), respectivamente,  $m$  a massa de adsorvente (g),  $V$  o volume da solução de corante (L), e  $q_e$  e  $qt$  representam a capacidade de adsorção do material ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) no estado de equilíbrio e no momento  $t$  (min), respectivamente.<sup>49</sup>

No processo de adsorção de poluentes, os parâmetros experimentais mais estudados, são: (I) pH da solução; (II) tempo de contato entre o adsorvato e o adsorvente; (III) concentração inicial do poluente no equilíbrio de adsorção; (IV) força iônica do meio, que pode afetar a remoção do poluente; (V) temperatura de equilíbrio da adsorção ou, menos comumente, da cinética de adsorção; (VI) tamanho da partícula adsorvente na sua capacidade, e (VII) velocidade de agitação do meio.<sup>45</sup>

### 3.2.1. Fatores que influenciam o processo de adsorção

O processo de adsorção resulta de uma interação entre os tipos de forças envolvidos tanto na adsorção física e quanto na adsorção química. Assim, são vários os fatores que influenciam o processo de adsorção tais como a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato,

a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio. E também das condições operacionais. As características do adsorvente incluem: área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorvato depende da polaridade, do tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem, principalmente, temperatura, pH e natureza do solvente.<sup>50</sup> A seguir serão descritos alguns destes fatores.

### **3.2.1.1. Área Superficial**

A intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica, visto que a adsorção é um fenômeno de superfície. Para partículas maiores, a resistência à difusão é menor e grande parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para adsorção.<sup>50</sup>

### **3.2.1.2. Propriedades do Adsorvente**

A natureza físico-química do adsorvente é fator determinante, pois a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor.<sup>50</sup>

### **3.2.1.3. Propriedades do adsorvato**

O tamanho da espécie é sempre importante quando a taxa de adsorção é dependente do transporte intraparticular. Outra característica de forte influência é a polaridade do adsorvato, uma vez que uma espécie polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente, conforme a polaridade.<sup>50</sup>

### **3.2.1.4. Temperatura**

Um aumento na temperatura aumenta a taxa de difusão das moléculas do adsorvato em toda camada limite externa e interna nos poros da partícula do adsorvente, devido à diminuição

na viscosidade da solução. Além disso, a variação da temperatura altera o estado de equilíbrio da adsorção para um determinado adsorvato. O aumento da temperatura pode produzir uma desobstrução de poros no interior da estrutura do adsorvente, permitindo a penetração de moléculas maiores do adsorvato. Ou seja, a velocidade de vários processos físico-químicos aumenta consideravelmente com a temperatura.<sup>50</sup> De modo geral, a adsorção aumenta com o aumento da temperatura, porque temperaturas mais altas promovem uma maior velocidade das moléculas do adsorvato.

#### **3.2.1.5. Efeito do pH nas cargas de superfície dos adsorventes**

O pH da solução aquosa constitui uma variável importante e que tem grande influência no processo de adsorção. Alterando as cargas superficiais e a protonação dos grupos de superfície como o grau de ionização das espécies.<sup>51-53</sup> O pH afeta a adsorção na medida em que determina o grau de distribuição das espécies químicas. A intensidade desse efeito pode ser maior ou menor conforme o adsorvente, uma vez que as cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da superfície.<sup>50</sup>

#### **3.2.1.6. Tempo de contato**

O tempo de contato é um parâmetro importante para o processo de adsorção. A adsorção aumenta com um aumento do tempo de contato até que o equilíbrio seja atingido. E uma vez atingido o equilíbrio, não ocorre mais nenhuma captação.<sup>54</sup>

#### **3.2.2. Cinética de adsorção**

A cinética de adsorção é um aspecto fundamental e significativo para avaliação do processo de adsorção.<sup>52</sup> Fornece dados importantes para compreensão da dinâmica do processo em termos da ordem de constante de velocidade.<sup>55</sup> Os estudos de cinética são importantes no tratamento de efluentes, pois fornecem informações sobre as características do sistema de adsorção.<sup>56</sup> A cinética de adsorção pode ser aplicada para descrever a taxa de adsorção e,

eventualmente, explorar o mecanismo e possíveis etapas de controle da taxa de adsorção de corante.<sup>57</sup>

Os parâmetros cinéticos podem ser determinados segundo tais como, os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem.<sup>56</sup>

### 3.2.2.1. Modelo cinético de pseudoprimeira ordem

O modelo cinético de pseudoprimeira ordem é válido apenas para o período inicial de adsorção, foi sugerido para a adsorção de sistemas sólido/líquido.<sup>56</sup> E assume que a taxa de adsorção é proporcional à diferença entre  $q_e$  e  $q_t$ .<sup>58</sup> Este modelo é mais adequado para baixas concentrações de soluto,<sup>59</sup> e é expresso pela Equação de Lagergren (Equação 3).

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_t t}) \quad (\text{Equação 3})$$

Onde  $q_e$  é a capacidade de adsorção em equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $q_t$  é a capacidade de adsorção no tempo  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $k$  é a constante de taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $t$  é o tempo de reação (min).

### 3.2.2.2. Modelo cinético de pseudossegunda ordem

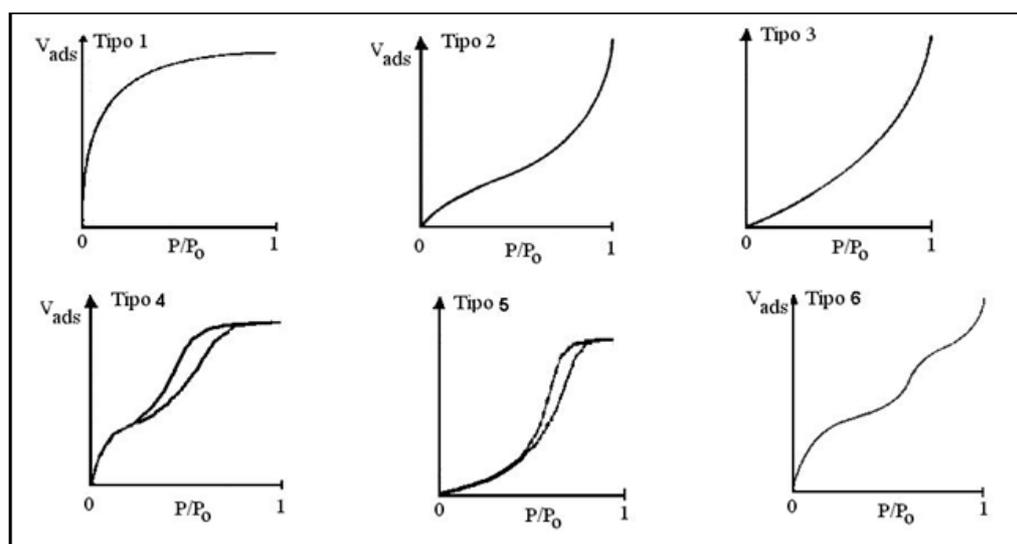
É baseado na capacidade de adsorção da fase sólida e considera que o processo de adsorção é controlado por um mecanismo de adsorção química, envolvendo compartilhamento ou transferência de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato.<sup>58</sup> E é descrito pela Equação 4:

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

Onde  $k_2$  é a constante de velocidade de adsorção de pseudossegunda ordem ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ),  $q_e$  é a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $q_t$  é a capacidade de adsorção no tempo  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e  $t$  é o tempo de reação (min).<sup>55</sup>

### 3.2.3. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção descrevem a relação entre a quantidade de adsorvato presente no adsorvente e a concentração de adsorvato remanescente em solução.<sup>38,60</sup> Indicam como as moléculas de adsorvato se distribuem entre a fase líquida e a fase sólida quando o processo de adsorção atinge um estado de equilíbrio.<sup>44</sup> E são importantes para otimizar o uso de um adsorvente em processos reais de adsorção.<sup>38,60</sup> As isotermas são classificadas em seis tipos característicos, representados na Figura 3.



**Figura 3-** Tipos de isoterma de adsorção.<sup>60</sup>

A isoterma tipo 1 ocorre quando há quimiossorção, caracteriza-se por atingir a saturação a baixas pressões relativas, formando uma monocamada completa, isotermas deste tipo também são características de sólidos microporosos. Isotermas de tipo 2 a 6 são características de adsorção física. A adsorção física de múltiplas camadas sobrepostas em sólidos não porosos ou macroporosos é representada pelas isotermas do tipo 2 e 3, cujas quantidades adsorvidas tendem ao infinito,  $P/P_0 \rightarrow 1$ . Os tipos 4 e 5 representam a adsorção de sólidos que têm macro ou mesoporos e cuja quantidade adsorvida é limitada ao enchimento dos poros (tendendo, portanto, a um valor finito). E por fim, a isoterma do tipo 6 ocorre em superfícies uniformes não porosas e representa uma adsorção camada a camada, sendo que a altura do degrau corresponde à capacidade da monocamada em cada camada adsorvida.<sup>61</sup>

Dentre os diversos modelos de isothermas disponíveis na literatura os mais utilizados no caso de corantes são os de Langmuir, Freundlich<sup>38</sup> e Langmuir-Freundlich (SIPS).

A interpretação dos dados experimentais das isothermas de adsorção é realizada a partir de equações matemáticas. A adsorção de um corante é determinada como uma função da concentração residual de corante no equilíbrio ( $C_e$ ) e os dados são, então, correlacionados com uma isoterma adequada.<sup>62</sup>

### 3.2.3.1. Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir baseia-se no pressuposto de que apenas uma camada monomolecular de solutos não interagentes é formada dinamicamente na superfície sorvente, com todos os locais de adsorção possuindo a mesma energia.<sup>63,64</sup>

É um dos modelos mais utilizados para representar processos de adsorção. A Equação 5 representa a isoterma de Langmuir.<sup>50</sup>

$$q_e = \frac{KQ_{\max}C_e}{1 + KC_e} \quad (\text{Equação 5})$$

Em que  $q_e$  é a massa de soluto adsorvido/massa de adsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $b$  é a constante de adsorção de Langmuir,  $C_e$  é a concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) e  $Q_{\max}$  é a capacidade máxima adsorção ( $\text{mg de adsorvato.g}^{-1}$  de adsorvente).

A Equação 5 pode ser rearranjada para uma forma linear, descrita pela Equação 6.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}k_L} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (\text{Equação 6})$$

A constante  $k_L$  pode ser avaliada a partir do coeficiente linear do gráfico de  $C_e/q_e$  em função de  $C_e$ .

Um indicativo muito utilizado no modelo de Langmuir corresponde ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção, é o valor de  $R_L$  (fator de separação), o qual é calculado utilizando-se os resultados obtidos de  $q_{\max}$  e  $K_L$ .<sup>50</sup> Conforme Equação 7:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{Equação 7})$$

Onde  $C_0$  é a concentração inicial de soluto ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) e  $k_L$  a constante de adsorção de Langmuir ( $\text{L.mg}^{-1}$ ).<sup>55</sup>

E assim, a natureza do processo de adsorção pode ser indicada pelo valor obtido para  $R_L$ . Para  $R_L > 1$  o processo é desfavorável, indica que o soluto prefere a fase líquida;  $R_L = 1$  tem-se uma isoterma linear;  $0 < R_L < 1$  indica que o processo é favorável, no qual o adsorvato prefere a parte sólida e  $R_L = 0$  sugere a irreversibilidade do processo, corresponde a uma isoterma linear.<sup>50,59,65,66</sup>

A teoria da isoterma de adsorção de Langmuir apresenta os seguintes pressupostos: a) existe um número definido de sítios. b) os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras. c) a adsorção ocorre em uma monocamada e d) cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida.<sup>50</sup>

### 3.2.3.2. Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. Este modelo pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada.<sup>50</sup> O modelo de Freundlich descreve a adsorção em monocamadas heterogêneas com sítios de adsorção com diferentes energias e taxas de adsorção.<sup>63</sup>

Diferente da teoria de Langmuir, não se restringe à formação de uma única camada e assume que se a concentração de adsorvato aumenta na superfície do adsorvente. Segundo este modelo, o processo de adsorção pode ocorrer infinitamente.<sup>67</sup>

A equação empírica da isoterma de Freundlich assume a forma, (Equação 8):

$$q_e = K_f C_e^m \quad (\text{Equação 8})$$

Onde  $q_e$  e  $C_e$  possuem o mesmo significado que na isoterma de Langmuir,  $K_f$  indica a capacidade de adsorção do adsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e  $m$  ( $1/n$ ) indica a eficiência do processo de adsorção (adimensional).

Sendo que neste modelo, o valor de  $1/n$  prevê a aplicabilidade do adsorvente para um determinado adsorvato e, em particular, a favorabilidade do processo de adsorção. Para um valor de  $1/n$  for inferior a 1 o processo de adsorção é favorável ao longo de toda a faixa de concentração do adsorvato; valores de  $1/n$  superiores a 1 indicam que o processo é favorável em concentrações elevadas, entretanto, não é favorável em baixas concentrações.<sup>68</sup>

A forma linear da expressão de Freundlich pode ser obtida a partir do logaritmo natural da Equação. Conforme Equação 9:

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Equação 9})$$

Deste modo, através de um gráfico de  $\ln q_e$  em função de  $\ln C_e$ , é possível determinar a constante  $k_F$  e o expoente  $1/n$  através dos coeficientes linear e angular, respectivamente.<sup>68</sup>

### 3.2.3.3. Isotherma de Sips (Langmuir- Freundlich)

O modelo de Sips é uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich, no qual, em baixas concentrações do adsorvato reduz-se à isoterma de Freundlich. Em altas concentrações do adsorvato, o modelo prevê uma capacidade de adsorção em monocamada característica da isoterma de Langmuir.<sup>69</sup>

Esse modelo é representado pela Equação 10. E os parâmetros da equação são basicamente governados pelas condições de operação, tais como pH, temperatura e concentração de adsorvato.<sup>69</sup>

$$q_e = \frac{Q_{\max} K C_e^n}{1 + K C_e^n} \quad (\text{Equação 10})$$

Onde  $K$  é constante de equilíbrio da reação de adsorção e  $n$  constante do modelo de Sips.

O valor de  $n$  pode variar de 0 a 1, sendo um indicativo da heterogeneidade da superfície, sendo mais heterogênea quanto mais próximo de zero for o valor deste parâmetro,<sup>70</sup> ou seja,  $n = 1$  indica que o sistema é homogêneo, e segue o modelo de Langmuir;  $n < 1$  indica que o sistema é heterogêneo e  $n > 1$ , indica a formação de uma camada de adsorvato sobre o adsorvente<sup>71</sup>.

### 3.3. Biopolímeros

Biopolímeros são polímeros da classe estrutural dos polissacarídeos, poliésteres ou poliamidas,<sup>74</sup> sintetizados por organismos vivos, sob as mais diversas condições ambientais, com diferentes composições de monômeros, estrutura macromolecular e diferentes propriedades físicas.<sup>72,73</sup> Geralmente são carboidratos derivados de plantas comerciais de grande escala como milho e trigo, um óleo vegetal extraído de plantas oleaginosas ou polímeros extraídos de plantas aquáticas. E constituem uma classe promissora de bioadsorventes para remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos do ambiente aquático.<sup>74</sup>

#### 3.3.1. Quitosana

A quitosana (QTS) é um biopolímero, abundante, de baixo custo, atóxico, biocompatível e biodegradável, formado por duas unidades de 2-desoxi-N-acetil-D-glucosamina e 2-desoxi-D-glucosamina unidas por ligações  $\beta$  1 $\rightarrow$ 4. Obtida a partir da desacetilação alcalina da quitina,<sup>2,76,76</sup> encontrada em toda a parede celular das leveduras e exoesqueleto de invertebrados como camarão, siri, caranguejos e insetos. Sua obtenção comercial é principalmente advinda de cascas de camarão e siri, disponíveis em grandes quantidades no processamento da indústria pesqueira.<sup>3,75</sup>

A quitosana pode variar em distribuição de massa molar, conteúdo de impurezas e em grau de desacetilação, que deve ser superior a 50%<sup>76,77</sup> para que o biopolímero possa ser considerado quitosana.

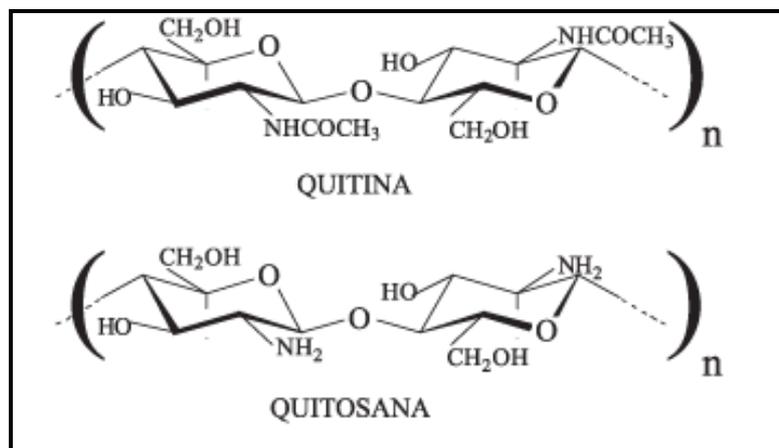
O grau de desacetilação (GD), razão entre as unidades estruturais 2-acetamido-desoxi-D-glicose e 2-amino-desoxi-D-glicose, é uma propriedade química importante da quitosana, é o que determina se o biopolímero é quitina ou quitosana. É um parâmetro capaz de influenciar nas características químicas, físicas e biológicas do biopolímero. Influenciando sobre algumas de

suas propriedades, tais como, hidrofobia, capacidade de reticulação na presença de determinados agentes de entrecruzamento, solubilidade e viscosidade de suas soluções.<sup>78</sup> É uma medida que informa o percentual quantitativo dos grupamentos  $\text{NH}_2$  presente na cadeia polimérica.<sup>79</sup>

Dependendo do grau médio de desacetilação (%GA) são obtidos diferentes tipos de quitosana com características distintas. À medida que se obtêm um elevado grau de desacetilação desse polímero percebe-se também o aumento da possibilidade de degradação. Outro fator que pode influenciar na degradação da quitosana é a forma como a mesma é obtida, uma vez que, as propriedades e a qualidade da quitosana podem variar, de acordo com o processo de obtenção, o que influencia nas características do produto final.<sup>80</sup>

A quitosana é uma base fraca insolúvel em água, porém se dissolve em soluções ácidas diluídas tais como ácido acético, ácido fórmico e ácidos minerais, produzindo uma solução viscosa, devido à protonação dos seus grupamentos amina.<sup>81,82</sup> Apresenta pKa dos grupos amina variando entre 6,2 e 7,2, o qual é influenciado pelo GD e pela densidade de carga. Deste modo o valor do pKa tende a diminuir com o aumento do GD<sup>81</sup>. Os grupos amina presentes em toda a extensão da cadeia polimérica atuam como polieletrólitos catiônicos em  $\text{pH} < 6,5$ ,<sup>80</sup> ou seja, apresentam grupos catiônicos ionizáveis ao longo da cadeia. Por outro lado, conforme o pH é ajustado para valores acima de 6,5, os grupamentos amina são desprotonados e o polímero perde suas cargas, tornando-se insolúvel em solventes orgânicos.<sup>75,82</sup> A sua solubilidade está diretamente relacionada com a quantidade de grupos amina presentes na cadeia polimérica. Devido a presença de grupos considerados reativos ( $\text{NH}_2$  e  $\text{OH}$ ), as propriedades químicas da quitosana podem ser facilmente modificadas por reações de reticulação, N-acetilação, N-alquilação, N-sulfonação e formação de bases de Schiff com aldeídos e cetonas.<sup>84,85</sup>

Possui estrutura química similar à sua precursora, quitina, conforme apresentado na Figura 4, exceto pela substituição do grupo acetamida, na posição 2 do anel glicopiranosídeo por grupos amina.<sup>76</sup>



**Figura 4** - Representações das estruturas primárias de quitina e quitosana, onde  $n$  é o grau de polimerização.

Ambas as estruturas são constituídas por unidades de 2-acetamido-2-deoxi-D-glicopiranosose e 2-amino-2-deoxi-D-glicopiranosose unidas por ligações glicosídicas  $\beta$ -1 $\rightarrow$ 4, no entanto os biopolímeros diferem quanto à proporção relativa dessas unidades e quanto à solubilidade.<sup>88</sup>

A estrutura química da quitosana apresenta características especiais do ponto de vista tecnológico. Devido à sua elevada densidade de cargas positivas em solução ácida, a mesma constitui uma forte interação eletrostática entre os grupamentos amina, permitindo assim que a mesma atue como um importante transportador de ativos ao se adsorver em superfícies carregadas negativamente.<sup>76</sup> Possui um extenso campo de aplicabilidade, podendo ser utilizada nas mais distintas áreas; indústria alimentícia, indústria farmacêutica, medicina, agricultura e também no tratamento de águas residuais.<sup>11</sup>

Dentre os usos, a quitosana tem sido amplamente utilizada como adsorvente, por possuir em sua cadeia polimérica uma grande quantidade de grupamentos NH<sub>2</sub> e OH. Os grupamentos NH<sub>2</sub> são fortemente reativos devido à presença dos pares eletrônicos livres no átomo de nitrogênio. No entanto, são facilmente protonados em solução ácida. Por esta razão, a protonação destes grupos pode causar uma atração eletrostática de compostos aniônicos, incluindo íons metálicos<sup>51</sup> ou corantes aniônicos.<sup>89</sup>

No entanto, apesar de a quitosana apresentar elevado potencial adsorvente, algumas de suas características, tais como solubilidade em meio ácido<sup>13</sup> e baixa resistência mecânica limitam o desempenho deste material no processo de adsorção. Nesse sentido, os dois grupos funcionais, NH<sub>2</sub> e OH, presentes na molécula de quitosana, podem ser modificados quimicamente.

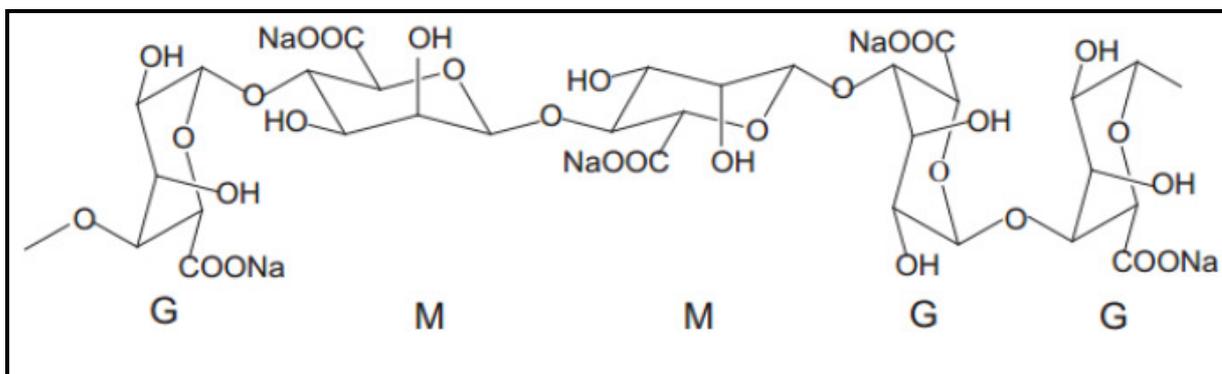
Aumentando assim, a resistência química e mecânica, a estabilidade, bem como a resistência contra a degradação bioquímica e microbiológica.<sup>90</sup>

Assim, a modificação química da quitosana pode ser justificada por três motivos básicos: (a) prevenir a dissolução da quitosana quando é empregada como adsorvente em meio ácido ou quando a adsorção somente é possível em meio ácido, (b) melhorar as propriedades de adsorção, aumentando a capacidade de adsorção ou melhorando a seletividade de adsorção, (c) melhorar as propriedades mecânicas, a resistência e a degradação química, aumentar a porosidade e a área superficial, melhorar as propriedades de difusão e a acessibilidade para os sítios internos.<sup>91</sup>

A reticulação da quitosana pode ser feita pela reação da mesma com diferentes agentes reticulantes bifuncionais, tais como: epíclorohidrina, glutaraldeído, tripolifosfato (TPP),<sup>13</sup> éter etileno glicol diglicidilo (EDGE), e genipina, que estabilizam a quitosana em soluções ácidas e também aumentam as suas propriedades mecânicas.<sup>11,92</sup> Sendo que o TPP é mais utilizado como um material aditivo para reforço estrutural da quitosana, por não possuir efeitos tóxico.<sup>18</sup>

### 3.3.2. Alginato de sódio

O alginato de sódio (ALG) é um biopolímero aniônico de estrutura linear,<sup>93</sup> extraído de algas marinhas pardas e também de algumas bactérias composto por dois tipos de ácido poliurônico, o ácido  $\beta$ -D-manurônico (M) e ácido  $\alpha$ -L-gulurônico (G) unidos por ligações (1→4)-glicosídicas, de composição e sequência variável<sup>94</sup>, que formam cadeias lineares, as quais em presença de cátions divalentes e trivalentes, tais como íons de Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>, formam hidrogéis, filmes, esferas, micro- e nanopartículas, com capacidade para encapsulamento de uma série de substâncias.<sup>95</sup> Tais monômeros são epímeros com orientações distintas na cadeia polimérica, no entanto, somente a unidade G é a responsável pelo processo de gelificação.



**Figura 5-** Estrutura química do alginato de sódio. Fonte: Yang, et al<sup>96</sup>.

É um polímero hidrofílico, insolúvel em etanol, em soluções hidroalcoólicas e em solventes orgânicos. Sendo que a sua solubilidade está diretamente relacionada ao pH do meio. Os valores de pKa das unidades ácido manurônico e ácido gulurônico do alginato é de 3,38 e 3,65, respectivamente. Quando o pH é inferior ao pKa do alginato, o biopolímero sofre precipitação formando ácido algínico, insolúvel em água. Quando o valor do pH se encontra acima desse valor, o alginato torna-se carregado negativamente. É quimicamente estável em valores de pH entre 5,0 e 10,0. Em meio ácido sofre descarboxilação. E a sua viscosidade varia de acordo com os valores de pH, aumentando à medida que o pH diminui.<sup>97</sup>

Os monômeros G e M são arranjados em estrutura de blocos e a sua composição e distribuição variam de acordo com a fonte do alginato, ou seja, de acordo com as espécies de algas e bactérias, estações do ano, tempo da colheita, parte da alga da qual foi retirado e condições de crescimento.<sup>98</sup> A composição dos resíduos das unidades G e M, extensão da sua sequência e o peso molecular definem as características físico-químicas do biopolímero. A viscosidade varia proporcionalmente de acordo com o teor de resíduos G e principalmente, com o peso molecular do polímero. Quanto maior o teor de resíduos G, maior será a rigidez do gel formado.<sup>97</sup> Elevados teores de resíduos G resultam em partículas com grande granulometria e elevada polidispersividade e em géis com alta porosidade. Já em sistemas com elevado teor de resíduos M, observa-se a produção de géis mais fracos, elásticos e mais estáveis ao congelamento/descongelamento.<sup>96</sup>

O processo de gelificação do alginato pode ser descrito em termo do modelo de “*egg box*” (“caixa de ovo”). No qual ocorre à formação de uma estrutura tridimensional a partir da substituição dos íons de sódio por íons de cálcio dentro da macromolécula de alginato. Tal fato

ocorre quando os íons de cálcio são adicionados a uma dispersão contendo alginato, resultando na formação de uma membrana entre a estrutura do alginato e a solução de eletrólitos. E assim, os íons de sódio produzidos na dissociação do sistema migram por meio da membrana para a solução de eletrólitos e os íons de cálcio ocupam seus espaços beneficiando a formação do gel.<sup>99</sup> Essa reticulação ainda possibilita a melhora de propriedades como resistência mecânica, coesão, rigidez, de barreiras a vapores, entre outras. Além disso, a incorporação de materiais compatíveis à matriz dos hidrogéis à base do polissacarídeo alginato de sódio pode melhorar as propriedades, principalmente, de sorção e desorção dos hidrogéis.<sup>100</sup>

Existem diferentes fontes de cálcio para constituir a interação com o alginato, tais como: sais de oxalato, tartarato, fosfato, citrato, cloreto e carbonato. Sendo o cloreto de cálcio a fonte de cálcio mais utilizada.<sup>97,99</sup> Os métodos de preparação geralmente envolvem o controle do processo de gelificação, o qual é função da concentração do polímero e do contra-íon.

O alginato tem atraído um interesse crescente devido às suas propriedades únicas, como biocompatibilidade, biodegradabilidade, não-imunogenicidade, capacidade quelante, possui uma ampla gama de possibilidades de modificação química,<sup>93</sup> alta estabilidade em solventes orgânicos, adaptável a condições experimentais extremas, não-tóxico e de baixo custo.<sup>24</sup>

Além disso, é um dos polímeros naturais mais amplamente estudados para a remoção de íons de metais pesados e corantes, uma vez que é barato, não tóxico e possui elevada capacidade de adsorção. A função carboxilato (-COO) deste polissacarídeo é o responsável pela captura dos íons de metais pesados e corantes.<sup>101-103</sup>

### **3.4. Nanopartículas magnéticas**

Nanopartículas magnéticas têm sido exploradas em diferentes aplicações como sistemas de armazenamento de dados, fluidos magnéticos, catálise, biotecnologia e biomedicina, principalmente devido ao superparamagnetismo e outras propriedades magnéticas e, também, a sua grande biocompatibilidade e baixa toxicidade.<sup>104</sup> Além dessas tradicionais aplicações, NPMs também vêm sendo empregadas na área de remediação ambiental, em especial, os óxidos magnéticos, majoritariamente magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e maguemita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).<sup>105</sup>

Devido às suas características diferenciadas os óxidos de ferro, estão sendo amplamente utilizados para o tratamento de águas residuais, por oferecer as condições consideradas como

necessárias. Devido ao seu tamanho reduzido as NPMs possuem superfície especialmente reativa (principalmente devido à alta densidade de átomos de baixa coordenação na superfície, arestas e vórtices)<sup>106</sup>. Apresenta baixo custo (quando na forma natural ou sintética), alta estabilidade, não apresenta toxicidade ao meio ambiente, tem alta capacidade de adsorção (devido à elevada razão entre área superficial e volume) e apresenta diversas formas de utilização, devido à possibilidade de recobrir sua superfície com polímeros ou moléculas<sup>107</sup>, que aumentam sua capacidade de adsorção,<sup>108,109</sup> devido a diferentes grupos de ligação que visam os íons metálicos específicos<sup>110</sup>. Além destas propriedades, a reutilização do óxido de ferro é facilitada pela possibilidade de separação deste material, devido a suas propriedades magnéticas.<sup>107</sup>

Neste sentido recentemente, a combinação de adsorventes poliméricos com materiais magnéticos tem recebido atenção considerável por parte de pesquisadores. Saber-Samandari et al.<sup>5</sup> utilizaram um nanocompósito magnético à base de gelatina para remoção de corantes aniônicos e catiônicos; Li K et al.<sup>52</sup> utilizaram um compósito magnético a base de quitosana para remoção do corante alaranjado de metila e íons de cromo; Li et al.<sup>111</sup> empregaram microesferas magnéticas de quitosana enxertada com poliacrilamida para a remoção de íons cobre (II), chumbo (II) e mercúrio (II), em meio aquoso; Luo et al.<sup>112</sup> também utilizaram microesferas magnéticas de quitosana/celulose para a remoção de íons de metais pesados; Shen et al.<sup>113</sup> empregaram o hidrogel de quitosana-Fe(III) para a remoção do corante Acid Red 73; Podzus et al.<sup>114</sup> sintetizaram microesferas magnéticas de quitosana para adsorção de íons de Cu(II); Fan et al.<sup>115</sup> sintetizaram nanopartículas magnéticas de  $\beta$ -quitosana-ciclodextrina na remoção do corante azul de metileno e Zhao X et al.<sup>116</sup> sintetizaram microesferas de hidróxido férrico semelhantes a flores para adsorção de poluentes orgânicos e metais pesados.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Materiais

Os reagentes utilizados nos experimentos foram: cloreto de ferro hexa-hidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), sulfato de ferro hepta-hidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), Quitosana (99% de pureza) com massa molar média –  $190000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  e grau de desacetilação ~81,9 % determinado por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)<sup>117</sup>, Alginato de sódio (99% de pureza) e Cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) adquiridos da Sigma-Aldrich. Tripolifosfato de sódio (TPP), Azul de metileno e Alaranjado de metila adquiridos da Vetec. Os demais reagentes são de grau analítico e foram usados sem nenhuma purificação prévia.

### 4.2. Método

#### 4.2.1. Síntese das nanopartículas magnéticas

As nanopartículas magnéticas de maguemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) foram obtidas por meio da técnica de coprecipitação alcalina, adaptando-se um procedimento descrito em outro estudo<sup>118</sup>. Resumidamente, 125 mL de solução aquosa de NaOH ( $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) foram vertidos em 150 mL de solução contendo 50 mmol de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 25 mmol de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 20 mmol de HCl, sob agitação vigorosa (1000 rpm) à temperatura de  $90^\circ\text{C}$ , durante 60 min, para formar uma magnetita precipitada ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). O precipitado foi separado magneticamente e lavado com água várias vezes até a solução atingir o pH neutro. Em seguida, as NMPs foram acidificados com  $\text{HNO}_3$  ( $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) e fervida com  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  durante 30 min. Este procedimento foi utilizado para oxidar magnetita para maguemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e para criar uma camada rica em ferro que protege as partículas da dissolução ácida.<sup>119</sup> Finalmente, o precipitado obtido foi lavado com acetona várias vezes, redisperso em água e seco à  $\sim 60^\circ\text{C}$ .

#### 4.2.2. Preparação das microesferas

As microesferas magnéticas de quitosana e de alginato foram preparadas pelo método de gelatinização iônica (Figura 6), conforme procedimento descrito por Calvo<sup>120</sup>, no qual os

polímeros são adicionados às soluções reticulantes promovendo desta forma a complexação entre espécies de cargas opostas.



**Figura 6** - Sistema para preparo das microesferas magnéticas.

Para a obtenção das microesferas magnéticas de quitosana e de alginato adicionou-se 0,25 g de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  à solução de quitosana (2% m/v) dissolvida em ácido acético  $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e à solução de alginato de sódio (3% m/v) dissolvido em água ultrapura, respectivamente. As soluções foram dispersas com o auxílio de um ultrassom (Ultrasonic Process 500 and 750 Watt – VCX Series) por aproximadamente 2 min, à temperatura ambiente e amplitude 30%. Posteriormente a solução de quitosana/maguemita foi gotejada em uma solução de TPP (2% m/v) e a solução de alginato/maguemita foi gotejada em uma solução de cloreto de cálcio  $2.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . O gotejamento das soluções ocorreu a uma velocidade de  $0,5 \text{ mL}/\text{min}$ , utilizando-se uma bomba de seringa, SyringePump Modelo NE-300. As microesferas magnéticas de quitosana e alginato geleificadas foram mantidas em contato com as soluções de TPP e de  $\text{CaCl}_2$ , respectivamente, durante 40 min, filtradas, lavadas com água ultrapura até atingirem pH 7,0 e secas à temperatura ambiente. As microesferas magnéticas de quitosana e de alginato foram rotuladas como Mag@QTS e Mag@ALG, respectivamente.

### 4.2.3. Técnicas de caracterização

#### 4.2.3.1. Difração de Raios X (DRX)

Para análise por DRX as NPMs de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  foram secas em dessecador por 24 h. O material foi triturado, finamente pulverizado, com o auxílio de um gral de ágata e, prensado em um porta-amostra de vidro. Em seguida foi analisada em um difratômetro Miniflex 600, Rigaku,

com detecção rápida DTex, operando a 40 kV, 30 mA e radiação Cu- $K\alpha$ , selecionada com um monocromador de grafite. As condições de varredura foram de 15 a 80°, com um passo de 0,02° e velocidade de 5 °/min, no campus da Universidade de Brasília em Ceilândia (FCE/CEM04). Os dados foram tratados com auxílio do programa Origin 8.

#### **4.2.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

As imagens por TEM para a  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  foram obtidas, utilizando-se um microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM-2100, equipado com EDS, *Thermo scientific*, no Instituto de Ciências Biológicas da Universidade de Brasília (UnB). Para isto a suspensão coloidal foi dispersa em água ultrapura e sonicadas por 10 min. Após uma alíquota de 5,0  $\mu\text{L}$  foi depositada sobre uma tela de cobre com 400 *mesh*, recoberta por um filme de carbono e seca à temperatura ambiente, por 24 h. O histograma com a distribuição de tamanho foi construído a partir da contagem de cerca de 300 partículas e tratadas com o auxílio do programa ImageJ<sup>®</sup>.

#### **4.2.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A análise da morfologia interna e externa das microesferas foi realizada por meio de MEV, utilizando-se um microscópio Shimadzu SSX-550, operando com um feixe de elétrons de 15 kV, no Instituto de Ciências Biológicas da Universidade de Brasília (UnB). Antes da análise as microesferas foram fixadas em *stubs* com uma fita de carbono e recobertas com uma fina camada de ouro. O mapeamento dos elementos químicos presente nas microesferas de Mag@QTS e de Mag@ALG foi realizada por Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS), utilizando o microscópio de varredura, sob as mesmas condições operacionais.

#### **4.2.3.4. Microscopia óptica**

As microesferas foram analisadas em um microscópio óptico Motic SMZ 168 Series, no modo de reflexão com lente objetiva de 1,5x. As fotografias foram obtidas pela digitalização instantânea utilizando uma câmera digital, modelo DC 300.

#### **4.2.3.5. Análise porosimétrica e da área superficial por Brunauer–Emmett–Teller (BET)**

A determinação da área superficial e distribuição do volume dos poros das microesferas foi realizada a 77 K, no Instituto de Química da Universidade de Brasília (UnB) em um equipamento de marca Micromeritics, modelo ASAP 2020 V3.02 G, com os seguintes parâmetros para análise: massa da amostra por volta de 0,2 g, espaço livre quente próximo de 16 cm<sup>3</sup>, espaço livre frio por volta de 48 cm<sup>3</sup>, intervalo de equilíbrio de 10 s e nenhuma dose de baixa pressão e desgasificação automática.

#### **4.2.3.6. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

Para a obtenção dos espectros de FTIR as microesferas e seus respectivos constituintes foram previamente secas, maceradas com KBr limpo e seco, originando pastilhas de KBr. As medidas foram realizadas na região de 4000–400 cm<sup>-1</sup>, utilizando-se um espectrofotômetro *Bruker*, modelo Vertex-70 com resolução de 2 cm<sup>-1</sup>, via análise média de 32 scans, no Instituto de Física da Universidade de Brasília (UnB)

#### **4.2.3.7. Análise de termogravimétrica (TGA)**

A análise termogravimétrica foi realizada com o intuito de avaliar a estabilidade térmica das microesferas e de seus constituintes. As análises foram realizadas em um equipamento Shimadzu TG 60. A temperatura durante a análise variou de 35°C a 600°C, com razão de aquecimento de 10°C/min e fluxo de nitrogênio a 50 mL/min. No campus da Universidade de Brasília em Ceilândia (FCE/CEM04).

#### **4.2.3.8. Análise da composição química por (ICP-OES)**

Para a análise da composição química ~5,0 mg da  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e das microesferas foram devidamente digeridas em 1,0 mL de HCl concentrado. Em seguida, uma alíquota de 25,0  $\mu$ L foi diluída em 10,0 mL de uma solução 100,0 mg/mL de HNO<sub>3</sub> e analisadas pela introdução direta das amostras no espectrômetro ICP Optima 8000DV, Perkin Elmer, com modo de emissão óptica

e radiofrequência de 14000 W. As condições adotadas para a análise foram: fluxo de amostra de 1,5 mL/min, fluxo de plasma de argônio de 10,0 L/min, fluxo de nebulizador de 0,7 L/min e fluxo de gás auxiliar (argônio) de 0,2 L/min, conforme descrito por Coelho et al.<sup>119</sup>. A análise por ICP-OES foi realizada no campus da Universidade de Brasília em Ceilândia (FCE/CEM04)

#### 4.2.3.9. Medidas de magnetização

Para as medidas de magnetização a maguemita e as microesferas foram secas em dessecador por 24 horas. O pó obtido da maguemita foi triturado e finamente pulverizado com auxílio de um gral de ágata e, em seguida, analisado em um magnetômetro de amostra vibrante (VSM), em uma faixa de campo magnético de -18 kOe a +18 kOe, à temperatura ambiente. Realizadas no Instituto de Física da Universidade de Brasília (UnB). Já as microesferas foram analisadas sob as mesmas condições, porém foram mantidas na sua forma esférica.

#### 4.2.3.10. Determinação do Grau de Intumescimento (GI)

A determinação do grau de intumescimento (GI %) para as microesferas foi realizado em soluções 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de HCl/NaCl (pH 2,0); 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COONa (pH 3,0 – 5,0); 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (pH 6,0 – 8,0) e 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de NH<sub>4</sub>OH/NH<sub>4</sub>Cl (pH 9,0 – 12,0), sendo o pH destas soluções ajustado com solução 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de NaOH e de HCl. As análises foram realizadas baseando-se na variação de massa ocorrida durante o intumescimento das microesferas. Desta foram, 100 mg de microesferas, previamente secas, foram imersas em 10 mL das diferentes soluções e mantidas sob agitação (100 rpm).em um banho termostático à 25°C. Em intervalos de tempo pré-determinados as microesferas foram retiradas das soluções, secas em papel absorvente para retirar o excesso de solução e pesadas novamente. O grau de intumescimento de cada microesfera no tempo t foi realizado em triplicata e determinado empregando-se a Equação 11.

$$GI \% = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (\text{Equação 11})$$

Onde  $m_t$  é a massa das microesferas hidratadas no tempo  $t$  e  $m_0$  é a massa inicial das microesferas.

#### 4.2.5. Estudos de adsorção com corantes

O potencial das microesferas magnéticas de quitosana e de alginato na remoção dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila, bem como da mistura destes corantes foi analisado por espectroscopia de absorção molecular na região do visível (UV-Vis), utilizando-se um espectrofotômetro U3900H – Hitachi. Em intervalos de tempo pré-determinados as microesferas foram removidas magneticamente e a concentração de corante remanescente em solução ( $C_{eq}$ ) medida no comprimento de onda de absorção máxima do azul de metileno (665 nm) e do alaranjado de metila (496 nm) e comparadas com a curva de calibração dos corantes nas soluções 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de HCl/NaCl (pH 2,0); 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COONa (pH 3,0 – 5,0); 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (pH 6,0 – 8,0) e 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de NH<sub>4</sub>OH/NH<sub>4</sub>Cl (pH 9,0 – 12,0). A quantidade de corante adsorvido ( $Q_t$ ) foi determinada por meio da equação de equilíbrio de massa e expressa em mg de corante adsorvido por g de microesfera seca.

##### 4.2.5.1. Curvas de calibração dos corantes

Para construção das curvas de calibração dos corantes foram preparadas soluções estoques de 50 ppm de azul de metileno e alaranjado de metila em soluções 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de HCl/NaCl (pH 2,0); 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COONa (pH 3,0 – 5,0); 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (pH 6,0 – 8,0) e 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de NH<sub>4</sub>OH/NH<sub>4</sub>Cl (pH 9,0 – 12,0), sendo o pH destas soluções ajustado com solução 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de NaOH e de HCl. A partir das soluções estoques foram preparadas as soluções de trabalho nas concentrações (5 a 25 ppm) por meio de diluições das soluções estoque nas soluções em diferentes pHs. As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro U3900H – Hitachi com faixa de varredura de 200-800 nm com um intervalo de dados de 1,0 nm.

#### **4.2.5.2. Influência dos parâmetros experimentais no estudo de adsorção**

O processo de adsorção depende de diversos parâmetros experimentais, tais como: massa de adsorvente, concentração inicial dos corantes e pH do meio. Assim, esses parâmetros foram previamente otimizados para o estudo de adsorção.

#### **4.2.5.2. Influência dos parâmetros experimentais no estudo de adsorção**

O processo de adsorção depende de diversos parâmetros experimentais, tais como: massa de adsorvente, concentração inicial dos corantes e pH do meio. Assim, esses parâmetros foram previamente otimizados para o estudo de adsorção.

##### **4.2.5.2.1. Massa de adsorvente**

A influência da quantidade de adsorvente sobre a capacidade de adsorção das microesferas magnéticas e a taxa de remoção dos corantes foi avaliada utilizando-se as massas de adsorvente igual a: 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 g. O estudo foi conduzido em 5,0 mL de uma solução aquosa de azul de metileno e de alaranjado de metila com concentração de 50 ppm à temperatura de 25 °C, durante 5 h.

##### **4.2.5.2.2. Concentração inicial dos corantes**

A avaliação do efeito da concentração inicial dos corantes no processo de adsorção foi realizada com 5,0 mL de solução aquosa de azul de metileno e de alaranjado de metila nas concentrações de 1, 5, 10, 20 30, 40 e 50 ppm. Para esta avaliação a quantidade de adsorvente utilizada foi igual a 0,10 g, a temperatura de 25°C e o tempo de 5 h. A quantidade de corante adsorvida ( $q_e$ ) foi calculada, utilizando-se as Equação 1 e 2.

Para o ajuste dos dados de equilíbrio experimentais utilizou-se os modelo de isotermas de: Langmuir (Equação 5), Freundlich (Equação 8) e Sips (Langmuir-Freundlich) (Equação 10).

#### 4.2.5.2.3. pH do meio

Para avaliar o efeito do pH na adsorção dos corantes realizou-se testes na faixa de pH de 2,0 a 12,0, utilizando-se soluções  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de HCl/NaCl (pH 2,0);  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$  (pH 3,0 – 5,0);  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (pH 6,0 – 8,0) e  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$  (pH 9,0 – 12,0), sendo o pH destas soluções ajustado com solução  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaOH e de HCl. Durante o estudo manteve-se o volume das soluções de corantes em 5,0 mL, a concentração dos corantes em 50 ppm e a massa de adsorvente em 0,10 g. As microesferas permaneceram em contato com as soluções de corantes durante 5 h, à temperatura de 25 °C.

#### 4.2.5.3. Cinética e equilíbrio de adsorção

Para avaliar a cinética e o equilíbrio do processo de adsorção dos corantes individuais foram utilizados os parâmetros anteriormente otimizados: massa de microesferas igual a 0,10 g, concentração da solução dos corantes em 5 e 50 ppm e pH do meio igual a 3,0. Os ensaios foram realizados à temperatura de 25 °C, durante o período de 5 h.

Já a avaliação da cinética e do equilíbrio do processo de adsorção da mistura dos corantes (azul de metileno:alaranjado de metila) nas razões 100:0, 75:25, 50:50, 25:75 e 0:100 (v/v) foi realizado à temperatura de 25 °C, durante o período de 5 h e com a junção das microesferas com massa constante de 0,10 g de microesferas Mag@ALG e 0,10 g de microesferas Mag@QTS.

Os modelos cinéticos utilizados para ajustar os dados experimentais foram os seguintes: Modelo de pseudoprimeira ordem e de pseudosegunda ordem

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterização das nanopartículas magnéticas

A síntese das NPMs consiste em uma etapa determinante para se obter sucesso nas aplicações, uma vez que no processo de elaboração, as propriedades físicas, químicas e biológica são definidas.<sup>121</sup> Na literatura há descrição de diversos métodos de síntese, sendo a coprecipitação alcalina adotada neste estudo por se tratar de um método simples de ser executado, possuir boa reprodutibilidade, baixo custo e permitir a obtenção de NPMs estáveis, solúveis em água e biocompatíveis.<sup>118</sup>

A Figura 7 apresenta o difratograma de raios X da maguemita obtida pelo método de coprecipitação alcalina na faixa angular de 20° a 80°. Os planos de difração foram indexados e comparados à ficha cristalográfica JCPDS 39-1346, confirmando a estrutura do tipo espinelio, correspondente à fase  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

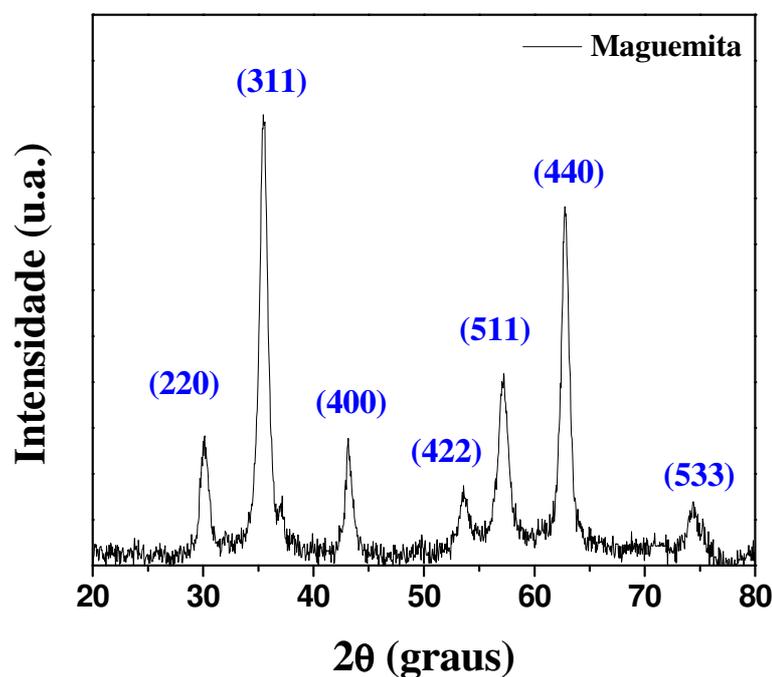


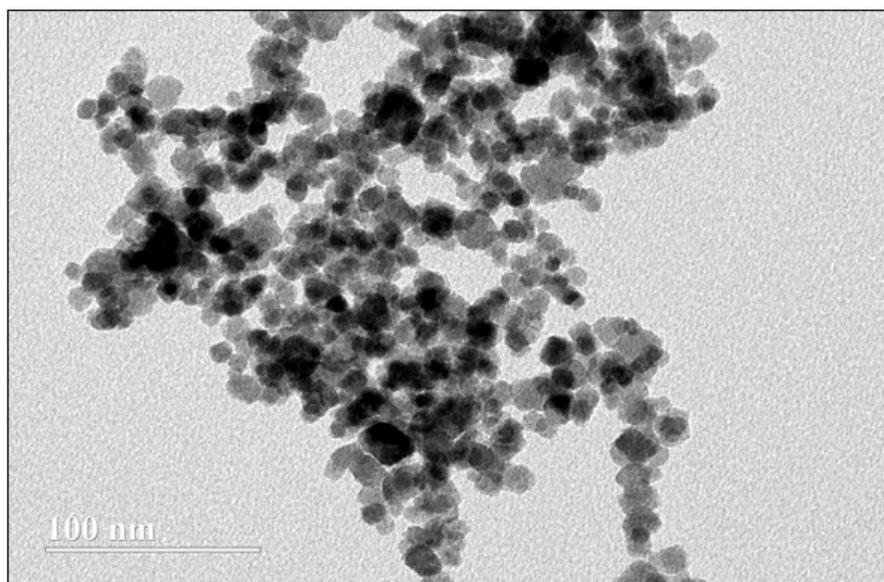
Figura 7 - Difratograma de raios -X obtido para a amostra de maguemita.

O diâmetro médio cristalino do núcleo magnético foi calculado a partir da largura a meia altura do pico de difração referente ao plano mais intenso (311) da maguemita de maior intensidade no DRX, utilizando o formalismo de *Scherrer* (Equação 12).

$$D = \frac{k\lambda}{(FWHM)\cos\theta} \quad (\text{Equação 12})$$

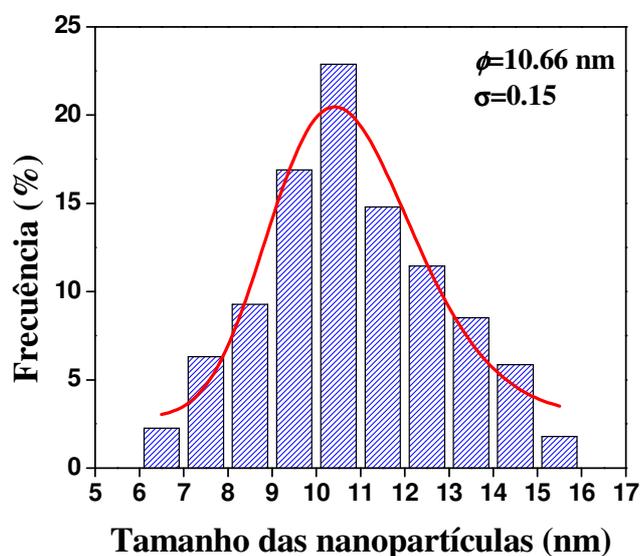
Na qual *FWHM* é a largura à meia altura do pico de difração e *k* é igual a 0,9 e  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação. Desta forma, o diâmetro médio cristalino obtido para a amostra de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  foi de 9,6 nm.<sup>122</sup>

A morfologia e o tamanho das nanopartículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  obtidas após a síntese foram estudados por MET. Na micrografia de MET da amostra apresentada na Figura 8, observa-se a formação de nanopartículas quase esféricas e relativamente aglomeradas.



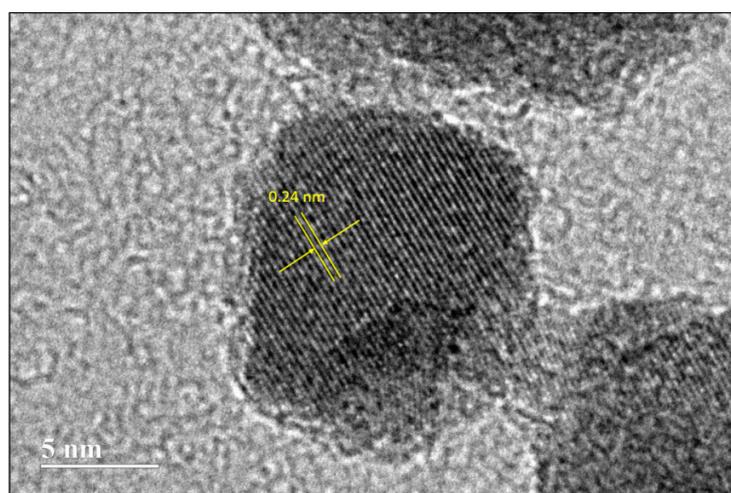
**Figura 8** - Micrografia MET das nanopartículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . (escala = 100 nm).

A partir da contagem de aproximadamente 300 partículas com o auxílio do software ImageJ foi possível construir o histograma de distribuição de tamanho apresentado na Figura 9.



**Figura 9** - Histograma de distribuição de tamanhos a  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

O histograma de distribuição de tamanhos juntamente com o ajuste da função de distribuição de tamanho *log-normal* mostra que a  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possui um diâmetro médio de 10,6 nm com  $\sigma = 0,15$ . A imagem HRTEM da  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Figura 10, indica a distâncias interplanar de 0,24 nm, que corresponde ao espaçamento-d do plano (311) em padrões de DRX. Este resultado é consistente com o valor relatado na literatura para nanopartículas de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com estrutura do tipo espinélio.<sup>123,124</sup>



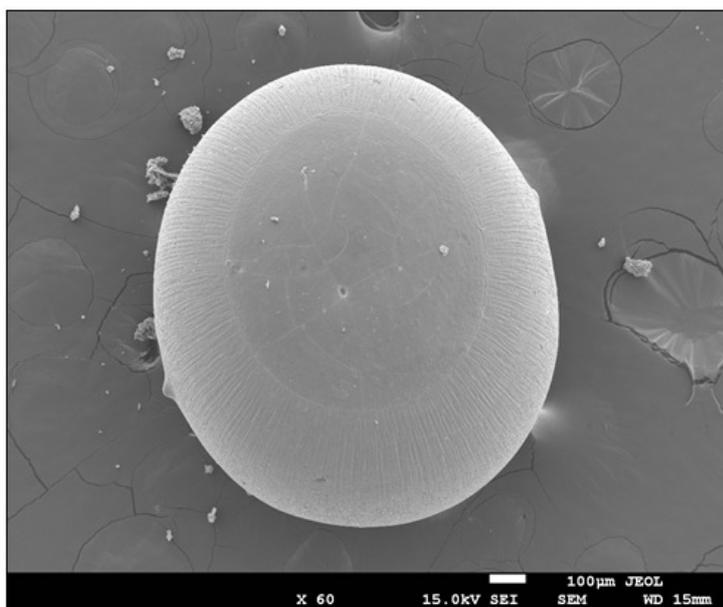
**Figura 10** - Imagem de HRTEM da  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 5.2. Caracterização das microesferas

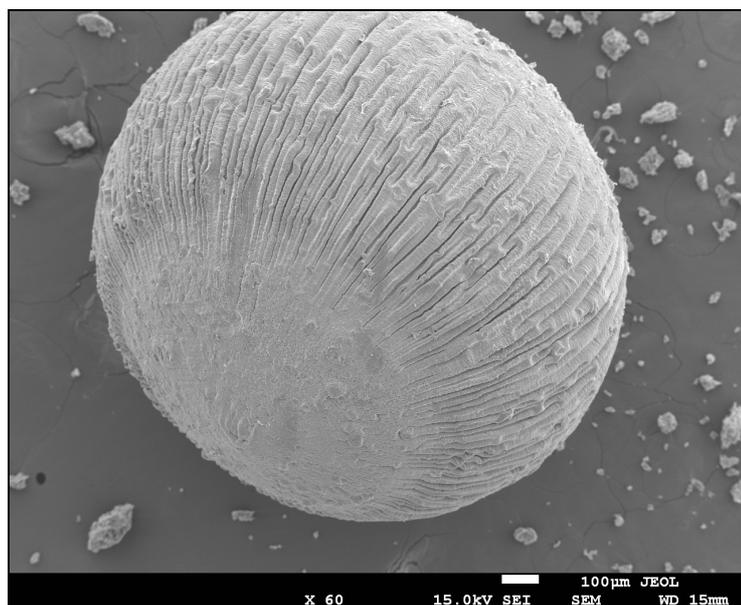
### 5.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura permite à observação da superfície da amostra, analisando, desta forma, a presença de fissuras e poros. Além disto, é possível verificar a partir das imagens de MEV a homogeneidade e o tamanho das microesferas formadas.<sup>125</sup>

As imagens de MEV obtidas para uma população mista de microesferas de Mag@QTS e de Mag@ALG (Figuras 11 e 12, respectivamente) apresentaram uma morfologia quase esférica e heterogeneidade de tamanho, que pode ser atribuída à alta taxa de reticulação ocorrida durante o processo de gelificação.<sup>126</sup> O diâmetro médio das microesferas de Mag@QTS obtido foi de ~ 750  $\mu\text{m}$  e para as microesferas de Mag@ALG foi de ~ 900  $\mu\text{m}$ .



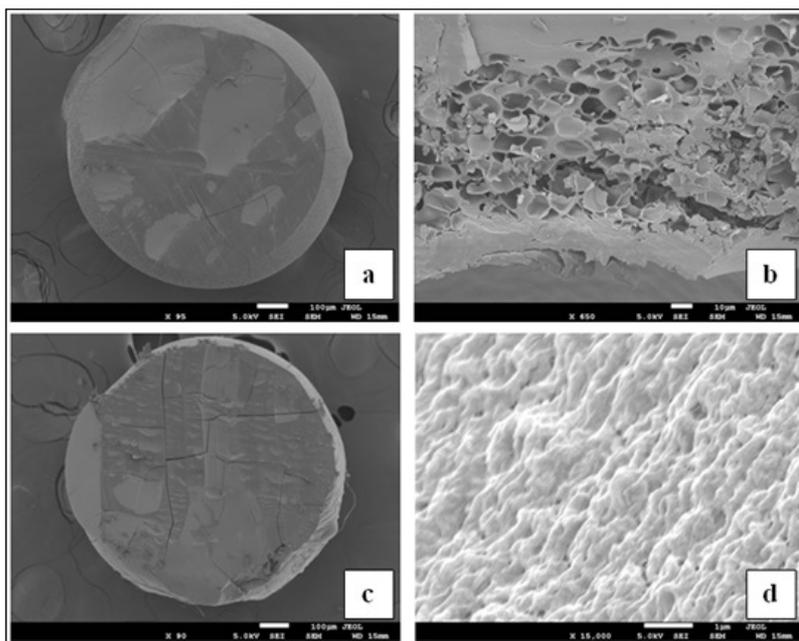
**Figura 11** - Imagem MEV de microesfera de Mag@QTS reticulada com TPP.



**Figura 12** - Imagem MEV de microesfera de Mag@ALG reticuladas com  $\text{CaCl}_2$ .

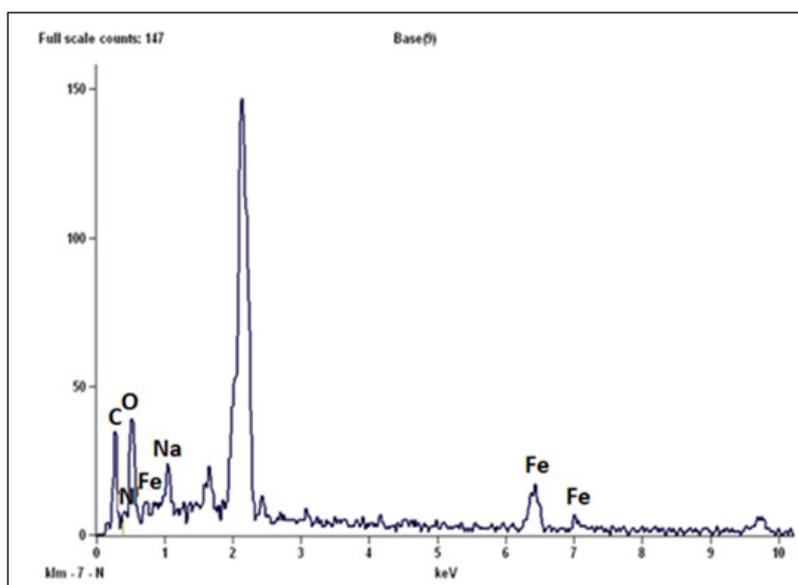
Observa-se ainda uma estrutura externa rugosa, compacta e sem fissuras ou porosidade aparente, indicando a formação de um filme contínuo na parede. O uso de TPP e de  $\text{CaCl}_2$  como agentes de reticulação pode ter levado a modificações significativas na superfície após o processo de gelificação. Este resultado reforça o descrito na literatura, onde aponta que o meio de reticulação modifica as superfícies das microesferas.<sup>126</sup>

Nas secções transversais das microesferas de Mag@QTS (Figura 13a e b) e das microesferas de Mag@ALG (Figura 13c e d), pode-se observar a morfologia interna das microesferas, evidenciando a formação de uma estrutura rígida e a presença de poros tanto para as microesferas de Mag@QTS quanto para as microesferas de Mag@ALG, que resulta em uma característica favorável à adsorção de poluentes.

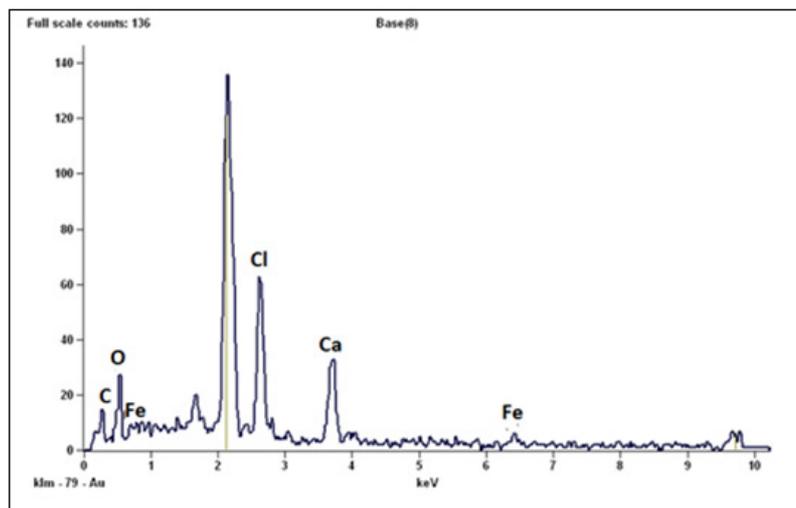


**Figura 13** - MEV da secção transversais das microsferas: a) Mag@QTS aumento de 95x, b) Mag@QTS aumento de 450x, c) Mag@ALG aumento de 90x e d) Mag@ALG aumento de 15000x.

A partir do mapeamento composicional das microsferas magnéticas de quitosana e de alginato por EDS (Figura 14 e 15) foi possível identificar os elementos químicos característicos da estrutura dos constituintes de cada microesfera.



**Figura 14** - Análise do EDS da microesfera de Mag@QTS.



**Figura 15** - Análise do EDS da microesfera de Mag@ALG.

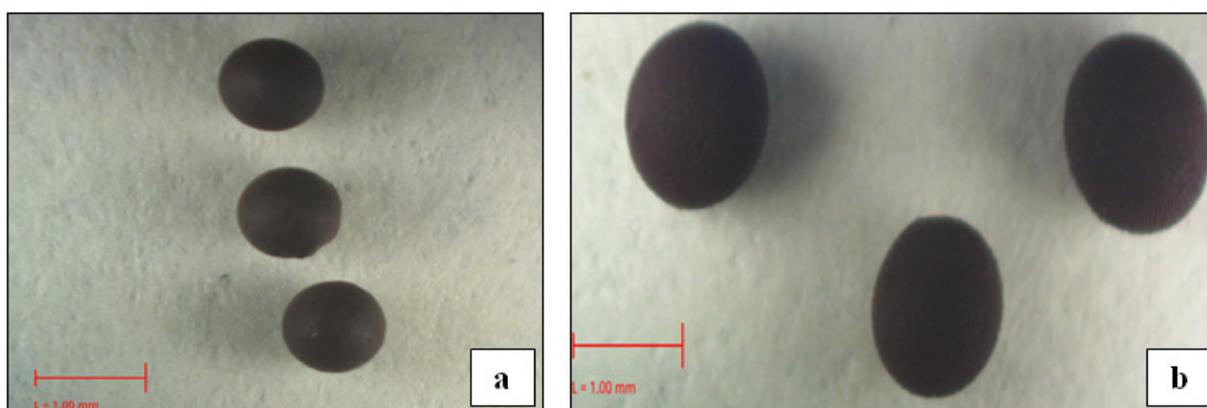
Na Tabela 2, onde estão apresentados os valores em massa de todos os elementos observados em cada microesfera observou-se ainda a presença dos elementos N, Na, Cl e Ca provenientes dos agentes de reticulação utilizados na elaboração das microesfera de Mag@QTS e de Mag@ALG, respectivamente.

**Tabela 2** - Análise elemental das microesfera de Mag@QTS e Mag@ALG.

| Mag@QTS  |                          | Mag@ALG  |                          |
|----------|--------------------------|----------|--------------------------|
| Elemento | Porcentagem em massa (%) | Elemento | Porcentagem em massa (%) |
| Fe       | 38,2                     | Fe       | 10,5                     |
| O        | 29,3                     | O        | 31,8                     |
| C        | 15,8                     | C        | 13,6                     |
| N        | 9,3                      | Cl       | 23,9                     |
| Na       | 7,2                      | Ca       | 20,2                     |

### 5.2.2. Microscopia óptica

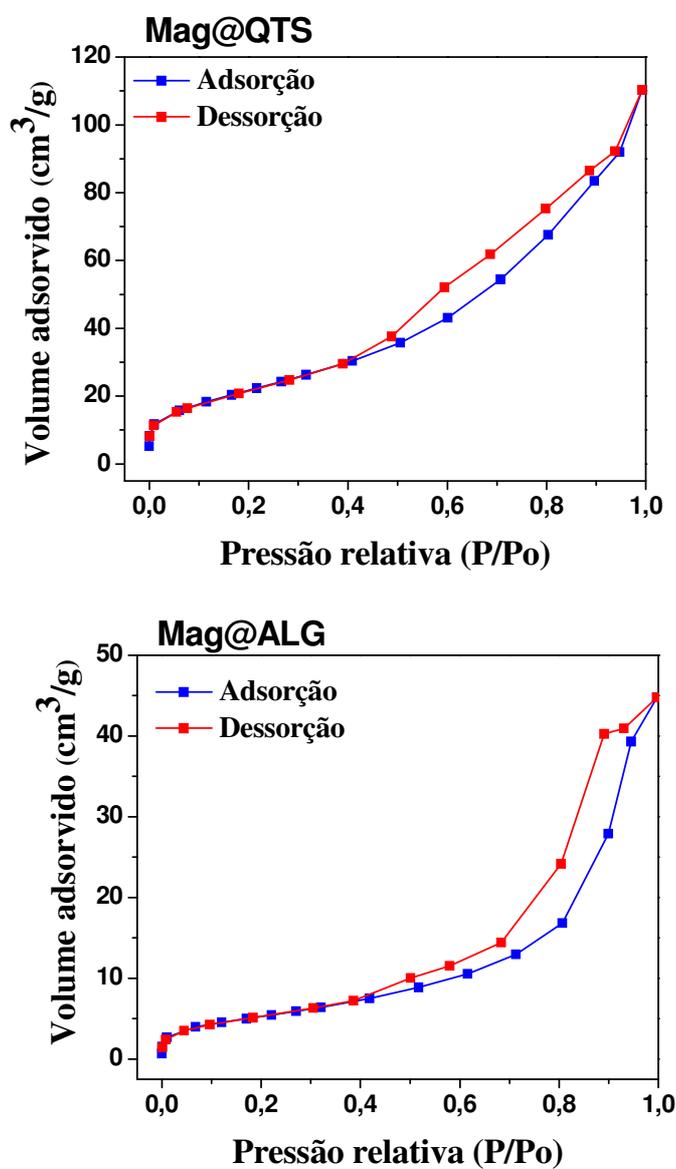
As Figuras 16 (a) e (b) apresentam as imagens obtidas ao microscópio óptico para as microesferas magnéticas de quitosana e de alginato produzidas pelo método de gelatinização iônica. Como se pode observar, as microesferas apresentaram elevada esfericidade e diâmetro de 941  $\mu\text{m}$  para as microesferas de Mag@QTS e de 1728  $\mu\text{m}$  para as microesferas de Mag@ALG, corroborando os dados obtidos por MEV. Observou-se ainda uma coloração escura em ambas as microesferas, indicando que as nanopartículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  encontram-se uniformemente distribuídas na superfície das microesferas.



**Figura 16** - Imagens obtidas por microscopia óptica das microesferas aumento de 1,5x (a) Mag@QTS e (b) Mag@ALG.

### 5.2.3. Análise porosimétrica e da área superficial por Brunauer–Emmett–Teller (BET)

Na Figura 17, encontra-se o perfil das isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  obtidas por BET para as microesferas magnéticas de quitosana e de alginato. De acordo com a classificação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) as isotermas obtidas para todas as microesferas são do tipo IV, uma vez que apresentam um laço de histerese que aparecem quando as curvas de adsorção e dessorção não coincidem.<sup>127</sup> A histerese ocorre em diferentes valores de pressão relativa e sua forma é determinada principalmente pela geometria dos poros. Desta forma, as isotermas obtidas para as microesferas possuem uma histerese do tipo H3, comum em materiais mesoporosos, que apresentam distribuição de tamanhos de poros e forma não muito bem definida.



**Figura 17 - Isothermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> obtidas por BET para as microesferas Mag@QTS e Mag@ALG.**

Com base nas isothermas de adsorção/dessorção foi possível obter a área superficial, o volume médio dos poros e o diâmetro médio dos poros para as microesferas, conforme resultados listados na Tabela 3.

**Tabela 3-** Valores de área superficial, volume e tamanho de poros para Mag@QTS e Mag@ALG.

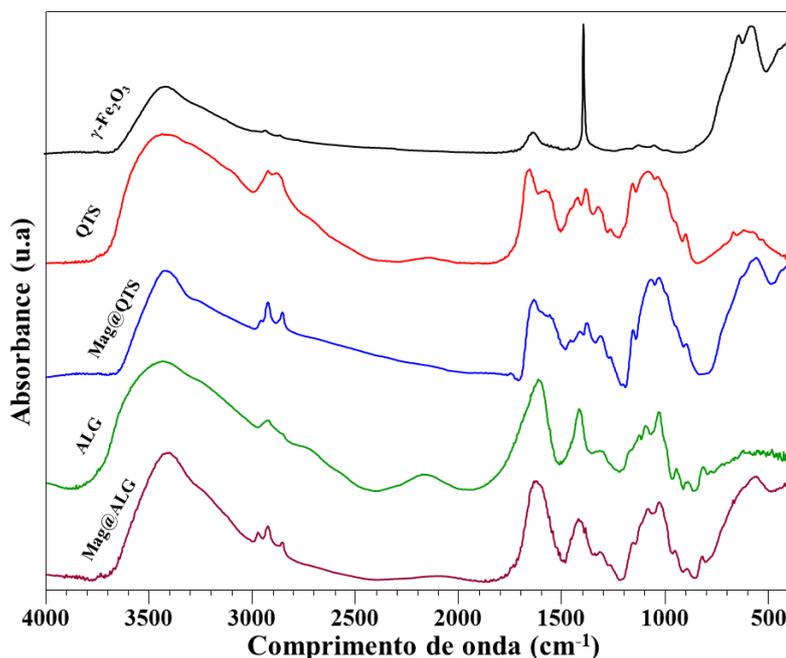
| Microesferas | Área superficial, m <sup>2</sup> /g | Volume de poro, cm <sup>3</sup> /g | Diâmetro do poro, nm. |
|--------------|-------------------------------------|------------------------------------|-----------------------|
| Mag@QTS      | 1,67                                | 0,002                              | 2,34                  |
| Mag@ALG      | 0,72                                | 0,001                              | 3,36                  |

A partir dos resultados obtidos observou-se que a microesfera de Mag@QTS apresentou um valor de área superficial de 1,67 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, enquanto que a microesfera de Mag@ALG apresentou um valor de 0,72 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Os resultados mostram ainda que área superficial mantém uma relação de proporcionalidade direta com volume médio dos poros e inversa com diâmetro médio de poros e o diâmetro das microesferas obtido nas imagens de MEV, estando de acordo, com a teoria formulada por Lowell e Shields<sup>128</sup>.

Ao comparar os resultados de diâmetro médio de poros obtidos para as microesferas com a faixa de classificação de mesoporosidade estabelecida pela IUPAC, pode-se afirmar que as microesferas produzidas neste estudo são mesoporosas, uma vez que os valores de diâmetro médio de poros obtidos estão na faixa de 2 a 50 nm.<sup>127</sup> Este dado corrobora com o tipo de isoterma obtida para as microesferas e confirma a elevada capacidade destas no processo de adsorção.

#### 5.2.4. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 18 apresenta os espectros de FTIR obtido para as microesferas desenvolvidas neste estudo e para os seus respectivos constituintes, a partir dos quais foi possível identificar os grupos funcionais e as interações presentes nas microesferas de Mag@QTS e de Mag@ALG.



**Figura 18-** Espectros de FTIR para  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, quitosana, Mag@QTS, alginato e Mag@ALG.

O espectro das NPMs de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresenta uma banda característica em 582 cm<sup>-1</sup> correspondente à vibração do estiramento de  $\nu$ (Fe-O) e outra banda em 1380 cm<sup>-1</sup> referente à vibração do estiramento de  $\nu$ (O-N-O) do nitrato utilizado durante o processo de síntese. Por ultimo, se observou as bandas em 1635 cm<sup>-1</sup> e 3411 cm<sup>-1</sup> atribuídas à vibração da ligação -OH presente na superfície das NPMs e às moléculas de água adsorvida na superfície das NPMs, respectivamente.<sup>124,125</sup>

No espectro de FTIR da quitosana observou-se as bandas em 3435 cm<sup>-1</sup> atribuída ao estiramento do grupo -OH da hidroxila, enquanto a banda em 2920 cm<sup>-1</sup> corresponde ao estiramento da ligação C-H do grupo -CH<sub>2</sub>. Há também a presença das bandas em 1654 cm<sup>-1</sup>, 1575 cm<sup>-1</sup>, 1419 cm<sup>-1</sup>, 1382 cm<sup>-1</sup> e em 1321 cm<sup>-1</sup> correspondentes, respectivamente, aos modos vibracional do grupo C=O da amida primária, o estiramento do grupo amina livre, a ligação CH<sub>2</sub> e à ligação -C-N. Observa-se ainda as bandas referente ao estiramento da ligação C-O-C da glicose  $\beta$  1-4 em 1153 cm<sup>-1</sup> e à vibração da deformação angular do grupo amina em 1072 e 1029 cm<sup>-1</sup>.<sup>129</sup>

As principais bandas observadas no espectro de FTIR obtido para o alginato foram em: 3446 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento da ligação -OH da hidroxila, em 1616 cm<sup>-1</sup> e em 1417 cm<sup>-1</sup> atribuídas aos modos vibracionais assimétrico e simétrico do grupo -COOH, respectivamente, em

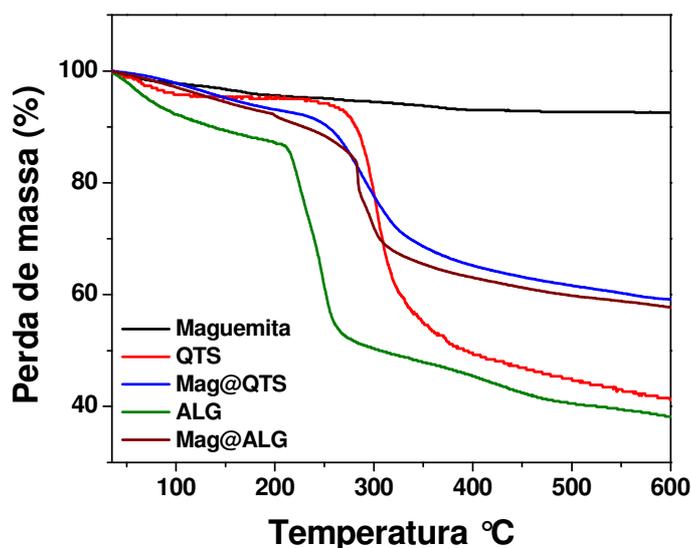
1307  $\text{cm}^{-1}$  correspondente à deformação axial da ligação  $\text{-C-O}$  dos grupos carboxílicos, em 1095  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento assimétrico  $\text{C-OH}$  do álcool cíclico e em 1029  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento assimétrico  $\text{C-O-C}$ .<sup>129</sup>

Os deslocamentos nas bandas de absorção dos grupos funcionais dos polímeros e das NPMs observados aos espectros de FTIR obtidos para as microesferas de Mag@QTS e de Mag@ALG confirmam as interações ocorridas entre as NPMs e a matriz polimérica.<sup>129,130</sup>

### 5.2.5. Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada com o intuito de avaliar a estabilidade térmica, temperatura de decomposição e para estimar a perda de massa relativa ao material orgânico presente nas microesferas de Mag@QTS e de Mag@ALG, A Figura 19 apresenta as curvas de TGA obtidas para todas as amostras analisadas.

A curva de TGA obtida para a maguemita apresentou apenas um estágio de perda de massa, que pode ser atribuído à perda de moléculas de água adsorvida e/ou estrutural presentes nas nanopartículas.<sup>131</sup>



**Figura 19** - Análise termogravimétrica para as microesferas de Mag@QTS e de Mag@ALG e seus respectivos constituintes.

Nas curvas de TGA obtidas para a quitosana foi possível observa dois estágios de perda de massa. O primeiro estágio ocorreu até aproximadamente 217°C e está relacionado à perda de moléculas de água, que possivelmente estariam associadas aos grupos amina e hidroxila do polímero por meio de ligações de hidrogênio. O segundo estágio de perda de massa ocorreu na faixa de temperatura entre 217-600°C e está relacionado à degradação térmica do polímero.<sup>130</sup>

Para o alginato observou-se três estágios de perda de massa. O primeiro estágio em 35-177°C corresponde à perda de moléculas de água. O segundo estágio pode ser atribuído à degradação do alginato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) durante a variação de temperatura de 177-320°C. Já o terceiro estágio ocorreu em temperatura > 320°C, resultando na decomposição do carbonato de sódio em óxido de sódio (Na<sub>2</sub>O).<sup>132</sup>

As curvas de TGA obtidas para as microesfera de Mag@QTS e de Mag@ALG apresentaram dois estágios de perda de massa, sendo o primeiro atribuído à evaporação da água no intervalo de temperatura de 30 à 200 °C e o segundo relacionado à degradação do polímero em temperatura superior à 200°C.

A partir do percentual de massa residual (Tabela 4) pode-se inferir que tanto as microesferas elaboradas com quitosana quanto as elaboradas com alginato possuem maior estabilidade térmica quando comparadas aos seus constituintes isolados. Isto pode ser explicado devido às interações eletrostáticas que ocorrem entre os polímeros e a maguemita, onde é necessária uma temperatura mais elevada para a quebra destas ligações.

**Tabela 4** - Dados termogravimétricos obtidos a partir da TGA para as microesferas de Mag@QTS e de Mag@ALG e seus respectivos constituintes.

| Amostra          | Estágio 1                   |                             | Estágio 2                   |                             | Estágio 3                   |                             | Massa residual (%) <sup>c</sup> |
|------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
|                  | T <sub>1</sub> <sup>a</sup> | P <sub>1</sub> <sup>b</sup> | T <sub>2</sub> <sup>a</sup> | P <sub>2</sub> <sup>b</sup> | T <sub>3</sub> <sup>a</sup> | P <sub>3</sub> <sup>b</sup> |                                 |
| <b>Maguemita</b> | 35-600                      | 7,46                        | -                           | -                           | -                           | -                           | 92,54                           |
| <b>Quitosana</b> | 35-217                      | 4,96                        | 217-600                     | 53,26                       | -                           | -                           | 41,78                           |
| <b>Alginato</b>  | 35-177                      | 11,76                       | 177-320                     | 38,13                       | 320-600                     | 10,97                       | 39,14                           |
| <b>Mag@QTS</b>   | 35-200                      | 6,89                        | 200-600                     | 33,98                       | -                           | -                           | 59,13                           |
| <b>Mag@ALG</b>   | 35-200                      | 8,00                        | 200-600                     | 34,36                       |                             |                             | 57,64                           |

<sup>a</sup> Intervalo de temperatura de máxima de velocidade de degradação, °C.

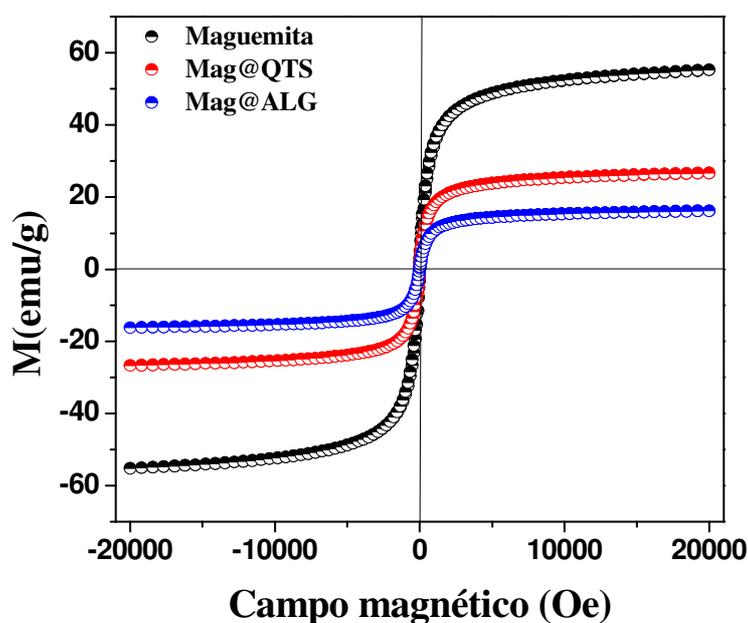
<sup>b</sup> Porcentagem de perda de massa em cada estágio de degradação.

<sup>c</sup> Massa residual a 600°C.

Por outro lado, ao analisar cada microesfera individualmente pode-se observar que estas apresentam diferenças entre si em relação à estabilidade térmica. As microesferas de Mag@QTS apresentaram menor perda de massa de polímero quando comparadas às microesferas de Mag@ALG. Isto indica, provavelmente, que no processo de elaboração das microesferas ocorreu uma maior interação eletrostática entre os grupos  $\text{-COO}^-$  do alginato e os grupos  $\text{Fe-OH}_2^+$  da maguemita do que entre os grupos  $\text{NH}_3^+$  da quitosana e os grupos  $\text{Fe-OH}_2^+$  da maguemita, resultando, desta forma, em microesfera de Mag@ALG com diâmetro menor, conforme observado por MEV.

### 5.2.6. Magnetometria de Amostra Vibrante (MAV)

As medidas de magnetização foram realizadas com a finalidade de estudar o comportamento magnético das NPMs e das microesferas desenvolvidas neste estudo. A Figura 20 apresenta a variação da magnetização ( $M$ ) à temperatura ambiente, em função do campo magnético aplicado ( $H$ ) para a amostra de maguemita e para as microesferas de Mag@QTS e de Mag@ALG. Como pode ser observado todas as amostras apresentam um comportamento superparamagnético, pois não se observa magnetização remanente e nem campo coercitivo.<sup>133</sup>



**Figura 20** - Curvas de magnetização para a maguemita e para as microesferas de Mag@QTS e Mag@ALG.

Na curva de magnetização obtida para a  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> observou-se que o valor da magnetização de saturação foi de 55,4 emu/g. Este valor é inferior ao valor da maguemita bulk (73.5 emu/g), o que pode estar relacionado aos efeitos de superfície e de tamanhos finitos que afetam as propriedades magnéticas das nanopartículas.<sup>133</sup>

Para as microesferas de Mag@QTS e de Mag@ALG observou-se valores de magnetização de saturação iguais a 26,9 emu/g e 16,2 emu/g, respectivamente. Esta redução significativa nos valores de magnetização de saturação observada para as microesferas pode ser atribuída à presença do material diamagnético (polímeros).<sup>134</sup>

Na Tabela 5 podem-se observar as porcentagens de massa da  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estimadas a partir de medições por ICP-OES para a maguemita e para as microesferas.

**Tabela 5** - Porcentagem de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtida por ICP-OES.

| Amostra   | Fe % (m/m) |
|-----------|------------|
| Maguemita | 41,09      |
| Mag@QTS   | 20,56      |
| Mag@ALG   | 11,89      |

Estes resultados mostram que a quantidade de ferro incorporado na microesfera de Mag@ALG foi significativamente menor do que nas microesferas de Mag@QTS, corroborando, desta forma, os resultados obtidos por magnetização e por EDS. Além disto, concordam com a hipótese de que quanto maior a incorporação de ferro maior será o valor de magnetização de saturação.<sup>135</sup>

### 5.2.7 Determinação do Grau de Intumescimento (GI%)

A capacidade de intumescimento é uma característica essencial para que o material possa ser utilizado como adsorvente.<sup>136</sup> Sabendo-se disto, o grau de intumescimento das microesferas desenvolvidas neste estudo foi avaliado em soluções 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de HCl/NaCl (pH 2,0); 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COONa (pH 3,0 – 5,0); 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (pH 6,0 – 8,0) e 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de NH<sub>4</sub>OH/NH<sub>4</sub>Cl (pH 9,0 – 12,0).

No processo de intumescimento, os polímeros absorvem líquido do meio, sofrendo uma transição do estado vítreo, seco, para o estado gelatinoso, que ocorre via interação com o solvente.<sup>137</sup> Desta forma, pôde-se observar nos dados apresentados na Tabela 6, que o grau de

intumescimento das microesferas foi maior em pH 3,0, onde o tempo necessário para alcançar o grau de intumescimento de  $86,8 \pm 0,01$  % e de  $82,3 \pm 0,03$  % para as microesferas magnéticas de quitosana e de alginato, respectivamente, foi de 300 min, garantindo que neste pH as microesferas possuem elevada aplicabilidade no processo de adsorção.

**Tabela 6** - Grau de intumescimento para as microesferas de quitosana Mag@QTS e microesferas de alginato Mag@ALG.

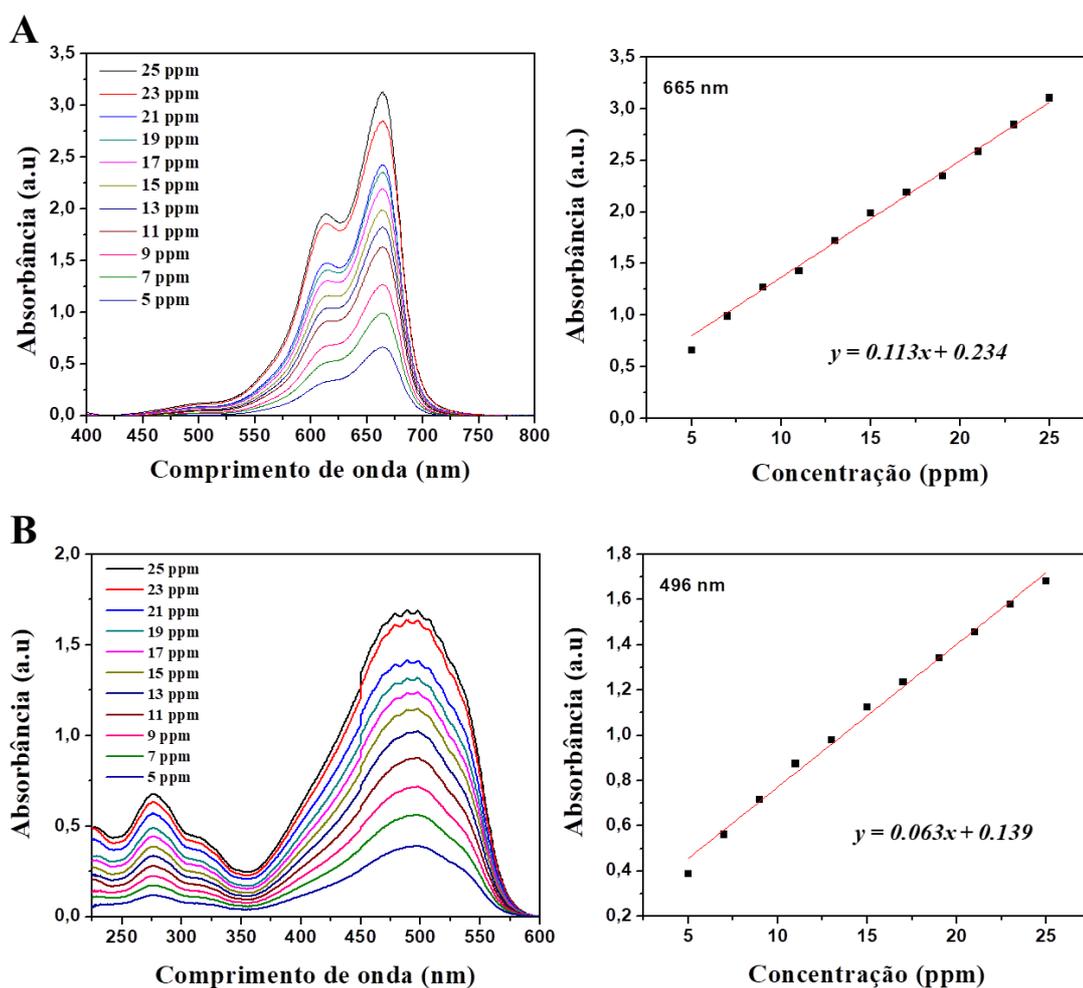
| pH   | Mag@QTS     |                 | Mag@ALG     |                 |
|------|-------------|-----------------|-------------|-----------------|
|      | Tempo (min) | GI (%)          | Tempo (min) | GI (%)          |
| 2,0  | 300         | $76,8 \pm 0,02$ | 300         | $72,1 \pm 0,01$ |
| 3,0  | 300         | $86,8 \pm 0,01$ | 300         | $82,3 \pm 0,03$ |
| 4,0  | 300         | $74,0 \pm 0,02$ | 300         | $76,5 \pm 0,02$ |
| 5,0  | 300         | $53,8 \pm 0,01$ | 10          | $32,1 \pm 0,01$ |
| 6,0  | 300         | $51,6 \pm 0,02$ | 6           | $17,1 \pm 0,01$ |
| 7,0  | 300         | $50,1 \pm 0,01$ | 8           | $21,5 \pm 0,02$ |
| 8,0  | 300         | $38,9 \pm 0,01$ | 10          | $36,2 \pm 0,03$ |
| 9,0  | 300         | $46,6 \pm 0,02$ | 300         | $56,8 \pm 0,02$ |
| 10,0 | 300         | $43,8 \pm 0,02$ | 300         | $65,3 \pm 0,01$ |
| 11,0 | 300         | $34,4 \pm 0,02$ | 300         | $52,4 \pm 0,03$ |
| 12,0 | 300         | $35,0 \pm 0,02$ | 300         | $68,1 \pm 0,02$ |

Vale ressaltar que, quando um material apresenta capacidade de intumescimento menor que 50% a sua aplicabilidade como adsorvente é limitada.<sup>138</sup> Assim, verifica-se que em pHs alcalinos as microesferas de Mag@QTS não são viáveis no processo de adsorção. Esta mesma observação foi realizada para as microesferas de Mag@ALG, porém nos pHs 5,0; 6,0; 7,0 e 8,0, onde se observa que o GI foi inferior a 50 %.

### 5.3. Ensaio de adsorção

#### 5.3.1. Curvas de calibração para os corantes

Para a avaliação do percentual de remoção dos corantes foi necessário conhecer o valor da concentração destes ao término de cada ensaio de adsorção. Esta concentração é obtida através de uma curva de calibração. A Figura 21 apresenta as curvas de calibração obtidas para os corantes azul de metileno e alaranjado de metila no intervalo de concentração de 5 à 25 ppm em pH 3,0.



**Figura 21-** Curva de calibração nas concentrações de 5 à 25 ppm obtidas para: (A) Azul de metileno e (B) Alaranjado de metila em pH 3,0.

Pode-se observar na Figura 21A que o azul de metileno exibe uma banda de adsorção com comprimento de onda máximo em torno de 665 nm correspondente à forma monomérica do corante. À medida que aumenta a concentração do azul de metileno em solução surge uma nova banda em torno de 612 nm atribuída a uma transição vibracional característica do corante.<sup>139</sup>

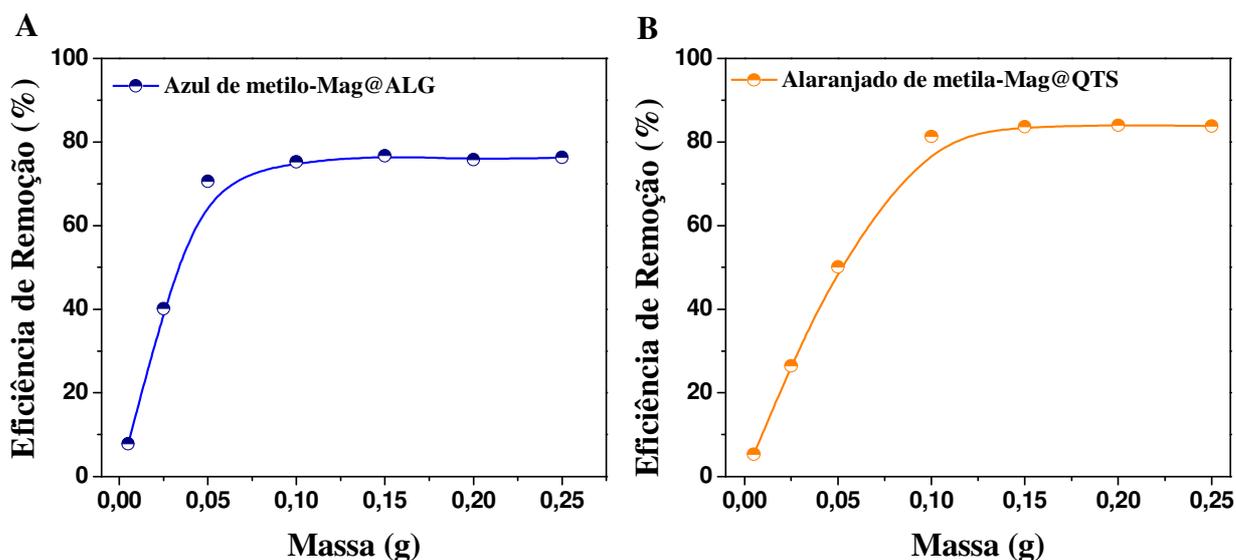
O alaranjado de metila exibiu duas bandas de adsorção (Figura 21B), uma na faixa de 200-300 nm característica do grupo fenila e a outra no intervalo de 400-500 nm referente ao grupo azo.<sup>140</sup>

Observou-se ainda na Figura 21 que as curvas de calibração dos dois corantes apresentaram boa linearidade com coeficiente de correlação ( $R^2$ ) de 0.9911 para o azul de metileno e de 0.9972 para o alaranjado de metila.

As curvas de calibração obtidas para os corantes nos demais pHs apresentaram comportamento similar ao observado para o pH 3,0, aqui demonstrado na Figura 21.

### **5.3.2. Efeito da massa do adsorvente**

A fim de obter a melhor quantidade de adsorvente nos ensaios de adsorção foram realizados experimentos variando-se a massa de adsorvente de 0,05 à 0,25 g, mantendo constante a concentração inicial dos corantes (50 ppm) e tempo de equilíbrio de 5h. Os resultados da influência de massa de Mag@ALG e de Mag@QTS na remoção de azul de metileno e de alaranjado de metila, respectivamente, estão apresentados na Figura 22.



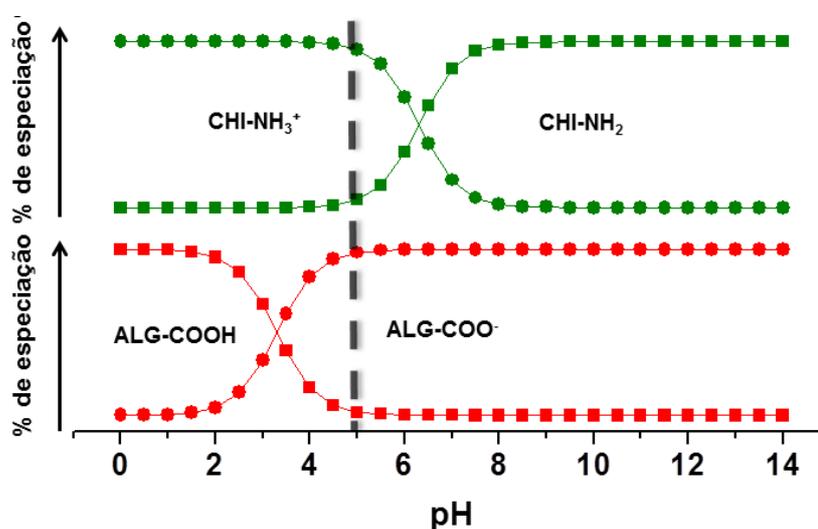
**Figura 22-** Influência da quantidade de adsorvente na adsorção de corante.

Como pode ser observado, ocorreu um aumento na eficiência de remoção dos dois corantes à medida que a quantidade de adsorvente aumenta. Este aumento ocorre, provavelmente, devido ao aumento da área superficial do adsorvente, com elevada quantidade de sítios ativos disponíveis para adsorção.<sup>141</sup>

Entretanto, observou-se que a massa ideal para realizar os ensaios de adsorção é de 0,10 g. Esta massa foi definida considerando que: a maior capacidade de adsorção das microesferas Mag@ALG ocorreu quando a massa foi de 0,10 g e das microesferas Mag@QTS foi de 0,15 g. Desta forma, considerou-se uma massa comum para os dois sistemas microparticulados, já que o aumento na quantidade de microesfera de Mag@ALG não demonstra um ganho significativo na remoção do corante em termos de percentual.

### 5.3.3. Efeito do pH

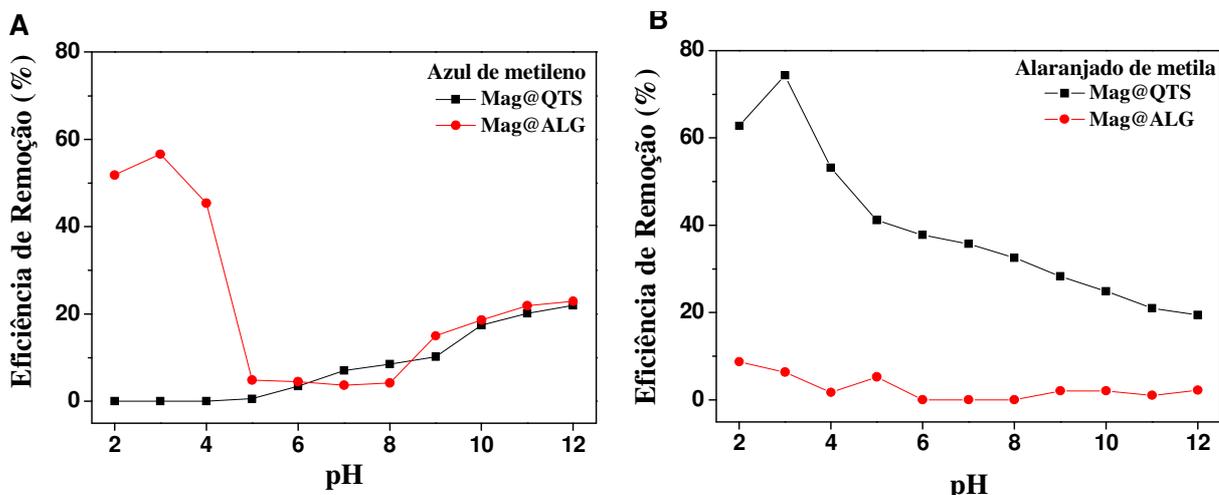
O pH da solução de corante desempenha um importante papel no processo de adsorção, já que as alterações no pH pode modificar a carga superficial das microesferas (dissociação dos grupos funcionais e dos sítios ativos do adsorvente), assim como o grau de ionização do corante. A Figura 23 mostra o diagrama de especiação dos sítios superficiais dos polímeros QTS e ALG em função da variação do pH.



**Figura 23** - Diagrama de especificação dos sítios superficiais de QTS (verde) e ALG (vermelho) em função do pH.<sup>142</sup>

A partir do diagrama de especificação obtido para os polímeros, observou-se que em pH inferiores ao valor do pKa da quitosana (6,3), ocorre a ionização efetiva de grupos aminas (QTS-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>). Para o alginato, observou-se que a ionização dos sítios (ALG-COO<sup>-</sup>) aumenta de acordo com pH > pKa (pKa = 3,3).

Na Figura 24 está apresentada a eficiência de remoção de corante em função do pH da solução.



**Figura 24** - Influência do pH na remoção do corante (A) azul de metileno e (B) alaranjado de metila.

No caso das microesferas de Mag@QTS em azul de metileno, os resultados mostram que em  $\text{pH} < 6,0$  a remoção do corante é zero e a partir do  $\text{pH} > 6,0$  a eficiência é baixa ou praticamente não ocorre adsorção do corante. O ligeiro aumento da adsorção em  $\text{pH}$  maiores que 6,0 ocorre devido a redução dos grupos  $-\text{NH}_3^+$  presentes na superfície da microesfera Mag@QTS, aumentando, desta forma, a interação entre este e os grupos de caráter catiônico do azul de metileno. Um comportamento diferente foi observado para o alaranjado de metila; onde houve uma remoção do corante em  $\text{pH} 3,0$ , indicando a interação com o adsorvente e pode-se concluir que a adsorção é atribuída, principalmente, as interações eletrostáticas entre os grupos  $-\text{SO}_3^-$  do alaranjado de metila e os grupos amina presentes na superfície das microesferas Mag@QTS. Além disso, observou-se uma redução na eficiência de remoção em  $\text{pH}$  mais altos, devido a uma redução dos grupos  $-\text{NH}_3^+$  na superfície da microesfera.

Para as microesferas Mag@ALG em alaranjado de metila, observou-se uma baixa capacidade de remoção do corante em todo o intervalo de  $\text{pH}$ . Este comportamento pode ser justificado devido ao corante possuir um caráter aniônico, assim como a superfície da microesfera Mag@ALG. De acordo com a análise do diagrama de especiação do alginato a superfície da microesfera é carregada negativamente em  $\text{pH}$ s acima do valor do  $\text{pK}_a$  do alginato (3,3), o que resulta na diminuição da afinidade pelas moléculas do corante, que também são carregadas negativamente. Em contrapartida, pôde-se verificar que a adsorção aumentou quando as microesferas Mag@ALG estão em contato com o corante azul de metileno, sendo que a

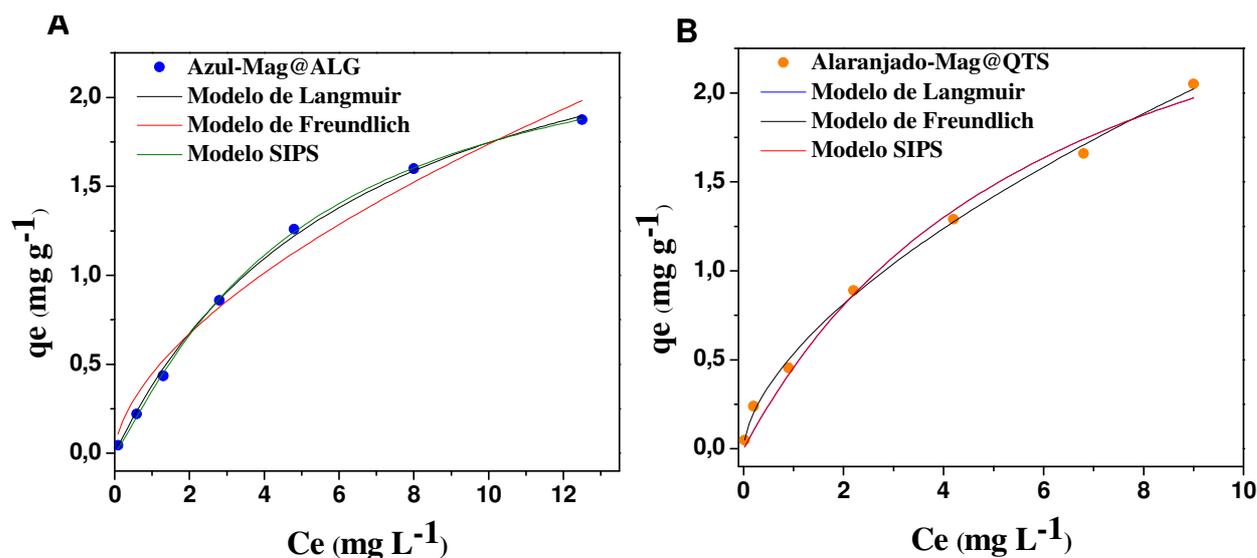
máxima remoção ocorre em pH 3,0. Este comportamento relaciona-se com a superfície da microesfera que possui uma carga negativa que favoreceu a adsorção do corante catiônico.

A partir de estes resultados obtido, verificou-se que o pH 3,0 é o mais favorável para ambas as microesferas, o qual justifica a interação entre o adsorvato e adsorvente em razão do caráter (catiônico ou aniônico) dos corantes com a superfície dos adsorventes.

#### 5.3.4. Efeito da concentração inicial de corante

Outro parâmetro estudado foi o efeito da concentração inicial dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila no processo de adsorção por meio de microesferas de Mag@ALG e de Mag@QTS, respectivamente. Este parâmetro foi utilizado para determinar a relação de equilíbrio entre a concentração do corante em solução e o corante adsorvido nas microesferas.

As isotermas de adsorção foram obtidas variando a concentração inicial do corante na solução. Como resultado obteve-se a concentração de equilíbrio ( $C_e$ ) correspondente a cada concentração inicial ( $C_i$ ), assim como os valores da capacidade de adsorção no equilíbrio  $q_e$ . A Figura 25 mostra as isotermas para os sistemas azul de metileno-Mag@ALG e alaranjado de metila-Mag@QTS e os ajustes não lineares.



**Figura 25** - Isotherma de adsorção e os ajustes não lineares obtidas para: (A) Azul-Mag@ALG e (B) Alaranjado-Mag@QTS.

Em ambos os sistemas observou-se que a capacidade de adsorção aumenta com o aumento da concentração inicial do corante em solução, não havendo um ponto de saturação durante o período de 5 h, uma vez que a saturação das microesferas com os íons dos corantes adsorvidos não foi atingida. Além disto, foi observado que a remoção dos corantes é dependente de sua concentração. Isto é, o aumento na concentração inicial de corante aumentou a quantidade de corante adsorvido, em função de um maior gradiente de concentração no meio, favorecendo a difusão no processo de transferência de massa.

Os dados obtidos experimentalmente foram ajustados de acordo com os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich (SIPS) e estão listados na Tabela 7.

**Tabela 7-** Parâmetros dos modelos de equilíbrio obtidos para as microesferas Mag@ALG e Mag@QTS na remoção do azul de metileno e do alaranjado de metila, respectivamente.

| <b>Modelo</b>              | <b>Parâmetros</b> | <b>Mag@ALG</b> | <b>Mag@QTS</b> |
|----------------------------|-------------------|----------------|----------------|
| <b>Langmuir</b>            | $Q_{\max}$        | 2.89±0.10      | 3.35±0.43      |
|                            | K                 | 0.15±0.01      | 0.15±0.04      |
|                            | $R^2$             | 0.998          | 0.986          |
| <b>Freundlich</b>          | $K_f$             | 0.45±0.05      | 0.53±0.02      |
|                            | m                 | 0.58±0.06      | 0.61±0.02      |
|                            | $R^2$             | 0.976          | 0.997          |
| <b>Langmuir-Freundlich</b> | $Q_{\max}$        | 2.52±0.10      | 3.35±0.01      |
|                            | K                 | 0.16±0.01      | 0.16±0.02      |
|                            | n                 | 1.14±0.04      | 1.00±0.04      |
|                            | $R^2$             | 0.992          | 0.999          |

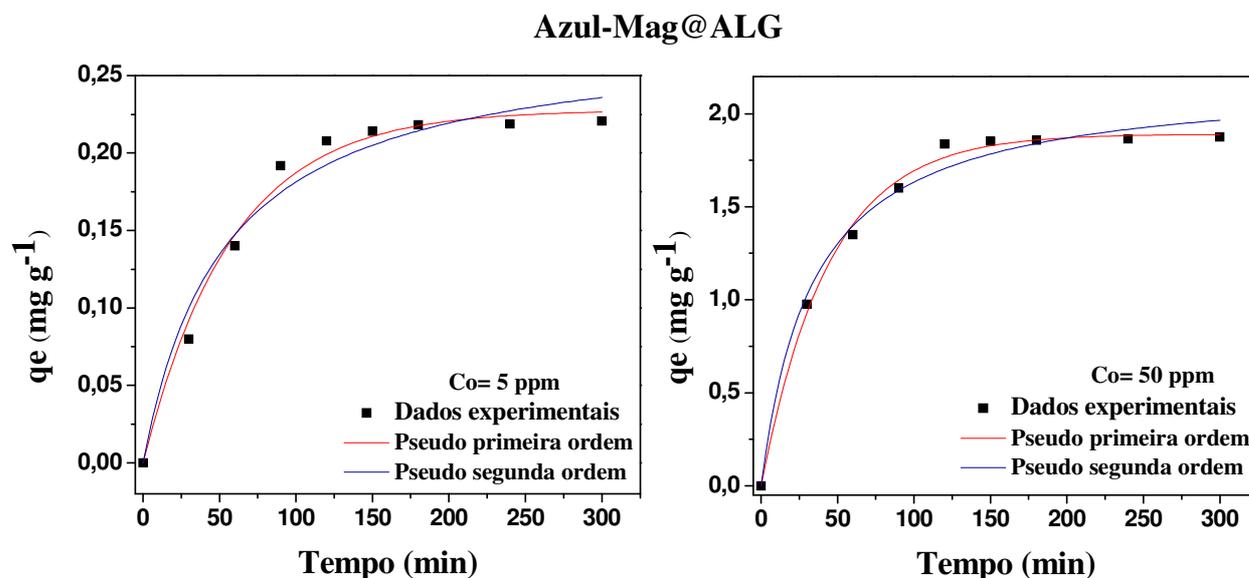
A partir dos resultados obtidos, observou-se que não há diferenças significativas entre os três modelos de isotermas utilizados para ambos os sistemas. Além disso, pôde-se observar que as adsorções são favoráveis, pois cumpre a condição do coeficiente de Freundlich ( $0 < m < 1$ ). Isto

indica que a adsorção ocorre primeiramente em locais heterogêneos de alta energia e, posteriormente em locais de menor energia.

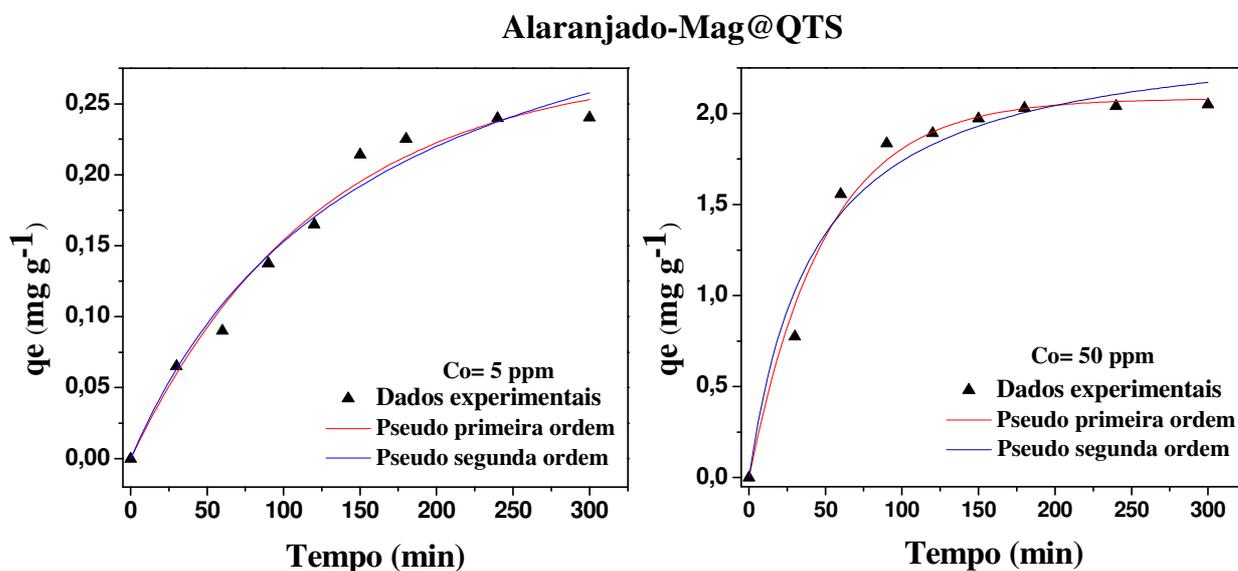
### 5.3.5. Cinética de adsorção

#### 5.3.5.1. Cinética de adsorção dos corantes individuais

O estudo cinético permitiu determinar a velocidade de adsorção dos corantes nas microesferas. As Figuras 26 e 27 mostram as curvas da cinética dos corantes azul de metileno em contato com as microesferas Mag@ALG e alaranjado de metila em contato com as microesferas Mag@QTS, respectivamente, em pH 3,0 e em diferentes concentrações iniciais dos corantes.



**Figura 26** - Cinética de adsorção do azul de metileno para as microesferas Mag@ALG.



**Figura 27-** Cinética de adsorção do alaranjado de metila para as microesferas Mag@QTS.

A partir das Figuras 26 e 27 observou-se que, em ambos os sistemas, a taxa inicial de adsorção é maior nas concentrações iniciais mais elevadas. Desta forma, pode-se afirmar que o aumento na concentração inicial provoca um aumento na quantidade adsorvida e na sua velocidade de adsorção.

De maneira similar, observou-se que a adsorção dos corantes é maior em tempos mais curtos (até 60 min) e posteriormente a velocidade de adsorção diminui. Este comportamento se deve ao fato de que em pouco tempo há um grande número de sítios vazios e com o aumento do tempo, estes sítios tendem a diminuir. Por outro lado, adsorver os corantes nesses locais vazios causa uma redução na taxa de adsorção devido às interações repulsivas entre as moléculas de corante adsorvido e as moléculas não adsorvidas.

A avaliação dos modelos cinéticos para os dados experimentais obtidos foi realizada com a finalidade de determinar qual dos modelos propostos descreve melhor a cinética de adsorção ocorrida. Os parâmetros dos modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem estão listados na Tabela 8.

**Tabela 8-** Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem obtidos para o azul de metileno em contato com as microesferas Mag@ALG.

| Concentração inicial (mg.L <sup>-1</sup> ) | Eficiência na remoção* (%) | Pseudoprimeira ordem |                |                | Pseudosegunda ordem |                |                |
|--|----------------------------|----------------------|----------------|----------------|---------------------|----------------|----------------|
|  |                            | q <sub>e</sub>       | k <sub>1</sub> | R <sup>2</sup> | q <sub>e</sub>      | k <sub>2</sub> | R <sup>2</sup> |
| 5  | 88.30                      | 0.23                 | 0.017          | 0.9785         | 0.28                | 0.067          | 0.9875         |
| 50   | 75.20                      | 1.89                 | 0.022          | 0.9853         | 2.18                | 0.013          | 0.9863         |

\*Porcentagem de remoção =  $((C_0 - C_e)/C_0) \cdot 100$  onde C<sub>0</sub> é a concentração inicial, C<sub>e</sub> é a concentração em equilíbrio no tempo de 300 min.

**Tabela 9 -** Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem obtidos para o alaranjado de metila em contato com as microesferas Mag@QTS.

| Concentração inicial (mg.L <sup>-1</sup> ) | Eficiência na remoção* (%) | Pseudoprimeira ordem |                |                | Pseudosegunda ordem |                |                |
|--|----------------------------|----------------------|----------------|----------------|---------------------|----------------|----------------|
|  |                            | q <sub>e</sub>       | k <sub>1</sub> | R <sup>2</sup> | q <sub>e</sub>      | k <sub>2</sub> | R <sup>2</sup> |
| 5  | 96.10                      | 0.27                 | 0.008          | 0.9792         | 0.39                | 0.016          | 0.9821         |
| 50   | 82.00                      | 2.08                 | 0.020          | 0.9765         | 2.47                | 0.009          | 0.9858         |

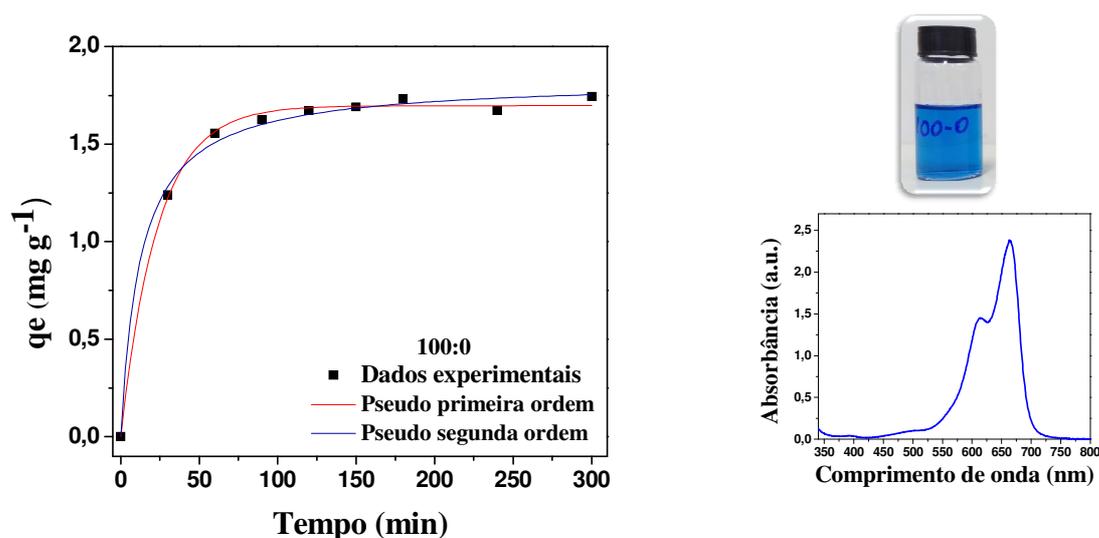
\*Porcentagem de remoção =  $((C_0 - C_e)/C_0) \cdot 100$  onde C<sub>0</sub> é a concentração inicial, C<sub>e</sub> é a concentração em equilíbrio no tempo de 300 min.

A partir dos valores do coeficiente de correlação (R<sup>2</sup>) foi possível determinar que o modelo cinético que melhor explicou o processo de adsorção foi o de pseudosegunda ordem. Logo, o mecanismo que controla a velocidade de adsorção é a reação de adsorção do corante na microesfera e não a transferência de massa, ou seja, ocorre uma interação eletrostática entre o adsorvente e o adsorvato.

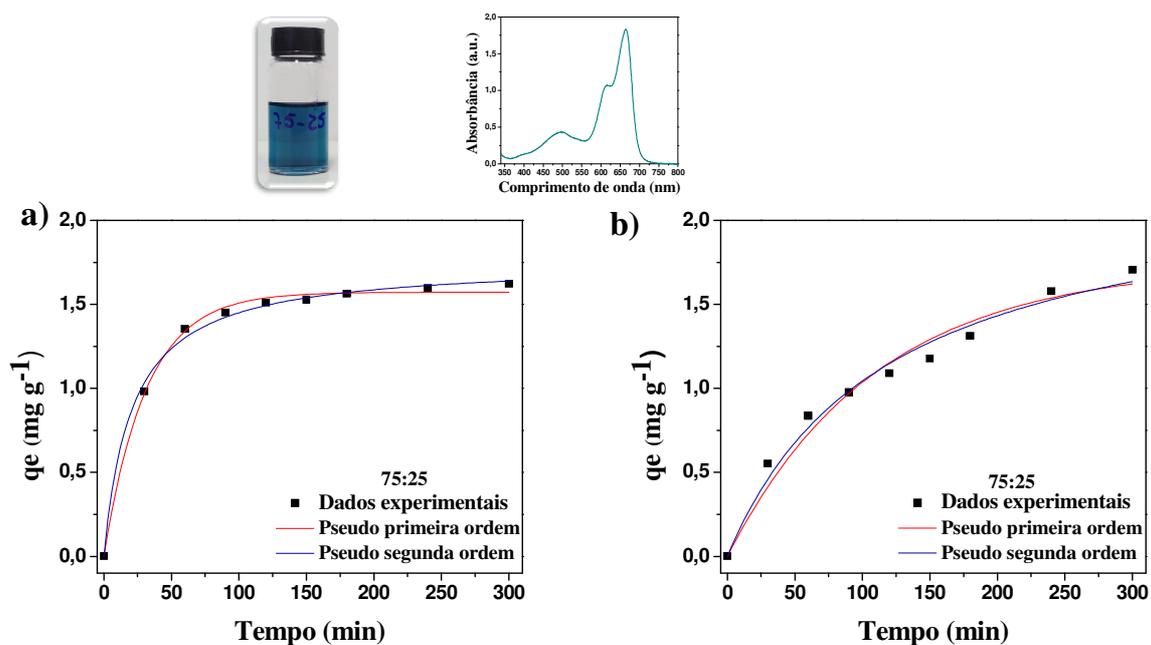
Resultados similares foram mencionados por Cheung et al.,<sup>143</sup>, que propõe que na adsorção ocorre uma interação química (atração eletrostática) entre íons de corante e os grupos não adsorventes.

### 5.3.5.2. Cinética de adsorção na mistura dos corantes

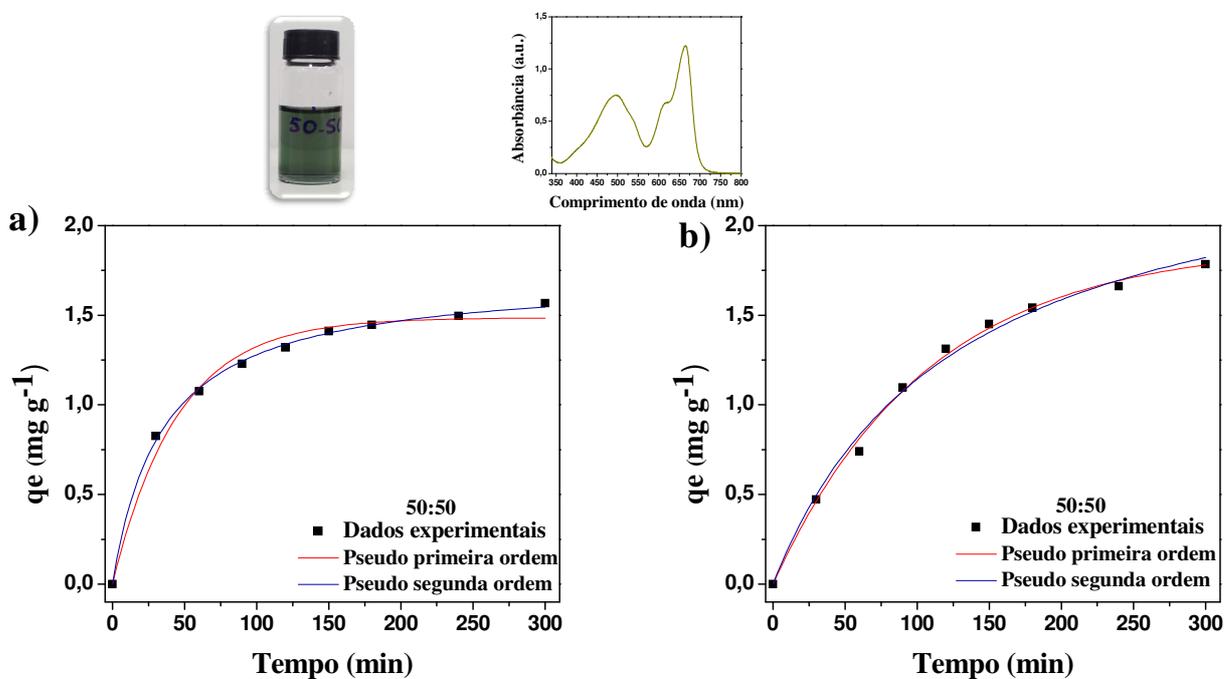
As Figuras de 28 a 32 apresentam a cinética de adsorção obtida a partir da mistura dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila em diferentes proporções volumétricas em contato com a mistura das microesferas Mag@ALG e Mag@QTS e os ajustes de dados com os modelos de pseudoprimeira e pseudo segunda ordem.



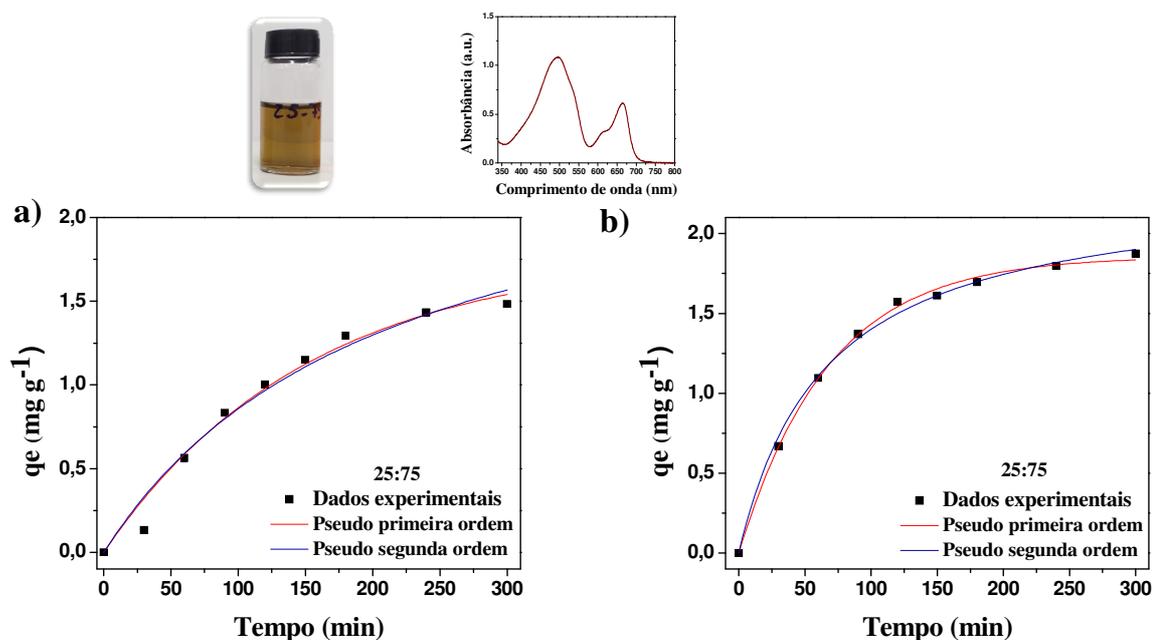
**Figura 28** - Cinética de adsorção das microesfera Mag@ALG e Mag@QTS na mistura de corantes (100:0, Azul de metileno:Alaranjado de metila).



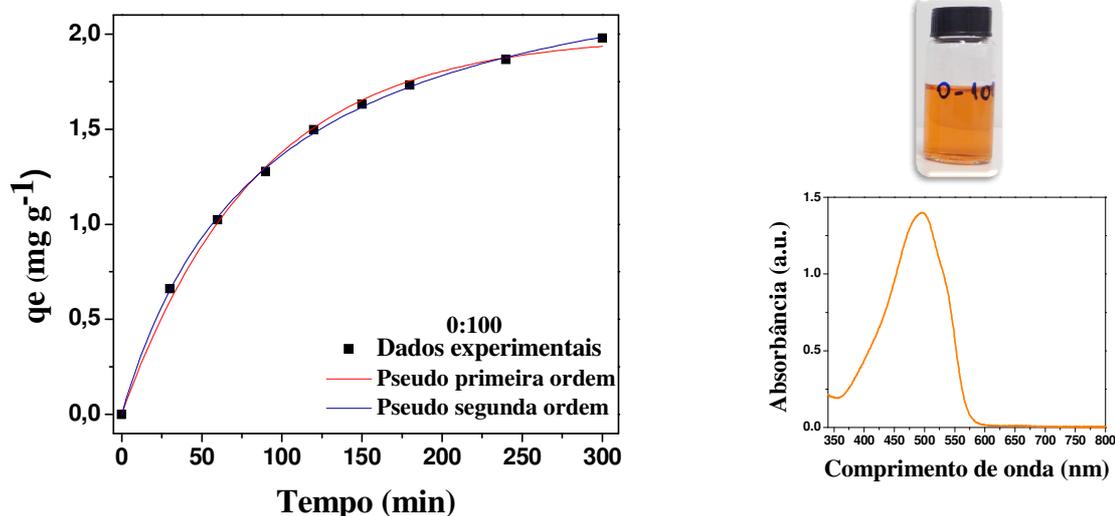
**Figura 29** - Cinética de adsorção das microesfera Mag@ALG e Mag@QTS na mistura de corantes (75:25, Azul de metileno:Alaranjado de metila).



**Figura 30** - Cinética de adsorção das microesferas Mag@ALG e Mag@QTS na mistura de corantes (50:50, Azul de metileno:Alaranjado de metila).



**Figura 31-** Cinética de adsorção das microesfera Mag@ALG e Mag@QTS na mistura corantes (25:75, Azul de metileno:Alaranjado de metila).



**Figura 32 -** Cinética de adsorção das microesferas Mag@ALG e Mag@QTS na mistura de corantes (0:100, Azul de metileno:Alaranjado de metila).

A cinética foi estudada a partir dos espectros UV-Vis (inseridos nas Figuras), já que variando-se a razão v/v dos corantes, é possível comparar as duas bandas de adsorção relacionadas ao azul de metileno (665 nm) e alaranjado de metila (496 nm). De maneira similar, observou-se que a compressão da banda de adsorção aumenta ou diminui à medida que a razão v/v varia. Na Tabela 10 estão apresentados os parâmetros cinéticos obtidos a partir das Figuras acima.

**Tabela 10 -** Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem obtidos para a mistura de corantes em contato com a mistura das microesferas.

| Corante                      | Eficiência na remoção* (%) | Pseudoprimeira ordem |       |        | Pseudosegunda ordem |       |        |
|------------------------------|----------------------------|----------------------|-------|--------|---------------------|-------|--------|
|                              |                            | $q_e$                | $k_1$ | $R^2$  | $q_e$               | $k_2$ | $R^2$  |
| Azul de metileno (100:0)     | 69.74                      | 1.69                 | 0.042 | 0.9952 | 1.82                | 0.042 | 0.9953 |
| Alaranjado de metila (100:0) | +                          | +                    | +     | +      | +                   | +     | +      |

|                                     |       |      |       |        |      |       |        |
|-------------------------------------|-------|------|-------|--------|------|-------|--------|
| <b>Azul de metileno (75:25)</b>     | 64.84 | 1.57 | 0.031 | 0.9967 | 1.75 | 0.027 | 0.9961 |
| <b>Alaranjado de metila (75:25)</b> | 68.14 | 1.73 | 0.009 | 0.9670 | 2.28 | 0.003 | 0.9804 |
| <b>Azul de metileno (50:50)</b>     | 62.72 | 1.48 | 0.022 | 0.9845 | 1.72 | 0.016 | 0.9986 |
| <b>Alaranjado de metila (50:50)</b> | 71.38 | 1.89 | 0.009 | 0.9966 | 2.59 | 0.003 | 0.9982 |
| <b>Azul de metileno (25:75)</b>     | 59.3  | 1.78 | 0.066 | 0.9785 | 2.27 | 0.002 | 0.9728 |
| <b>Alaranjado de metila (25:75)</b> | 74.92 | 1.85 | 0.014 | 0.9979 | 2.31 | 0.007 | 0.9957 |
| <b>Azul de metileno (0:100)</b>     | +     | +    | +     | +      | +    | +     | +      |
| <b>Alaranjado de metila (0:100)</b> | 79.14 | 1.99 | 0.011 | 0.9970 | 2.56 | 0.004 | 0.9998 |

\*Porcentagem de remoção =  $((Co-Ce)/Co)*100$  onde Co é a concentração inicial, Ce é a concentração em equilíbrio no tempo de 300 min.

+ não apresentou adsorção.

Estes resultados mostram que o percentual de remoção é influenciado pela mistura das microesferas, já que a eficiência de adsorção do azul de metileno em contato com a microesfera Mag@ALG foi de 75,20 % e de azul de metileno em contato com a mistura de microesfera foi de 69,74 %. De maneira similar, a eficiência do alaranjado de metila em contato com Mag@QTS foi estimada em 82 % e na mistura de microesferas de 79,14 %. Esta diferença na eficiência de remoção na presença da mistura das microesferas sugere uma competição entre as interações repulsivas e atrativas das microesferas e as moléculas dos corantes, o que leva a uma redução na eficiência do processo de adsorção. Além disso, a aumentar a razão v/v de corante (concentração) a percentagem de remoção é maior. Isto é consistente com resultados obtidos anteriormente, onde mostram que a capacidade de adsorção aumenta com o aumento da concentração inicial de corante no solução

Com base nos parâmetros cinéticos calculados pôde-se observar que a adsorção dos componentes individuais na mistura de corantes em contato com as microesferas apresenta uma cinética de pseudosegunda ordem e o comportamento de adsorção é causado pelas interações eletrostáticas atrativas.

## 6. CONCLUSÃO

As microesferas magnéticas de quitosana e de alginato foram preparadas com sucesso, conforme demonstrado pelos ensaios de caracterização. Além disso, a reticulação por meio da técnica de gelatinização iônica demonstrou ser eficiente, simples, rápida e de baixo custo, não necessitando de equipamentos sofisticados para preparação das mesmas.

Foram obtidas microesferas com um diâmetro médio de  $\sim 750 \mu\text{m}$  para Mag@QTS e de  $\sim 900 \mu\text{m}$  para Mag@ALG. E com uma estrutura externa rugosa, compacta e sem fissuras ou porosidade aparente, o que indica a formação de um filme contínuo na parede. Analisando-se a morfologia interna das microesferas foi possível observar a formação de uma estrutura rígida e a presença de poros tanto para Mag@QTS quanto para Mag@ALG, o que resulta em uma característica favorável à adsorção de poluentes. E a análise porosimétrica indicou a formação de microesferas do tipo mesoporosa, o que confirma a elevada capacidade destas no processo de adsorção.

Assim, os resultados preliminares obtidos nessa etapa do estudo foram positivos, indicando que o material produzido possui potencial para ser aplicado na remoção de corantes por meio do processo de adsorção. Além disso, a presença da maguemita aumentou a eficiência de remoção e proporcionou um método simples e rápido para a coleta do material adsorvente para posterior reuso, reduzindo, assim, a geração de resíduos.

Os parâmetros experimentais exerceram influência sobre o processo de adsorção, o qual apresentou maior eficiência com 0,10 g de adsorvente e o pH 3,0 foi o mais favorável para ambas as microesferas, o que justifica a interação entre o adsorvato e adsorvente em razão do caráter (catiônico ou aniônico) dos corantes com a superfície dos adsorventes. Avaliando-se o efeito da concentração inicial do corante observou-se que a remoção dos corantes é dependente de sua concentração.

Ajustando-se os dados obtidos de acordo com os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich (SIPS), observou-se que não há diferenças significativas entre os três modelos de isotermas utilizados para ambos os sistemas. Além disso, o processo de adsorção cumpre a condição do coeficiente de Freundlich ( $0 < m < 1$ ). Ou seja, a adsorção ocorre primeiramente em locais heterogêneos de alta energia e, posteriormente em locais de menor energia.

Os dados cinéticos obtidos experimentalmente indicaram que um aumento na concentração inicial do corante provocou um aumento na quantidade adsorvida e na sua velocidade de adsorção e que a quantidade máxima de corante removida pelas microesferas ocorreu por volta de 60 min, e que posteriormente a velocidade de adsorção diminuiu. Dois modelos cinéticos foram testados para ajustar os dados experimentais, sendo que o modelo cinético que melhor explicou o processo de adsorção foi o de pseudosegunda ordem, o que indica que o mecanismo que controla a velocidade de adsorção são as interações eletrostáticas que ocorrem entre adsorvente e o adsorvato.

Os dados cinéticos obtidos para mistura de corantes indicaram que o percentual de remoção é influenciado pela mistura das microesferas, já que ocorreu uma redução na eficiência de remoção na mistura de microesfera tanto para o azul de metileno quanto para o alaranjado de metila, e esta redução na eficiência de remoção na presença da mistura das microesferas sugere que ocorre uma competição entre as forças repulsivas e atrativas das microesferas e as moléculas dos corantes. Além disso, ao aumentar a razão v/v de corante (concentração) a percentagem de remoção é maior. O que corrobora com resultados obtidos anteriormente, os quais indicam que a capacidade de adsorção aumenta com o aumento da concentração inicial de corante na solução.

Os resultados preliminares obtidos nessa etapa do estudo foram positivos, indicando que as microesferas magnéticas têm potencial para a remoção de corantes em meio aquoso.

## **7. PERSPECTIVAS**

- Aperfeiçoar o processo de produção das microesferas magnéticas e avaliar o comportamento das mesmas, quando produzidas com outros agentes reticulantes;
- Avaliar o potencial das microesferas produzidas para a remoção de metais pesados;
- Avaliar a resistência mecânica das microesferas para posterior estudo de adsorção em coluna de leito fixo;
- Estudar o processo de dessorção das microesferas a fim de estudar a possibilidade de reciclagem do adsorvente.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Emami Z, Azizian S. Preparation of activated carbon from date sphate using microwave irradiation and investigation of its capability for removal of dye pollutant from aqueous media. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2014;108:176-84.
- [2] Fu, FL, Wang, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *J Environ Manage*, 92 (2011) 407-418.
- [3] Abou El-Reash YG. Magnetic chitosan modified with cysteine-glutaraldehyde as adsorbent for removal of heavy metals from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2016;4(4):3835-47.
- [4] Zhang L, Zeng Y, Cheng Z. Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review. *Journal of Molecular Liquids*. 2016;214:175-91.
- [5] Saber-Samandari S, Saber-Samandari S, Joneidi-Yekta H, Mohseni M. Adsorption of anionic and cationic dyes from aqueous solution using gelatin-based magnetic nanocomposite beads comprising carboxylic acid functionalized carbon nanotube. *Chemical Engineering Journal*. 2017;308:1133-44.
- [6] Shakoor S, Nasar A. Adsorptive treatment of hazardous methylene blue dye from artificially contaminated water using cucumis sativus peel waste as a low-cost adsorbent. *Groundwater for Sustainable Development*. 2017;5:152-9.
- [7] Khanday WA, Asif M, Hameed BH. Cross-linked beads of activated oil palm ash zeolite/chitosan composite as a bio-adsorbent for the removal of methylene blue and acid blue 29 dyes. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2017;95:895-902.
- [8] Khodabandehloo A, Rahbar-Kelishami A, Shayesteh H. Methylene blue removal using *Salix babylonica* (Weeping willow) leaves powder as a low-cost biosorbent in batch mode: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*. 2017;244:540-8.
- [9] Marrakchi F, Khanday WA, Asif M, Hameed BH. Cross-linked chitosan/sepiolite composite for the adsorption of methylene blue and reactive orange 16. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2016;93:1231-9.
- [10] Zhao D, Zhang W, Chen C, Wang X. Adsorption of Methyl Orange Dye Onto Multiwalled Carbon Nanotubes. *Procedia Environmental Sciences*. 2013;18:890-5.
- [11] Huang R, Liu Q, Huo J, Yang B. Adsorption of methyl orange onto protonated cross-linked chitosan. *Arabian Journal of Chemistry*. 2017;10(1):24-32.
- [12] Pajot HF, de Figueroa LIC, Fariña JI. Dye-decolorizing activity in isolated yeasts from the ecoregion of Las Yungas (Tucumán, Argentina). *Enzyme and Microbial Technology*. 2007;40(6):1503-11.

- [13] Cho D-W, Jeon B-H, Chon C-M, Schwartz FW, Jeong Y, Song H. Magnetic chitosan composite for adsorption of cationic and anionic dyes in aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015;28:60-6.
- [14] Fu, FL, Wang, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *J Environ Manage*, 92 (2011) 407-418.
- [15] Abou El-Reash YG. Magnetic chitosan modified with cysteine-glutaraldehyde as adsorbent for removal of heavy metals from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2016;4(4):3835-47.
- [16] Zhang L, Zeng Y, Cheng Z. Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review. *Journal of Molecular Liquids*. 2016;214:175-91.
- [17] Li X, Zhou H, Wu W, Wei S, Xu Y, Kuang Y. Studies of heavy metal ion adsorption on Chitosan/Sulfydryl-functionalized graphene oxide composites. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2015;448(Supplement C):389-97.
- [18] Azizian S, Haerifar M, Bashiri H. Adsorption of methyl violet onto granular activated carbon: Equilibrium, kinetics and modeling. *Chemical Engineering Journal*. 2009;146(1):36-41.
- [19] Subbaiah MV, Kim D-S. Adsorption of methyl orange from aqueous solution by aminated pumpkin seed powder: Kinetics, isotherms, and thermodynamic studies. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2016;128:109-17.
- [20] Mu B, Wang A. Adsorption of dyes onto palygorskite and its composites: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2016;4(1):1274-94.
- [21] Obeid L, Bée A, Talbot D, Jaafar SB, Dupuis V, Abramson S, et al. Chitosan/maghemite composite: A magorbent for the adsorption of methyl orange. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2013;410:52-8.
- [22] Yagub MT, Sen TK, Afroze S, Ang HM. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2014;209:172-84.
- [23] Karaer H, Kaya İ. Synthesis, characterization of magnetic chitosan/active charcoal composite and using at the adsorption of methylene blue and reactive blue4. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2016;232:26-38.
- [24] Long LV, Chen N, Feng C, Zhang J, Li M. Heavy metal ions removal from aqueous solution by xanthate-modified cross-linked magnetic chitosan/poly(vinyl alcohol) particles. *RSC Adv.*, 2017, 7, 27992–28000.
- [25] Rocher V, Siaugue J-M, Cabuil V, Bee A. Removal of organic dyes by magnetic alginate beads. *Water Research*. 2008;42(4):1290-8.

- [26] Bée A, Obeid L, Mbolantenaina R, Welschbillig M, Talbot D. Magnetic chitosan/clay beads: A magsorbent for the removal of cationic dye from water. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017;421:59-64.
- [27]Yagub MT, Sen TK, Afroze S, Ang HM. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2014;209:172-84.
- [28] Shindy HA. Problems and solutions in colors, dyes and pigments chemistry: A Review. *Chemistry International* 3(2) (2017) 97-105.
- [29] Salleh MAM, Mahmoud DK, Karim WAWA, Idris A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*. 2011;280(1):1-13.
- [30] Gupta VK, Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*. 2009;90(8):2313-42.
- [31] Anjum M, Miandad R, Waqas M, Gehany F, Barakat MA. Remediation of wastewater using various nano-materials. *Arabian Journal of Chemistry*. 2016.
- [32] Liu Y, Zeng G, Tang L, Cai Y, Pang Y, Zhang Y, et al. Highly effective adsorption of cationic and anionic dyes on magnetic Fe/Ni nanoparticles doped bimodal mesoporous carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2015;448:451-9.
- [33]Hazzaa R, Hussein M. Adsorption of cationic dye from aqueous solution onto activated carbon prepared from olive stones. *Environmental Technology & Innovation*. 2015;4:36-51.
- [34]Li K, Li P, Cai J, Xiao S, Yang H, Li A. Efficient adsorption of both methyl orange and chromium from their aqueous mixtures using a quaternary ammonium salt modified chitosan magnetic composite adsorbent. *Chemosphere*. 2016;154:310-8.
- [35] Isah A U, Abdulraheem G, Bala S, Muhammad S, Abdullahi M. Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of C.I. Reactive Blue 19 dye adsorption on coconut shell based activated carbon. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2015;102:265-73.
- [36] Tan KB, Vakili M, Horri BA, Poh PE, Abdullah AZ, Salamatinia B. Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. *Separation and Purification Technology*. 2015;150:229-42.
- [37] Ali H. Biodegradation of Synthetic Dyes—A Review. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2010;213(1):251-73.
- [38] Guimarães Gusmão KA, Alves Gurgel LV, Sacramento Melo TM, Gil LF. Application of succinylated sugarcane bagasse as adsorbent to remove methylene blue and gentian violet from aqueous solutions – Kinetic and equilibrium studies. *Dyes and Pigments*. 2012;92(3):967-74.
- [39] Liu T, Li Y, Du Q, Sun J, Jiao Y, Yang G, et al. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2012;90:197-203.

- [40] Fan J, Guo Y, Wang J, Fan M. Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;166(2):904-10.
- [41] Obeid L, Bée A, Talbot D, Jaafar SB, Dupuis V, Abramson S, et al. Chitosan/maghemite composite: A magsorbent for the adsorption of methyl orange. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2013;410:52-8.
- [42] Sha Y, Mathew I, Cui Q, Clay M, Gao F, Zhang XJ, et al. Rapid degradation of azo dye methyl orange using hollow cobalt nanoparticles. *Chemosphere*. 2016;144:1530-5.
- [43] Adegoke KA, Bello OS. Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents. *Water Resources and Industry*. 2015;12:8-24.
- [44] Zamri MFMA, Kamaruddin MA, Yusoff MS, Aziz HA, Foo KY. Semi-aerobic stabilized landfill leachate treatment by ion exchange resin: isotherm and kinetic study. *Applied Water Science*. 2017;7(2):581-90.
- [45] Kyzas GZ, Lazaridis NK, Kostoglou M. Adsorption/desorption of a dye by a chitosan derivative: Experiments and phenomenological modeling. *Chemical Engineering Journal*. 2014;248:327-36.
- [46] De Gisi S, Lofrano G, Grassi M, Notarnicola M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies*. 2016;9:10-40.
- [47] Vidal CB, Lima ACA, Raulino GSC, Melo DQ, Nascimento RF. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014:256.
- [48] Sen Gupta S, Bhattacharyya KG. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2011;162(1):39-58.
- [49] Gao Q, Zhu H, Luo W-J, Wang S, Zhou C-G. Preparation, characterization, and adsorption evaluation of chitosan-functionalized mesoporous composites. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2014;193:15-26.
- [50] Nascimento RF, Lima ACA, Vidal CB, Melo DQ, Raulino GSC. Adsorção aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014:256.
- [51] Repo E, Warchoń JK, Bhatnagar A, Sillanpää M. Heavy metals adsorption by novel EDTA-modified chitosan-silica hybrid materials. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011;358(1):261-7.
- [52] Li K, Li P, Cai J, Xiao S, Yang H, Li A. Efficient adsorption of both methyl orange and chromium from their aqueous mixtures using a quaternary ammonium salt modified chitosan magnetic composite adsorbent. *Chemosphere*. 2016;154:310-8.

- [53] Ngah WSW, Fatinathan S. Adsorption characterization of Pb(II) and Cu(II) ions onto chitosan-tripolyphosphate beads: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Management*. 2010;91(4):958-69.
- [54] Sherlala AIA, Raman AAA, Bello MM, Asghar A. A review of the applications of organo-functionalized magnetic graphene oxide nanocomposites for heavy metal adsorption. *Chemosphere*. 2018;193:1004-17.
- [55] Rahchamani J, Mousavi HZ, Behzad M. Adsorption of methyl violet from aqueous solution by polyacrylamide as an adsorbent: Isotherm and kinetic studies. *Desalination*. 2011;267(2):256-60.
- [56] Sahraei R, Sekhavat Pour Z, Ghaemy M. Novel magnetic bio-sorbent hydrogel beads based on modified gum tragacanth/graphene oxide: Removal of heavy metals and dyes from water. *Journal of Cleaner Production*. 2017;142:2973-84.
- [57] Dai H, Huang Y, Huang H. Eco-friendly polyvinyl alcohol/carboxymethyl cellulose hydrogels reinforced with graphene oxide and bentonite for enhanced adsorption of methylene blue. *Carbohydrate Polymers*. 2018;185:1-11.
- [58] Zhang, R., Zhang, J., Zhang, X., Dou, C., and Han, R., Adsorption of Congo red from aqueous solutions using cationic surfactant modified wheat straw in batch mode: Kinetic and equilibrium study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014. 45(5): p. 2578-2583.
- [59] Doğan, M., Özdemir, Y., and Alkan, M., Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. *Dyes and Pigments*, 2007. 75(3): p. 701-713.
- [60] Zhang Z, O'Hara IM, Kent GA, Doherty WOS. Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse. *Industrial Crops and Products*. 2013;42:41-9.
- [61] Schmal M. *Cinética e reatores: Aplicação na Engenharia Química*. Rio de Janeiro: Synergia. 2010.
- [62] Dąbrowski A. Adsorption — from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2001;93(1):135-224.
- [63] Latour RA. The langmuir isotherm: A commonly applied but misleading approach for the analysis of protein adsorption behavior. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 2015;103(3):949-58.
- [64] He J, Lu Y, Luo G. Ca(II) imprinted chitosan microspheres: An effective and green adsorbent for the removal of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*. 2014;244:202-8.

- [65] Foo KY, Hameed BH. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*. 2010;156(1):2-10.
- [66] Tanhaei B, Ayati A, Lahtinen M, Sillanpää M. Preparation and characterization of a novel chitosan/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/magnetite nanoparticles composite adsorbent for kinetic, thermodynamic and isotherm studies of Methyl Orange adsorption. *Chemical Engineering Journal*. 2015;259:1-10.
- [67] Cao C, Xiao L, Chen C, Shi X, Cao Q, Gao L. In situ preparation of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/chitosan nanoparticles via a novel reduction–precipitation method and their application in adsorption of reactive azo dye. *Powder Technology*. 2014;260:90-7.
- [68] Musyoka SM, Mittal H, Mishra SB, Ngila JC. Effect of functionalization on the adsorption capacity of cellulose for the removal of methyl violet. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2014;65:389-97.
- [69] Almeida EJR, Corso CR. Comparative study of toxicity of azo dye Procion Red MX-5B following biosorption and biodegradation treatments with the fungi *Aspergillus niger* and *Aspergillus terreus*. *Chemosphere*. 2014;112:317-22.
- [70] Ferreira RC, Lima HHC, Couto Junior OM, Arroyo PA, Carvalho KQ, Barros MASD. Utilização de carvão ativado de dendê in natura e funcionalizado em meio ácido na adsorção de paracetamol. *Revista Matéria*. 2018.23:01.
- [71] Deze EG, Papageorgiou SK, Favvas EP, Katsaros FK. Porous alginate aerogel beads for effective and rapid heavy metal sorption from aqueous solutions: Effect of porosity in Cu<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> ion sorption. *Chemical Engineering Journal*. 2012;209:537-46.
- [72] Moreira NA, Del Pino FAB, Vendrusculo CT. Estudo da produção de biopolímeros via enzimática por meio de da inativação e lise celular e com células viáveis de *Beijerinckia sp.* 7070. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. 2003.23: 300-305.
- [73] Lee HC, Jeong YG, Min BG, Lyoo WS, Lee SC. Preparation and acid dye adsorption behavior of polyurethane/chitosan composite foams. *Fibers and Polymers*. 2009;10(5):636-42.
- [74] Bastos VD. Biopolímeros e polímeros de matérias-primas renováveis alternativa aos petroquímicos. *Revista do BNDES, Rio de Janeiro*. 2007;14(28):201-234.
- [75] Oliveira DG, Peixoto LPF, Sánchez-Cortés S, Andrade GFS. Chitosan-based improved stability of gold nanoparticles for the study of adsorption of dyes using SERS. *Vibrational Spectroscopy*. 2016;87:8-13.
- [76] Khor E, Lim LY. Implantable applications of chitin and chitosan. *Biomaterials*. 2003;24(13):2339-49.
- [77] Shi C, Zhu Y, Ran X, Wang M, Su Y, Cheng T. Therapeutic Potential of Chitosan and Its Derivatives in Regenerative Medicine<sup>1</sup> <sup>1</sup>This work was supported by “973” programs on severe

trauma (NO. 1999054205 and NO. 2005CB522605) from the Ministry of Science and Technology of China. *Journal of Surgical Research*. 2006;133(2):185-92.

[78] Gonsalves AA, Araújo CRM, Soares NA, Abreu FC. Diferentes estratégias para a reticulação de quitosana. *Química Nova*, v. 34, n. 7, p. 1215-1223, 2011.

[79] Dias FS, Queiroz DC, Nascimento RF, Lima MB. Um sistema simples para preparação de microesferas de quitosana. *Quim. Nova*, Vol. 31, No. 1, 160-163, 2008.

[80] Rubens S, Chaine P, Moreno FR, Chiérici RA. Biomateriais a base de quitosana com aplicação médica e odontológica: revisão de literatura. *Revista de odontologia da UNESP*. 2008;37(2):155-161.

[81] Longhinotti E, Furlan L, Laranjeira MCM, Fávere VT. Adsorção de azul de metileno e croconato amarelo pelo biopolímero quitina. *Química Nova*. 1996; 19(3): 221-224.

[82] Sinha VR, Singla AK, Wadhawan S, Kaushik R, Kumria R, Bansal K, et al. Chitosan microspheres as a potential carrier for drugs. *International Journal of Pharmaceutics*. 2004;274(1):1-33.

[83] Tedesco MT, Di Lisa D, Massobrio P, Colistra N, Pesce M, Catelani T, et al. Soft chitosan microbeads scaffold for 3D functional neuronal networks. *Biomaterials*. 2018;156:159-71.

[84] Zhou L, Liu Z, Liu J, Huang Q. Adsorption of Hg(II) from aqueous solution by ethylenediamine-modified magnetic crosslinking chitosan microspheres. *Desalination*. 2010;258(1):41-7.

[85] Corazzari I, Nisticò R, Turci F, Faga MG, Franzoso F, Tabasso S, et al. Advanced physico-chemical characterization of chitosan by means of TGA coupled on-line with FTIR and GCMS: Thermal degradation and water adsorption capacity. *Polymer Degradation and Stability*. 2015;112:1-9.

[86] Clasen C, Wilhelms T, Kulicke WM. Formation and Characterization of Chitosan Membranes. *Biomacromolecules*. 2006;7(11):3210-22.

[87] Battisti MV, Sergio PCF. Obtenção e caracterização de  $\alpha$ -quitina e quitosana de cascas de *Macrobrachium rosenbergii*. *Quim. Nova*. 2008; 31(8):2014-2019.

[88] Campana SP, Signini RF. Efeito de aditivos na desacetilação de quitina. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 2001;11(4):169-173.

[89] Uzun İ. Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosan. *Dyes and Pigments*. 2006;70(2):76-83.

[90] Guibal E, Dambies L, Milot C, Roussy J. Influence of polymer structural parameters and experimental conditions on metal anion sorption by chitosan. *Polymer International*. 1999;48(8):671-80.

- [91] Guibal E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Separation and Purification Technology*. 2004;38(1):43-74.
- [92] Liu R, Zhang B, Mei D, Zhang H, Liu J. Adsorption of methyl violet from aqueous solution by halloysite nanotubes. *Desalination*. 2011;268(1):111-6.
- [93] Dinu MV, Lazar MM, Dragan ES. Dual ionic cross-linked alginate/clinoptilolite composite microbeads with improved stability and enhanced sorption properties for methylene blue. *Reactive and Functional Polymers*. 2017;116:31-40.
- [94] Martins S, Sarmento B, Souto EB, Ferreira DC. Insulin-loaded alginate microspheres for oral delivery – Effect of polysaccharide reinforcement on physicochemical properties and release profile. *Carbohydrate Polymers*. 2007;69(4):725-31.
- [95] Ren H, Gao Z, Wu D, Jiang J, Sun Y, Luo C. Efficient Pb(II) removal using sodium alginate–carboxymethyl cellulose gel beads: Preparation, characterization, and adsorption mechanism. *Carbohydrate Polymers*. 2016;137:402-9.
- [96] Yang J-S, Xie Y-J, He W. Research progress on chemical modification of alginate: A review. *Carbohydrate Polymers*. 2011;84(1):33-9.
- [97] Lee KY, Mooney DJ. Alginate: Properties and biomedical applications. *Progress in Polymer Science*. 2012;37(1):106-26.
- [98] Vos P, Faas MM, Strand B, Calafiore R. Alginate-based microcapsules for immunoisolation of pancreatic islets. *Biomaterials*. 2006;27(32):5603-17.
- [99] Reis CP, Neufeld RJ, Vilela S, Ribeiro AJ, Veiga F. Review and current status of emulsion/dispersion technology using an internal gelation process for the design of alginate particles. *Journal of Microencapsulation*. 2006; 23(3):245-257.
- [100] Fernandes RS, Moura MR, Aouada FA. Otimização da síntese de hidrogéis nanocompósitos intercalados para possível aplicação na área médica. *Quim. Nova*, Vol. 40, No. 1, 60-67, 2017.
- [101] Idris A, Ismail NSM, Hassan N, Misran E, Ngomsik A-F. Synthesis of magnetic alginate beads based on maghemite nanoparticles for Pb(II) removal in aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2012;18(5):1582-9.
- [102] Bée A, Talbot D, Abramson S, Dupuis V. Magnetic alginate beads for Pb(II) ions removal from wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011;362(2):486-92.
- [103] Mihara Y, Sikder MT, Yamagishi H, Sasaki T, Kurasaki M, Itoh S, et al. Adsorption kinetic model of alginate gel beads synthesized micro particle-prussian blue to remove cesium ions from water. *Journal of Water Process Engineering*. 2016;10:9-19.

- [104] Laurent S, Forge D, Port M, Roch A, Robic C, Elst LV, Muller RN. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications (vol 108, pg 2064, 2008), *Chem Rev*, 110 (2010) 2574-2574.
- [105] Ngomsik AF, Bee A, Draye M, Cote G, Cabuil V. Magnetic nano- and microparticles for metal removal and environmental applications: a review, *Cr Chim*, 8 (2005) 963-970.
- [106] Khin MM, Nair AS, Babu VJ, Murugana R, Ramakrishna S. A review on nanomaterials for environmental remediation. *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5, 8075–8109.
- [107] Silva MF, Pineda EAG, Bergamasco R. Aplicação de óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes e fotocatalisadores na remoção de poluentes de águas residuais. *Quim. Nova*, Vol. 38, No. 3, 393-398, 2015.
- [108] Wu XL, Xiao P, Zhong S, Fang K, Lin H, Chen J. Magnetic ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@chitosan encapsulated in graphene oxide for adsorptive removal of organic dye. *RSC Adv.*, 2017, 7, 28145–28151.
- [109] Venkateswarlu S, Yoon M. Rapid removal of cadmium ions using greensynthesized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles capped with diethyl-4-(4 amino-5-mercapto-4H-1,2,4-triazol-3-yl)phenyl phosphonate. *RSC Adv.*, 2015, 5, 65444–65453.
- [110] Verma R, Asthana A, Singh AK, Prasad S. An arginine functionalized magnetic nano-sorbent for simultaneous removal of three metal ions from water samples. *RSC Adv.*, 2017, 7, 51079–51089.
- [111] Li K, Wang Y, Huang M, Yan H, Yang H, Xiao S, et al. Preparation of chitosan-graft-polyacrylamide magnetic composite microspheres for enhanced selective removal of mercury ions from water. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2015;455(Supplement C):261-70.
- [112] Luo X, Zeng J, Liu S, Zhang L. An effective and recyclable adsorbent for the removal of heavy metal ions from aqueous system: Magnetic chitosan/cellulose microspheres. *Bioresource Technology*. 2015;194(Supplement C):403-6.
- [113] Shen C, Shen Y, Wen Y, Wang H, Liu W. Fast and highly efficient removal of dyes under alkaline conditions using magnetic chitosan-Fe(III) hydrogel. *Water Research*. 2011;45(16):5200-10.
- [114] Podzus PE, Daraio ME, Jacobo SE. Chitosan magnetic microspheres for technological applications: Preparation and characterization. *Physica B: Condensed Matter*. 2009;404(18):2710-2.n
- [115] Fan L, Zhang Y, Luo C, Lu F, Qiu H, Sun M. Synthesis and characterization of magnetic  $\beta$ -cyclodextrin–chitosan nanoparticles as nanoadsorbents for removal of methyl blue. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2012. 50(2): p. 444-450.

- [116] Zhao X, Su Y, Li S, Bi Y, Han X. A green method to synthesize flowerlike Fe(OH)<sub>3</sub> microspheres for enhanced adsorption performance toward organic and heavy metal pollutants. *Journal of Environmental Sciences*. 2018;73:47-57.
- [117] Prado AGS, Pescara IC, Evangelista SM, Holanda MS, Andrade RD, Suarez PAZ, et al. Adsorption and preconcentration of divalent metal ions in fossil fuels and biofuels: Gasoline, diesel, biodiesel, diesel-like and ethanol by using chitosan microspheres and thermodynamic approach. *Talanta*. 2011;84(3):759-65.
- [118] Silva MP, Drummond AL, Aquino VLL, Silva LP, Azevedo RB, Sales MJA, Morais PC, Bakuzis AF, Sousa MH. Facile green synthesis of nanomagnets for modulating magnetohyperthermia: tailoring size, shape and phase. *RSC Adv.*, 2017,7,47669-47680.
- [119] Coelho BCP, Siqueira ER, Ombredane AS, Joanitti GA, Chaves SB, da Silva SW, et al. Maghemite–gold core–shell nanostructures ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Au) surface-functionalized with aluminium phthalocyanine for multi-task imaging and therapy. *RSC Advances*. 2017;7(19):11223-32.
- [120] Calvo P, Remuñan-López C, Vila-Jato JL, Alonso MJ. Chitosan and chitosan/ethylene oxide propylene oxide block copolymer nanoparticles as novel carriers for proteins and vaccines. *Pharmaceutical Research*. v.14, n. 10, p. 1431-1436, 1997.
- [121] Roohi F, Lohrke J, Ide A, Schutz G, Dassler K. Studying the effect of particle size and coating type on the blood kinetics of superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Int. J. Nanomedicine*. 2012; 7, 4447-4458.
- [122] Zhang J, Byeona A, Lee JW. Boron-doped carbon–iron nanocomposites as efficient oxygen reduction electrocatalysts derived from carbon dioxide. *Chem. Commun*. 50 (2014) 6349.
- [123] Muzzarelli C, Stanic V, Gobbi L, Tosi G, Muzzarelli RAA. Spray-drying of solutions containing chitosan together with polyuronans and characterisation of the microspheres. *Carbohydrate Polymers*. 2004;57(1):73-82.
- [124] Srividhya JI, Mathew J, Chandan KG, Subhrajyoti D, Ravinder KK, Swapankumar G. Magnetic, X-ray and Mössbauer studies on magnetite/maghemite core–shell nanostructures fabricated through an aqueous route. *RSC Adv.*, 2014, 4, 64919–64929.
- [125] Aliahmad MN, Moghaddam NN. Synthesis of maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles by thermal-decomposition of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles. *Materials Science-Poland*, 31(2), 2013, pp. 264-268.
- [126] Andrade SMB, Rocha BG, Belermino DD, Galvão AO. Preparação e caracterização de membranas de quitosana de camarões (*Litopenaeus Vannamei*) e caranguejos (*Ucides Cordatus*). *BioFar*. 2012:102-111.

- [127] Sing KSW. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry* 1985. p. 603.
- [128] Lowell S, Shields Je. *Powder Surface Area and Porosity*. 3.ed. London: Chapman & Hall, 1991:256.
- [129] Bagre AP, Jain K, Jain NK. Alginate coated chitosan core shell nanoparticles for oral delivery of enoxaparin: In vitro and in vivo assessment. *International Journal of Pharmaceutics*. 2013;456(1):31-40.
- [130] Laus R, Costa TG, Szpoganicz B, Fávere VT. Adsorption and desorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions using chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate as the adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;183(1):233-41.
- [131] González M, Martín-Fabiani I, Baselga J, Pozuelo J. Magnetic nanocomposites based on hydrogenated epoxy resin. *Materials Chemistry and Physics*. 2012;132(2):618-24.
- [132] Abruzzo A, Bigucci F, Cerchiara T, Saladini B, Gallucci MC, Cruciani F, et al. Chitosan/alginate complexes for vaginal delivery of chlorhexidine digluconate. *Carbohydrate Polymers*. 2013;91(2):651-8.
- [133] Huang H-Y, Shieh Y-T, Shih C-M, Twu Y-K. Magnetic chitosan/iron (II, III) oxide nanoparticles prepared by spray-drying. *Carbohydrate Polymers*. 2010;81(4):906-10.
- [134] Lakouraj MM, Mojerlou F, Zare EN. Nanogel and superparamagnetic nanocomposite based on sodium alginate for sorption of heavy metal ions. *Carbohydrate Polymers*. 2014;106(Supplement C):34-41.
- [135] Costa CN, Costa MAS, Maria LCS, Silva MR, Souza Jr. FG, Michel R. Síntese e Caracterização de Copolímeros à Base de Metacrilato de Metila e Divinilbenzeno com Propriedades Magnéticas. *Polímeros*. 2012; 22(3): 260-266.
- [136] Kim W, Suh CY, Cho SW, Roh KM, Kwon H, Song K, et al. A new method for the identification and quantification of magnetite-maghemite mixture using conventional X-ray diffraction technique. *Talanta*. 2012;94:348-52.
- [137] Pothakamury UR, Barbosa-Cánovas GV. Fundamental aspects of controlled release in foods. *Trends in Food Science & Technology*. 1995;6(12):397-406.
- [138] Kyzas GZ, Kostoglou M. Swelling-adsorption interactions during mercury and nickel ions removal by chitosan derivatives. *Separation and Purification Technology*. 2015;149(Supplement C):92-102.
- [139] Miguel G. Neumann, Fergus Gessner, Ana P. P. Cione, Rogério A. Sartori, Carla C. Schmitt Cavalheiro, Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. *Química Nova*. 2000;26:6;

- [140] Ahed Zyoud<sup>1</sup>, Amani Zu'bi<sup>1</sup>, Muath H. S. Helal<sup>2</sup>, DaeHoon Park<sup>3</sup>, Guy Campet<sup>4</sup> and Hikmat S. Hilal. Optimizing photo-mineralization of aqueous methyl orange by nano-ZnO catalyst under simulated natural conditions. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*. 2015; 13:46.
- [141] Cao, C., Xiao, L., Chen, C., Shi, X., Cao, Q., Gao, L. In situ preparation of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/chitosan nanoparticles via a novel reduction–precipitation method and their application in adsorption of reactive azo dye. *Powder Technology*. 2014;260:90-97.
- [142] Jardim KV, Palomec-Garfias AF, Andrade BYG, Chaker JA, Bao SN, Márquez-Beltrán C, Moya SE, Parize AL, Sousa MH. Novel magneto-responsive nanoplatfoms based on MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles layer-by-layer functionalized with chitosan and sodium alginate for magnetic controlled release of curcumin. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*. 2018;92:184-195
- [143] Cheung WH, Szeto YS, McKay G. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. *Bioresour Technol*. 2007;98:2897-904.