



Universidade de
Aveiro

Ano 2015

Departamento de Química

Tânia
Ribeiro Simões

**REMOÇÃO MAGNÉTICA DE POLUENTES
ORGÂNICOS DE ÁGUAS UTILIZANDO NANO-
ADSORVENTES HÍBRIDOS O/I DE CARRAGENANO**



**Tânia
Ribeiro Simões**

REMOÇÃO MAGNÉTICA DE POLUENTES ORGÂNICOS DE ÁGUAS UTILIZANDO NANO- ADSORVENTES HÍBRIDOS O/I DE CARRAGENANO

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Ana Luísa Daniel da Silva, Investigadora Auxiliar do Instituto de Materiais de Aveiro (CICECO) da Universidade de Aveiro e coorientação do Doutor Tito Trindade, professor associado com agregação do Departamento de Química.

Estudo inserido no âmbito do projeto CICECO-Instituto de Materiais de Aveiro (Ref. FCT UID/CTM/50011/2013), financiado por fundos nacionais através da FCT/MEC e quando apropriado cofinanciado por fundos FEDER sob o acordo de parceria PT2020. Estudo financiado pela FCT, projeto PTDC/CTM-NAN/120668/2010.

Dedico este trabalho aos meus pais e amigos, por terem acreditado em mim.

o júri

presidente

Prof. Doutor Carlos Manuel Santos da Silva
professor auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Paula Celeste da Silva Ferreira
investigadora principal do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

Doutora Ana Luísa Daniel da Silva
investigadora Auxiliar do Instituto de Materiais de Aveiro – CICECO, da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Agradeço à minha orientadora, Doutora Ana Luísa Daniel da Silva, pela atenção e disponibilidade demonstrada durante estes meses e a sua perspetiva positiva e ao meu coorientador, Prof. Tito Trindade, pelo seu entusiasmo pelo projeto. Gostaria de agradecer aos colegas do NanoLab, pela receção, bom ambiente, apoio e críticas, e um agradecimento especial à Sofia Soares por me ter ajudado do início ao fim no trabalho experimental, tornando o trabalho e ideias mais claras e por me ter cedido as suas nanopartículas para os ensaios de remoção.

Agradeço aos meus pais por terem possibilitado esta aventura. Agradeço aos que se cruzaram comigo neste percurso de aprendizagem vivendo momentos importantes, especialmente aos que sempre acreditaram em mim, me deram força, me puxaram as orelhas e que estiveram presentes quando precisei – Margarida, Mónica, Paula, Elsa e Gonçalo – independentemente da distância, do tempo ou da paciência necessária.

Agradeço ainda à FCT – Fundação para a Ciência e Tecnologia (UID/CTM/50011/2013) pelo financiamento.

palavras-chave

Nanopartículas magnéticas, híbrido orgânico-inorgânico, κ -carragenano, azul de metileno, metoprolol, adsorção, cinética, isotérmicas.

resumo

Este trabalho teve como principal objetivo o estudo de remoção de dois poluentes orgânicos, o azul de metileno (AM), um corante sintético, e o metoprolol (MTPL), um beta-bloqueador, de soluções aquosas por via da adsorção, utilizando como adsorvente nanopartículas magnéticas revestidas com um material híbrido orgânico/inorgânico de κ -carragenano.

O adsorvente é composto por um núcleo de nanopartículas de magnetite (Fe_3O_4) de aproximadamente 50 nm de diâmetro, encapsuladas por um material híbrido composto por uma rede siliciosa contendo o biopolímero κ -carragenano ligado covalentemente. A sua preparação envolve 3 etapas de síntese, monitorizadas por espectroscopia de infravermelho e análise elementar. O adsorvente apresenta uma área superficial de $38,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, propriedades magnéticas e superfície funcionalizada com grupos sulfonato provenientes do biopolímero.

Os estudos de remoção para ambos os poluentes compreenderam o estudo da cinética de adsorção e o estudo da isotérmica, seguindo-se do ajuste dos resultados a modelos. No caso do AM, verificou-se que se atinge o equilíbrio após 1 hora, tendo sido o modelo cinético pseudo-2ª ordem o que melhor se ajusta aos resultados com $R^2 > 0,999$. A isotérmica de adsorção do AM apresenta um comportamento inusual, do tipo Z e $q_{\text{máx}}=578,66 \text{ mg/g}_{\text{ads}}$, este valor é superior ao reportado na literatura para outras nanopartículas revestidas de biopolímero. Na remoção de MTPL, atingiu-se o equilíbrio cinético após 8h mas o seu máximo de adsorção foi alcançado em apenas 15 min, não sendo realizada nenhum tipo de modelação. A isotérmica de adsorção do MTPL apresenta um comportamento tipo L, sendo o modelo de isotérmica de Sips que melhor se ajustou aos resultados com $R^2= 0,9607$, e obteve-se experimentalmente um $q_{\text{máx}}=323,06 \text{ mg/g}_{\text{ads}}$, valor este superior ao reportado para outros adsorventes estudados.

Por último foi estudada a regeneração e reutilização das nanopartículas para a remoção de AM, tendo-se verificado que estas são regeneráveis e que mantêm uma elevada performance com taxas de remoção acima de 96% após 5 ciclos de reutilização.

keywords

Magnetic nanoparticles, organic-inorganic hybrid, κ -carrageenan, methylene blue, metoprolol, adsorption, kinetics, isotherms.

abstract

The purpose of this dissertation was to study the removal of two organic pollutants from aqueous solutions: methylene blue (MB) -a synthetic dye- and metoprolol (MTPL) - a beta-blocker. To accomplish it we have used magnetic nanoparticles coated with a κ -carrageenan organic/inorganic hybrid shell as adsorbent.

The adsorbents are core@shell composite nanoparticles comprising magnetite (Fe_3O_4) as core. They have approximately 50 nm diameter and as shell a hybrid material composed by a siliceous network containing the biopolymer κ -carrageenan covalently bonded. Their preparation involve 3 steps all monitored by infrared spectroscopy and elemental analysis. These composites have magnetic properties, specific surface area of $38.4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ and surface functionalized with sulfonate groups from the biopolymer.

The removal studies of both pollutants comprise the adsorption kinetic study and the isotherm study, followed by the fitting of experimental data to mathematical models. The results have shown that MB removal reaches the equilibrium after 1 hour. The model that describes better these results was the pseudo-second order model with $R^2 > 0.999$. The isotherm for MB adsorption display an unusual behavior similar to type-Z isotherm and $q_{\text{máx}} = 578.66 \text{ mg/g}_{\text{ads}}$. This MB adsorption capacity is significantly higher than those reported for other biopolymers coated nanoparticles in the literature. Regarding the MTPL removal, the equilibrium was reached after 8h but the maximum adsorption was achieved in only 15 minutes. Hence, it was not possible to fit the data to any model with precision. The MTPL isotherm has a type-L behaviour and $q_{\text{máx}} = 323.06 \text{ mg/g}_{\text{ads}}$. The model that describes better these results was Sips isotherm with $R^2 = 0.9607$. The MTPL adsorption capacity is higher than those reported for other adsorbents in the literature.

Lastly the regeneration and reuse of the sorbent particles for MB removal was investigated. We have concluded that they are reusable and they keep a high performance (removal ability over 96% after 5 desorption steps).

Índice

1. Enquadramento e objetivos.....	1
2. Introdução Teórica.....	3
2.1. Introdução.....	3
2.2. Poluentes orgânicos.....	3
2.2.1. Corantes: Azul de Metileno.....	4
2.2.2. Poluentes emergentes: Metoprolol.....	6
2.3. Adsorventes magnéticos.....	8
2.4. O carragenano.....	10
2.5. Modelos aplicados a adsorção.....	11
2.5.1. Cinética de adsorção.....	11
2.5.2. Isotérmicas de adsorção.....	12
3. Procedimento experimental.....	17
3.1. Reagentes.....	17
3.2. Preparação e caracterização de materiais adsorventes.....	17
3.2.1. Síntese de nanopartículas magnéticas.....	17
3.2.2. Síntese do precursor contendo κ -carragenano.....	18
3.2.3. Revestimento das nanopartículas magnéticas.....	19
3.3. Ensaio de remoção.....	19
3.3.1. Avaliação do efeito de pH na remoção.....	19
3.3.2. Ensaio de cinética.....	20
3.3.3. Isotérmicas de adsorção.....	21
3.3.4. Regeneração do adsorvente.....	21
3.4. Equipamento e instrumentação.....	22
4. Análise dos resultados e discussão.....	25
4.1. Caracterização do adsorvente.....	25
4.1.1. Síntese dos materiais.....	25
4.1.2. Espectros de infravermelhos.....	26
4.1.2. Análise Elementar.....	27
4.1.3. Microscopia.....	28
4.1.4. Área superficial e potencial zeta.....	28
4.1.5. Propriedades magnéticas.....	29
4.2. Estudos de Remoção de Azul-de-metileno.....	30

4.2.1. Efeito do pH.....	30
4.2.2. Estudo da Cinética	30
4.2.3. Estudo das Isotérmicas.....	33
4.2.4. Comparação da performance com adsorventes da literatura	35
4.2.5. Regeneração do adsorvente e reutilização.....	36
4.3. Estudos de Remoção de Metoprolol	37
4.3.1. Efeito do pH.....	37
4.3.2. Estudo da Cinética	38
4.3.3. Estudo das Isotérmicas.....	40
4.3.4. Comparação da performance com adsorventes da literatura	42
5. Conclusões e perspectivas de trabalho futuro	45
6. Bibliografia.....	47
7. Anexos.....	53
A. Distribuição do diâmetro das partículas	53
B. Espectros de absorvância	54
C. Ensaio cinéticos e isotérmicos.....	55

Índice de tabelas

Tabela 2-1 – Classificação de corante com base na sua natureza química, aplicação e exemplo. Adaptado de [9], [10].....	4
Tabela 2-2 – Métodos de remoção de corantes e as suas vantagens e desvantagens. Adaptado de [9], [11].....	6
Tabela 4-1 – Resultados da análise elementar as NPs de magnetite e as NPs revestidas	27
Tabela 4-2 – Área superficial BET (A_{BET}), volume dos poros (V_p) e diâmetro dor poros medição por adsorção de N_2 NPs de magnetite e revestidas.	29
Tabela 4-3 – Resultados obtidos para os ajustes cinéticos aos modelos de pseudo-1ª e pseudo-2ª ordem para as diferentes concentrações iniciais.	33
Tabela 4-4 – Comparação da capacidade de adsorção de AM em diferentes materiais adsorventes.	36
Tabela 4-5 – Valores obtidos para os parâmetros de cada modelo de isotérmica pelo ajuste matemático realizados com o MatLab®.....	42
Tabela 4-6 – Comparação das capacidades de adsorção em diferentes materiais adsorventes reportados na literatura.....	43
Tabela 7-1 – Tabela com dados referentes ao ajuste linear da reta de calibração do Azul de metileno	55
Tabela 7-2 – Tabela com dados referentes ao ajuste linear da reta de calibração do Metoprolol	55

Índice de Figuras

Figura 2-1 – Estrutura química do azul de metileno.....	5
Figura 2-2 – Esquema de caminhos de alguns poluentes emergentes desde a origem ao recetor. Adaptado de [3]	7
Figura 2-3 – Estrutura molecular do tartarato de metoprolol.....	8
Figura 2-4 – Unidade de repetição do κ -carragenano	10
Figura 3-1 – Montagem experimental da síntese do precursor contendo κ -carragenano.....	18
Figura 3-2 – Separação magnética das NPs com um íman.....	20
Figura 3-3 – Resultado visual da remoção de AM ao longo do tempo, de 0 a 5h, após separação magnética.	20
Figura 4-1 – Reações envolvidas na formação de magnetite pelo método de hidrólise oxidativa	25
Figura 4-2 – Esquema da reação entre o κ -carragenano e o ICPTES para obter o precursor...	25
Figura 4-3 – Esquema do revestimento das nanopartículas de magnetite.....	26
Figura 4-4 – Espectro de infravermelho de a) NPs de magnetite, b) k-CRG e c) NPs revestidas	27
Figura 4-5 – Imagens TEM de a) NPs magnéticas e b) NPs revestidas.....	28
Figura 4-6 – Efeito do pH do meio na carga superficial das NPs revestidas	29
Figura 4-7 – Magnetização das amostras em função do campo magnético para NPs de magnetite e NPs revestidas.....	30
Figura 4-8 – Perfil de adsorção do AM ao longo do tempo para três concentrações iniciais diferentes.....	31
Figura 4-9 – Taxa de Remoção do azul de metileno em função do tempo.....	31
Figura 4-10 – Ajuste dos modelos de cinética de pseudo-1 ^a e pseudo-2 ^a ordem aos valores experimentais.....	33
Figura 4-11 – Isotérmica de adsorção do azul de metileno nas NPs revestidas estudadas (as linhas são meramente de orientação visual).....	35
Figura 4-12 – Performance das NPs revestidas na remoção de AM ao longo dos ciclos de regeneração.....	37
Figura 4-13 – Estudo de remoção de MTPL a diferentes pHs.	38
Figura 4-14 – Perfil de adsorção do MTPL ao longo do tempo para duas concentrações iniciais e para NPs revestidas a sílica e NPs funcionalizadas.	39
Figura 4-15 – Taxa de Remoção do metoprolol em função do tempo para diferentes concentrações e NPs.	39

Figura 4-16 – Possível interação de adsorção entre o κ -carragenano e o metoprolol.....	40
Figura 4-17 – Isotérmica de adsorção do MTPL nas NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiCRG}(1:10)$	41
Figura 4-18 – Ajuste dos modelos de isotérmica aos valores experimentais.....	42
Figura 7-1 – Histograma da distribuição do diâmetro das nanopartículas de magnetite	53
Figura 7-2 – Histograma da distribuição do diâmetro das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiCRG}$	53
Figura 7-3 – Histograma da distribuição da espessura do revestimento das NPs.....	53
Figura 7-4 – Espectro de absorvância do Azul de Metileno com pico a 663 nm	54
Figura 7-5 – Espectro de absorvância do Metoprolol com pico a 223 nm	54
Figura 7-6 – Gráfico da reta de calibração para soluções de Azul de Metileno.....	55
Figura 7-7 – Gráfico da reta de calibração para soluções de metoprolol	55

Lista de Símbolos

a_R	Constante do modelo da isotérmica de Redlich-Peterson, mg^{-1}
C_0	Concentração inicial do soluto, mg/L
C_e	Concentração de equilíbrio na solução, mg/L
C_t	Concentração na solução no tempo t , mg/L
g	Expoente do modelo da isotérmica de Redlich-Peterson
k_1	Constante de velocidade do modelo pseudo-1ª ordem, min^{-1}
k_2	Constante de velocidade do modelo pseudo-2ª ordem, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
K_F	Constante do modelo da isotérmica de Freundlich, $(\text{mg/g}) \cdot (\text{L/g})^n$
K_L	Constante do modelo da isotérmica de Langmuir, L/mg
K_R	Constante do modelo da isotérmica de Redlich-Peterson, L/g
K_S	Constante do modelo da isotérmica de Sips, L/g
n	Intensidade de adsorção
q_e	Quantidade adsorvida no equilíbrio, mg/g_{ads}
$q_{e,\text{mod}}$	Quantidade adsorvida no equilíbrio obtido do modelo, mg/g_{ads}
q_{max}	Quantidade máxima adsorvida, mg/g_{ads}
q_L	Quantidade máxima adsorvida estimada pelo modelo de Langmuir, mg/g
q_S	Quantidade máxima adsorvida estimada pelo modelo de Sips, mg/g
q_t	Quantidade adsorvida no tempo t , mg/g_{ads}
R^2	Coefficiente de correlação
R_L	Fator de separação de Langmuir
V_{sol}	Volume de solução, L
w_{ads}	Massa de nanopartículas, g_{ads}
t	Tempo, min
T	Temperatura, $^{\circ}\text{C}$
β	Expoente do modelo da isotérmica de Sips
λ	Comprimento de onda, cm^{-1}

Abreviações

AM	Azul de Metileno
CA	Carvão ativado
MTPL	Metoprolol
NP	Nanopartícula

1. Enquadramento e objetivos

“The potentials of nanotechnology innovations are overpowering.” – Sheeman Thatai *et al.* [1]

As áreas de nanociências e nanotecnologias, embora possam ainda ser consideradas por muitos emergentes, estão bem consolidadas no mundo da investigação e têm provas dadas com as inúmeras respostas em diferentes áreas, como na medicina, tecnologias de informação, energia, ambiente e indústria [2]. As preocupações ambientais têm vindo a aumentar, principalmente em relação à qualidade da água, sendo que muitas vezes a indústria é considerada a maior culpada pela poluição dos cursos de água, embora ignoremos que os produtos utilizados para o nosso bem-estar – medicamentos, cremes, por exemplo - são também uma importante fonte de poluição. As ETARs não estão preparadas tecnologicamente para eliminar alguns desses compostos sintéticos, nascendo assim a necessidade de se desenvolver novos métodos para a remoção de poluentes de efluentes aquosos, que com a nanotecnologia se apresentam como mais eficientes e eficazes e economicamente viáveis.

No seguimento dos materiais desenvolvidos, o objetivo do presente trabalho é estudar a potencialidade do uso de bionanocompósitos magnéticos para remoção de poluentes orgânicos. Neste trabalho, especificamente, estudou-se a adsorção do azul de metileno, um corante orgânico, e do metoprolol, um beta-bloqueador, através de vários estudos de cinética e de isotérmicas. Os nanomateriais utilizados neste estudo como adsorventes foram do tipo *core@shell*, sendo que o núcleo (*core*) são NPs de magnetite (Fe_3O_4) e o revestimento (*shell*) é um material híbrido orgânico/inorgânico composto por uma rede siliciosa contendo o biopolímero κ -carragenano.

2. Introdução Teórica

2.1. Introdução

O constante desenvolvimento das diversas atividades humanas, como a indústria, a agricultura, os transportes, e as mudanças dos padrões de consumo da sociedade levaram a um aumento da quantidade e diversidade de poluentes no ar, nas águas e nos solos [3]. Paralelamente as preocupações ambientais também aumentaram. Sendo que nas últimas décadas houve um maior esforço para a proteção e conservação da água a nível mundial [4], [5] pois a presença de poluentes na água é prejudicial aos seres vivos, ou seja ao nosso próprio bem-estar.

O grande consumo de água por parte da indústria e da agricultura e o facto do ciclo da água ser praticamente fechado faz com que a água potável seja um recurso cada vez mais escasso sendo importante geri-lo muito bem, fazendo uma utilização eficiente e racional. A reutilização de efluentes na indústria tem vindo a aumentar, no entanto a reutilização de água potável indiretamente requer tratamentos de elevado custos e eficientes [6].

2.2. Poluentes orgânicos

São considerados poluentes orgânicos compostos de origem orgânica e compostos de origem industrial ligados a química orgânica. Os compostos de origem orgânica são, por exemplo, matéria fecal, componentes de animais e de plantas mortos, e são por regra inofensivos, quando em baixas concentrações, pois fazem parte do ciclo natural [5].

Os compostos de origem antropogénica são muitos variados e podem ser divididos em dois grandes grupos, substâncias perigosas – poluentes orgânicos persistentes – e os poluentes emergentes [2]. Estes últimos consistem em compostos que ainda não estão regulamentados e que não são persistentes mas têm, ou os seus produtos, efeitos negativos no meio ambiente [2] Entre 1993 e 2000, a produção global de produtos químicos aumentou de 1 milhão para 400 milhões de toneladas por ano, havendo mais de 50% do total de produção (entre 2002 e 2011) que representavam compostos perigosos para o ambiente [3].

Encontram-se algumas centenas de poluentes orgânicos nos recursos de água [7] sendo que as principais fontes são a industrialização, a civilização, as atividades agrícolas [7]. A contaminação por compostos orgânicos é muito perigosa devido aos seus efeitos secundários/colaterais e a sua natureza carcinogénica [7].

2.2.1. Corantes: Azul de Metileno

Os corantes orgânicos são compostos complexos, de origem natural ou sintética, que apresentam cor e que têm a capacidade de se ligarem a superfícies e de lhes conferir essa cor. [8], [9] Estas propriedades vêm do facto das moléculas terem dois componentes: os grupos cromóforos, responsáveis pela cor, e os auxocromos que à parte de também conferirem cor tornam as moléculas solúveis em água e aumentam a afinidade com as fibras [10].

Hoje, presume-se, que são fabricados mais de 100.000 corantes industriais o que representa uma produção mundial superior a 7×10^5 toneladas por ano [8]–[12]. São usados numa grande variedade de indústrias e de campos, por exemplo, têxtil, papel, couro, plásticos, tintas, cosméticos, tecnologia alimentar, células fotoelétricas, investigação agrícola, entre muitos outros. [8]–[11], [13] Os corantes usados (10% da produção anual) são perdidos nos efluentes industriais e descarregados nas águas, calculando-se que cerca de 100 ton/ano de corantes entre nos sistemas aquosos [9], [10].

Existe uma grande diversidade estrutural entre os corantes sintéticos e por isso existem diversos modos de os classificar [9], [10], [13]. As principais classificações utilizadas são em relação a estrutura química, ao método de aplicação e a sua solubilidade/carga química. [9], [10] A classificação por estrutura química oferece a vantagem da rápida identificação das propriedades características do grupo [10] mas a classificação baseada na sua natureza química, Tabela 2-1, é mais frequente e mais prática uma vez que está relacionada com o método de aplicação do corante [9].

Tabela 2-1 – Classificação de corante com base na sua natureza química, aplicação e exemplo. Adaptado de [9], [10]

Classe	Fibras/superfície	Exemplo de corante
Ácidos	Lã, nylon, seda, papel, couro, tintas, comida e cosméticos	Azul ácido 92
Básicos	Tintas, papel, poliácridonitrilo, poliéster e nylon modificado, PET e produtos medicinais.	Azul básico 9
Diretos	Nylon, fibras celulósicas, rayon, papel, couro e algodão	Preto reativo 5
Dispersivos	Poliâmidas, plásticos, acetato de celulose, celulose, poliéster e acrílicos	Amarelo ácido 24
Reativos	Lã, algodão, seda, nylon e fibras celulósicas.	Azul direto 107
Sulfúricos	Rayon e algodão.	--
Vat	Lã, rayon, algodão e fibras celulósicas.	Índigo, Azul ácido 71
Solventes	Plásticos e produtos de refinação de petróleo	Azul reativo 4

O azul de metileno (AM), conhecido também como azul básico 9, é solúvel em água e é da família dos corante básicos. É mais concretamente uma tiazina catiónica, pois tem presente na sua estrutura azoto e um enxofre, Figura 2-1 [14], e tem o seu máximo de absorção na zona do visível por volta de $\lambda=665$ nm [15]. Este corante é muito utilizado como referência para a remoção de corantes por adsorção devido à sua forte adsorção [16] e ao seu tamanho molecular [17].

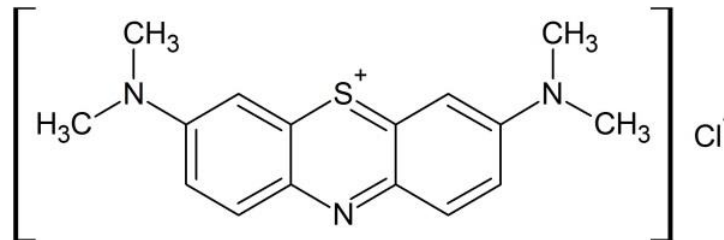


Figura 2-1 – Estrutura química do azul de metileno.

Habitualmente, o AM é utilizado para tingir algodão, seda e madeira [12] e embora não seja um dos corantes catiónicos mais tóxicos, o seu manuseamento pode causar vários danos como irritação da pele por contato, irritação nos olhos à queimaduras podendo causar danos permanentes, dificuldades em respirar, transpiração abundante, distúrbios gastrointestinais (enjoo, vômitos, diarreia e gastrite) confusão mental e efeitos sistémicos como metemoglobinemia, uma alteração do sangue, tanto em humanos como em animais [12], [18], [19]. A sua presença nas águas, tal como de outros corantes, para além de dar uma coloração, interfere na transmissão da luz e nos processos metabólicos biológicos, o que pode levar à destruição de populações aquáticas [9], [10]. Sendo que os corantes têm tendência a sequestrar metais e podem causar microtoxicidade a organismos aquáticos [9], [10]. É por isso relevante a remoção deste corante, e de outros, dos efluentes aquosos evitando o seu aparecimento em cursos de água.

Nas últimas décadas, são várias as técnicas desenvolvidas e reportadas para a remoção de corantes das águas residuais [10], [12] embora poucas tenham sido adotadas pelas indústrias têxtil e papelreira. [11], [12] As tecnologias tradicionais são consideradas inefetivas no tratamento de efluentes contendo corantes sintéticos [12], [13]. As técnicas podem ser divididas em categorias: processos (i) físicos, (ii) químicos e (iii) biológicos [9], [11], havendo autores [10] que adicionam a categoria (iv) processos acústicos, por radiação e elétricos. A Tabela 2-2 apresenta alguns métodos de remoção de corantes (existentes e emergentes) e as suas respetivas vantagens e desvantagens.

Tabela 2-2 – Métodos de remoção de corantes e as suas vantagens e desvantagens. Adaptado de [9], [11]

Método	Vantagens	Desvantagens
Coagulação e Flocculação	Simple e economicamente viável	Grande produção de lamas, problemas de manuseamento e eliminação.
Biodegradação	Economicamente atrativo, tratamento aceite pela sociedade.	Processo lento, necessário ambiente favorável ótimo, requer manutenção e nutrição
Adsorção em CA*	Adsorvente mais eficaz, removendo um largo espectro de corantes. Produz um efluente tratado de alta qualidade	Caro, regeneração cara com perda de adsorvente. Não adsorve alguns corantes, processo não destrutivo.
Permuta iónica	Não há perda de adsorvente na regeneração, eficaz	Não efetivo para todos os corantes, restrições economicas
Filtração por membranas	Remoção de todos os tipos de corantes, produz um efluente tratado de alta qualidade	Produz lamas concentradas, caro por necessitar de altas pressões, incapaz de tratar grandes volumes
Oxidação	Processo rápido e eficiente, simples de aplicar	Alto custo energético, necessita de químicos para ativação
Oxidação avançada	Não produz lamas, pouco ou nenhum consumo de químicos, eficiente para corantes recalcitrantes	Não viável economicamente, formação de produtos secundários, restrições técnicas
Biomassa viva	Baixo custo de operação, boa eficiência e seletividade, não têm efeito toxico nos micro-organismos	Processo lento, performance dependente de fatores externos (pH, sais)
Bioadsorventes seletivos	Economicamente atrativo, não é necessário regeneração, seletividade elevada.	Requer modificação química, processo não destrutivo.

* CA – Carvão activado comercial

2.2.2. Poluentes emergentes: Metoprolol

Como dito anteriormente, são considerados poluentes emergentes (PE) compostos de origem na atividade humana, em que os seus limites de concentração ainda não estão regulamentados [6]. Este grupo de poluentes abrange um grande espectro de produtos usados no dia a dia, como os pesticidas, cosméticos, produtos domésticos e de cuidado pessoal, fármacos, surfactantes, plasticizantes, aditivos industriais, entre outros [3], [6]. Ao contrário dos corantes estes poluentes não são persistentes, pois têm uma alta transformação quando nos efluentes, mas, tanto os poluentes como os seus produtos de transformação, causam efeitos negativos a curto e longo prazo devido à sua natureza e porque são continuamente introduzidos no ambiente [6]. Embora estes poluentes tenham várias origens contaminantes, como se pode ver na Figura 2-2, as fontes principais destes contaminantes, nas águas, são os efluentes urbanos não tratados e os efluentes das estações de tratamento de águas residuais (ETARs) [6], [20].

Os produtos farmacêuticos, após terem sido administrados e absorvidos pelos animais ou humanos para realizar a sua função terapêutica, são metabolizados noutros compostos químicos. No entanto uma parte significativa de qualquer medicamento é expelida do organismo, pelas fezes e urina, na forma não metabolizada ou na forma de metabolitos ativos [21], [22]. Como a maioria dos PEs, estes não são completamente removidos nas estações de tratamento e a presença dos fármacos e dos seus produtos de transformação em cursos de água tem vindo a ter cada vez mais atenção devido aos efeitos negativos [23].

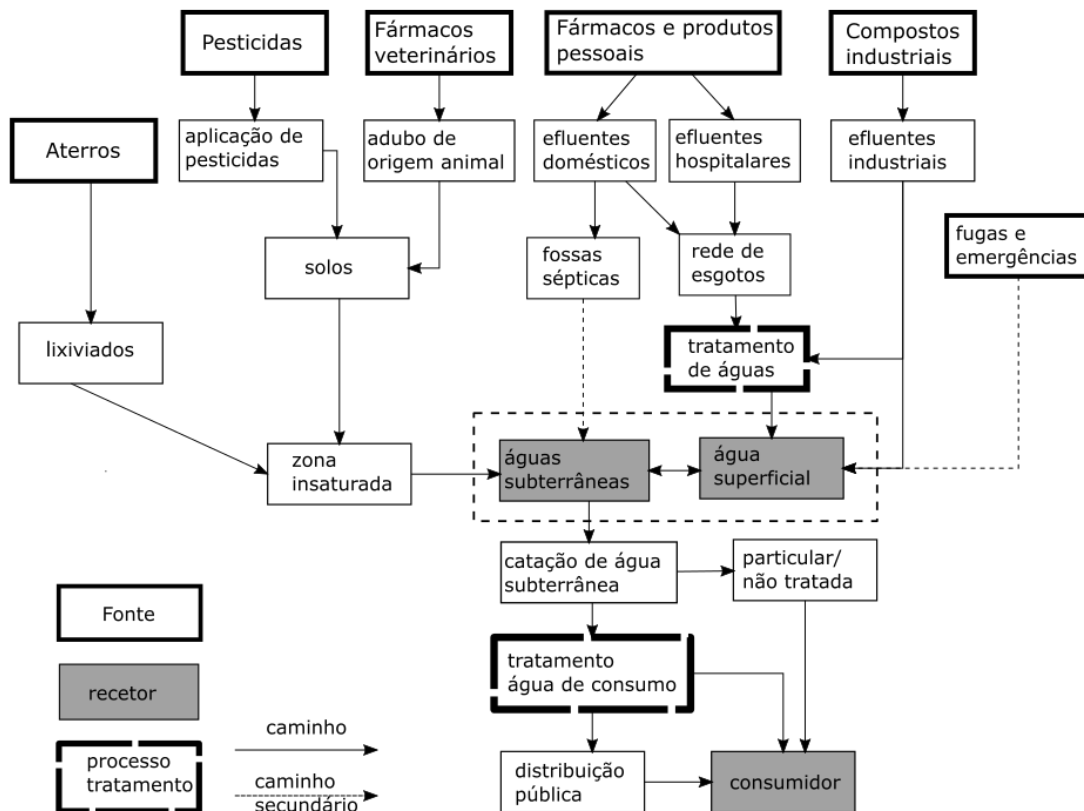


Figura 2-2 – Esquema de caminhos de alguns poluentes emergentes desde a origem ao recetor. Adaptado de [3]

Entre os fármacos mais vezes detetados e amplamente receitado pelos médicos temos o metoprolol (MTPL). O MPTL é um fármaco da classe dos β -bloqueadores que é utilizado no tratamento de problemas cardíacos, como hipertensão e arritmia, na proteção do coração após um ataque cardíaco e para problemas de ansiedade [21], [23], [24]. Este pode ser encontrado tanto em águas superficiais como em influentes e efluentes municipais e hospitalares, em concentrações que variam entre as ng/L e os $\mu\text{g/L}$ [3], [23], [25]. O MTPL tem uma baixa taxa de remoção nas estações de tratamento de águas convencionais, sendo em média de 40% [26].

Quimicamente, o MTPL (1-(isopropilamino)-3-[4-(2-metoxietil)fenoxi]propan-2-ol) é um composto muito estável, de natureza não biodegradável e hidrofílico. Testes de estabilidade hidrolítica mostram que o MTPL é estável a pH's 4, 7 e 9 com um tempo de meia-vida superior a 1 ano em ambientes aquáticos a 25°C. [23]–[25] Tem um pK_a entre 9,2 e 9,6 [24], [25], [27]. É habitualmente prescrito sob a forma de tartarato de metoprolol, onde duas moléculas de MTPL estão combinadas com um anião tartarato, Fig. 2-3. A sua solubilidade em água é de 16,9 g/L a 25°C, e o espectro de UV-Vis de uma solução aquosa de MTPL (no anexo A) apresenta dois máximos de absorção, um a $\lambda \approx 223$ nm e outro a $\lambda \approx 274$ nm [21], [25].

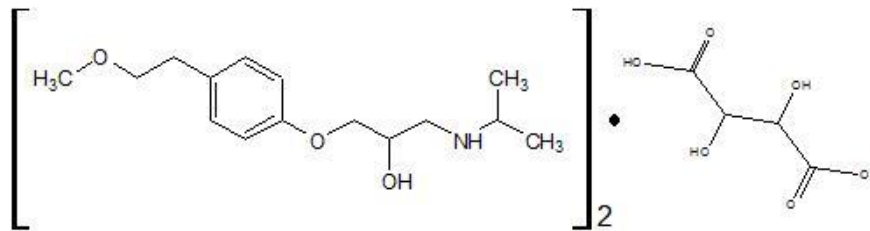


Figura 2-3 – Estrutura molecular do tartarato de metoprolol.

Para além dos efluentes da indústria farmacêutica, os efluentes urbanos contribuem para as concentrações de MTPL nas águas superficiais pois sabe-se que cerca de 5% do MTPL é excretado sem modificação após a sua administração. [28] Para além de um estudo toxicológico realizado a uma alga verde, *Scenedesmus vacuolatus*, que deu origem à Diretiva da U.E. 93/67ECC, classificando o MTPL de perigoso para a vida aquática quando $10 < EC_{50} < 100$ mg/L [23], [24], [29] não se conhecem os seus efeitos ecotoxicológicos a longo prazo. [23], [25]

Como já foi dito, os PEs não são eficazmente removidos pelos processos convencionais utilizados nas ETARs [3], [6], [20], [25], [26], [30]–[32] e alguns fármacos e respetivos metabolitos não são mineralizados por processos físico-químicos naturais [21]. São portanto necessárias novas tecnologias para atender a esta realidade.

No caso do MTPL, as tecnologias estudadas para a sua remoção passam principalmente por processos de oxidação avançados (POA) como a degradação foto catalítica [21], [25], [28] e remoção de MTPL por adsorção em diferentes matrizes [23], [24].

2.3. Adsorventes magnéticos

A adsorção é, das técnicas disponíveis para a remoção de poluentes orgânicos em efluentes, a mais usada devido à sua simplicidade, baixo custo e da sua efetividade [8], [33], [34]. Vários

materiais de baixo custo têm vindo a ser testados, de modo a substituir o carvão ativado [8], tais como minerais, zeólitos, biopolímeros, biomassa e resíduos agrícolas e industriais, entre outros. [12], [34] No entanto todos eles têm a característica de serem de muito pequenas dimensões, pois diminuindo o tamanho aumenta-se a área superficial aumentando a sua capacidade de adsorção. [8] Essa característica faz com que haja limitações na sua separação do efluente tratado [8], [33] restringindo a sua utilização ao sistema de leito fixo ou a colunas de adsorção empacotadas. [33] Assim os adsorventes magnéticos aparecem como alternativa promissora para o tratamento de águas, por permitirem uma rápida e fácil separação magnética dos adsorventes, não produzirem floculantes e por ser possível o tratamento de grandes caudais. [8], [33], [35], [36] Para além de também apresentarem uma grande área superficial, as partículas magnéticas têm um elevado número de sítios ativos à superfície, baixa resistência à difusão e elevadas propriedades magnéticas [15], [34], [36], sendo assim muito eficientes. A separação pode ser efetuada, a escala laboratorial por um ímã permanente, um eletroímã ou outro separador magnético apropriado. À escala industrial a separação é possível recorrendo-se a separadores magnéticos industriais que são normalmente utilizados na indústria do aço, por exemplo [35]. Após a separação magnética, as partículas podem ser regeneradas, podendo por vezes recuperar-se o poluente, e serem usadas de novo [15], [36].

A combinação de materiais não-magnéticos com nano ou micropartículas magnéticas resulta na formação de um (bio)compósito que responde a campos magnéticos externos [35], sendo que existe um leque muito amplo de materiais não-magnéticos, entre polímeros sintéticos e naturais e resíduos agrícolas [15], [33], [35], [36], com o qual se pode combinar, fazendo com que as nanopartículas magnéticas sejam versáteis. [37] O revestimento com polímeros, para além da funcionalização química da partícula, necessária para a interação com os compostos poluentes, tem também como função de prevenir a agregação que ocorreria em partículas magnéticas sem revestimento e aumentar a sua dispersão em meios aquosos [15], [33]. Os materiais mais frequentemente utilizados para a produção de adsorventes magnéticos são à base de óxidos de ferro, tais como a magnetite (Fe_3O_4), maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$) [15], [33]–[37]. Estes não mostram toxicidade elevada e têm baixo custo de produção, por isso tornam-se um material atrativo para desenvolver sistemas de tratamento de águas [33].

2.4. O carragenano

A utilização de biopolímeros, nomeadamente da família dos polissacarídeos, na indústria química tem vindo a aumentar significativamente como alternativa aos polímeros sintéticos, mas principalmente na indústria alimentar e farmacêutica [38], [39].

O carragenano (CRG) é um biopolímero presente em várias plantas marinhas vermelhas da família das *Rhodophyceae* [23], [33], [38], [39]. O ι - e κ -carragenano são compostos alternadamente por unidades de D-galactose e 3,6-anidro-galactose (3,6-AG) ligados por ligações glicosídicas em α -1,3 e β -1,4, com substituintes do grupo sulfato, em diferentes proporções. κ -CRG contém 25% de sulfato éster e o ι -CRG 32%. Por vezes encontram-se na sua composição outros sacarídeos como xilose e glucose, por exemplo [23], [38], [39]. A sua cadeia é linear, sendo portanto considerado da família dos polissacarídeos lineares sulfatados aniónicos [39].

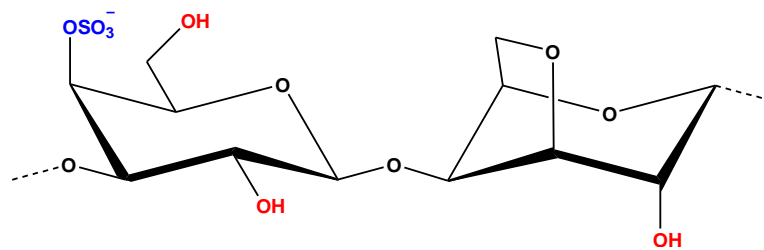


Figura 2-4 – Unidade de repetição do κ -carragenano

Para além das características comuns a muitos biopolímeros, como a baixa toxicidade e ser biodegradável e biocompatível [23], [33], o carragenano tem a capacidade de formar hidrogéis, devido a ponte anidro (ι - e κ -) [40], o que o torna interessante como agente gelificante na indústria alimentar e farmacêutica [33], [39].

A utilização de carragenano como adsorvente de poluentes não é extensivamente estudada devido à sua larga utilização na indústria alimentar e farmacêutica, ao contrário de outros biopolímeros [9], [11]. Os biopolímeros diversas vezes reportados na literatura na remoção de corantes incluem, o ácido glutâmico [15], o quitosano [41], o amido [42], entre outros, sendo que adsorventes contendo CGR foram reportados no trabalho de Salgueiro *et al.* [33] e de Mahdavinia *et al.* [43]. O trabalho de Nanaki *et al.* [23] estudou a adsorção de fármacos em adsorventes de carragenano.

2.5. Modelos aplicados a adsorção

2.5.1. Cinética de adsorção

Os estudos de cinética são importantes para a compreensão dos mecanismos de adsorção em sistemas fluído-sólido [19], [44]. Os estudos são realizados em *batch*, é então possível seguir ao longo do tempo a evolução da concentração do adsorvato na solução, uma vez que é conhecido a quantidade de adsorvente e de adsorvato. São ainda fixos parâmetros tais com a temperatura, a agitação ou o pH [44]. Os dados obtidos nos testes de cinética dão-nos informações sobre o tempo necessário para atingir o equilíbrio e para completar a adsorção o que determina a taxa de remoção [8]. Estes dados são importantes para escolher as condições de operação ótimas para o *scale up* de um processo *batch* em grande escala ou até para um processo contínuo [9], [45].

Para descrever o comportamento cinético existem vários modelos matemáticos, muitos deles com uma abordagem mais simplificada [44]. Os modelos mais utilizados para uma primeira análise são o modelo de pseudo-1ª ordem (P10) e o de pseudo-2ª ordem (P20) [8]. Estes modelos têm sido aplicados para descrever vários sistemas de adsorção, como adsorção de corantes em carbono ativado [9], compósitos magnéticos [8], [33] ou a adsorção de fármacos em diferentes adsorventes [23]. O modelo P10 é expresso pela equação 1, sendo a forma integrada linearizada dada pela equação 2. Do mesmo modo o modelo P20 pode ser expresso pela equação 3 e 4, forma diferencial e integrada linearizada respetivamente [3],[9]. Nas Equações 1 - 4, q_e e q_t (mg/g) são a capacidade de adsorção no equilíbrio e no tempo t (min), respetivamente, e k_1 e k_2 (min^{-1}) são as constantes de velocidade de P10 e P20, respetivamente.

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

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

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

2.5.2. Isotérmicas de adsorção

A isotérmica de adsorção é importante tanto de um ponto de vista teórico como prático [36]. De um modo geral, uma isotérmica de adsorção é uma curva que descreve o fenómeno que governa a retenção/libertação/mobilidade de uma substância entre o meio aquoso e uma fase sólida, a uma temperatura e pH constante em condições de equilíbrio [46]. O equilíbrio de adsorção é atingido quando a fase contendo o adsorvato esteve em contacto o tempo suficiente com o adsorvente para que a concentração na solução esteja em equilíbrio dinâmico com a concentração na interface [46], sendo que as isotérmicas expressam o rácio entre a quantidade adsorvida e a concentração do adsorvato na fase líquida [43], [46]. As equações de equilíbrio são utilizadas para descrever os dados experimentais, sendo que os parâmetros obtidos dos modelos aplicados dão-nos informações sobre o mecanismo de sorção, as propriedades da superfície, a afinidade do adsorvente e sobre as interações entre adsorvato e adsorvente [15], [36]. É por isso importante estabelecer as correlações mais apropriadas a cada sistema para uma adequada interpretação dos resultados para a otimização do dimensionamento de um sistema de adsorção [36], [46].

Existem diversos modelos matemáticos, com abordagens diferentes, para descrever isotérmicas de adsorção de um componente [46]. Os mais utilizados para uma primeira análise são a isotérmica de Langmuir e a isotérmica de Freundlich, são modelos de dois parâmetros [46], utilizados para sistemas com corantes [9], [15], [33] e fármacos [23], [24]. Existem outros modelos tais como isotérmica de Sips, de Redlich-Peterson, de Flory-Huggins, entre outros que estão descritos na literatura [46].

2.5.2.1. Isotérmica de Langmuir

A isotérmica de Langmuir (iL) é dos modelos mais usados para aplicações práticas [47]. Foi o primeiro modelo a propor uma teoria coerente de adsorção numa superfície plana desenvolvida de um ponto de vista cinético [48], tendo sido desenvolvido para descrever a adsorção gás – sólido em carvão ativado mas é normalmente aplicado para qualificar e diferenciar a performance de diferentes biosorventes [46].

O modelo assume que a adsorção é feita em monocamada, isto é, a largura da camada de adsorvato é de uma molécula, com a adsorção a ocorrer apenas num número finito e fixo de centros ativos localizados; que a superfície é homogénea, isto é que a energia de adsorção é constante em todos os centros ativos, logo têm todos a mesma afinidade com o adsorvato; por fim cada centro ativo pode adsorver apenas uma molécula ou átomo [46], [48].

Graficamente, a iL é caracterizada por um patamar, que representa o ponto de equilíbrio, uma vez que uma molécula ocupa o centro ativo não pode ocorrer mais adsorção. A isotérmica é expressa matematicamente pela Equação 5, forma não linear, e Equação 6 para a forma linear, onde K_L (L/mg) é a constante da isotérmica de Langmuir, C_e (mg/L) a concentração de equilíbrio do adsorvato na solução e q_{max} (mg/g_{ads}) é a capacidade máxima de adsorção em monocamada [46].

Associado à iL existe uma constante adimensional, conhecida como fator de separação (R_L) definida pela Equação 7, onde C_0 (mg/L) é a concentração inicial do adsorvato em solução. No contexto da isotérmica este fator indica a natureza da adsorção, assim a adsorção é não favorável para $R_L > 1$, linear para $R_L = 1$, favorável para $0 < R_L < 1$ e irreversível para $R_L = 0$ [46].

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

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

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

2.5.2.2. Isotérmica de Freundlich

O modelo de isotérmica de Freundlich (iF) foi o primeiro modelo empírico conhecido para descrever a adsorção não ideal, reversível e não restrita a monocamada [46], [48]. A iF foi desenvolvida para demonstrar que a razão do adsorvato numa dada quantidade de adsorvente e na solução não era constante em soluções de diferentes concentrações. Este modelo assume:

- Adsorção em multicamada;
- Distribuição não uniforme da entalpia de adsorção e afinidade através da superfície heterogénea

Nesta perspetiva, a quantidade adsorvida é a soma da adsorção em todos os centros ativos (cada um com energia de ligação) com os centros ativos mais fortes a serem ocupados primeiro, até que o processo de adsorção esteja completo e a energia de adsorção decresça exponencialmente. A iF é largamente aplicada a sistemas heterogéneos, principalmente para

compostos orgânicos ou espécies muito interativas em carbono ativado e "peneiras" moleculares [46].

A isotérmica é expressa pela Equação 8 e 9, forma não linear e linear respetivamente, onde n é a intensidade da adsorção e $K_F \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right) \left(\frac{\text{L}}{\text{g}}\right)^n$ é a constante de adsorção de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção. O declive varia entre 0 e 1 indicando a intensidade de adsorção ou a heterogeneidade da superfície, quanto mais próximo de 0 mais heterogénea é a superfície. Um valor abaixo de 1 indica um processo de quimisorção, enquanto um valor acima da unidade indica adsorção cooperativa.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (8)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (9)$$

2.5.2.3. Isotérmica híbridas de Langmuir e Freundlich

A isotérmica de Redlich-Peterson (iRP) e a isotérmica de Sips (iS) são ambas isotérmicas que combinam a isotérmica de Langmuir e de Freundlich numa equação empírica e têm três variáveis [46].

A iRP tem uma dependência linear na concentração no numerador e uma dependência exponencial no denominador, como se pode ver na Equação 10, representando o equilíbrio numa gama de concentrações, onde K_R (L/g), a_R (mg^{-1}) são constantes da iRP e g é o expoente da isotérmica. O modelo pode ser aplicado em sistemas tanto homogéneos como heterogéneos devido à sua versatilidade. A concentrações mais altas, aproxima-se da isotérmica de Freundlich ($g \rightarrow 0$) e a baixas concentrações está de acordo com a isotérmica de Langmuir ($g \rightarrow 1$). A Equação 11 representa a forma linear do modelo [46].

A iS foi deduzida para prever sistemas heterogéneos de adsorção e ultrapassar as limitações do aumento da concentração de adsorvato associado com a isotérmica de Freundlich. Tal com na iRP, o modelo a baixas concentrações reduz-se à iF e a altas concentrações prevê o comportamento característico da iL [46]. O modelo pode ser expresso de vários modos, sendo que a Equação 12 põe em evidência a capacidade máxima de adsorção - q_S (mg/g) - e onde K_S (L/g) é a constante da iS e β o expoente da isotérmica.

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^g} \quad (10)$$

$$\ln\left(\frac{K_R C_e}{q_e} - 1\right) = g \ln(C_e) + \ln(a_R) \quad (11)$$

$$q_e = \frac{q_s (K_S C_e)^\beta}{1 + (K_S C_e)^\beta} \quad (12)$$

3. Procedimento experimental

3.1. Reagentes

Os reagentes utilizados para as sínteses e ensaios encontram-se enumerados de seguida:

- 3-(trietoxisilil)propil isocianato (ICPTES), pureza de 95% e M=247,36 g/mol da Sigma-Aldrich
- Ácido Clorídrico (HCl)
- Água ultra pura (água Milli-Q)
- Amónia 25% em NH₃
- Azul de Metileno de Riedel-de Haën
- Cloreto de potássio (KCl), pureza ≥99,0% e M=74,55 g/mol de Sigma-Aldrich
- Etanol absoluto
- Hidróxido de Potássio (KOH) PA de LabChem
- κ-carragenano, (Fluka)
- Metanol absoluto
- Metoprolol tartrato (MTPL), pureza 98,0+% e M= 684,82 g/mol de Alfa Aesar
- N,N-dimetil formamida (DMF) anidro de Carlo Erba
- Nitrato de Potássio (KNO₃),
- Sulfato de Ferro(II) heptahidratado (FeSO₄ · 7H₂O), pureza ≥99,9% de Sigma-Aldrich
- Tetraetil-ortosilicato (TEOS), pureza ≥99,9% de Sigma-Aldrich

3.2. Preparação e caracterização de materiais adsorventes

A síntese do adsorvente magnético inclui três etapas: 1) síntese das nanopartículas magnéticas, 2) síntese do precursor contendo o biopolímero e 3) revestimento das nanopartículas magnéticas usando o precursor. Um pedido de patente sobre a síntese e funcionalização das partículas foi entregue, aguardando aprovação.

3.2.1. Síntese de nanopartículas magnéticas

As nanopartículas magnéticas de óxido de ferro foram sintetizadas por hidrólise oxidativa do sulfato de ferro(II) em condições alcalinas. Previamente, água Milli-Q foi desoxigenada com N₂ durante 2 horas em constante agitação. Num balão adicionou-se 25 mL de água desoxigenada, 1,899 g de KOH e 1,519 g de KNO₃. Com N₂ a borbulhar, a mistura foi aquecida a 60°C e agitada mecanicamente a 500 rpm. Após completar a dissolução dos sais, adicionou-se gota-a-gota, ao balão 25 mL de uma solução aquosa de 4,745 g de FeSO₄ · 7H₂O e aumentou-se a agitação para 700 rpm (após a adição do sal de Fe²⁺ a solução apresenta uma cor verde escuro). Deixou-se a mistura reagir durante 30 min. Após a reação terminar

transferiu-se o balão para um banho de óleo a 90°C, com N₂ a borbulhar e sem agitação durante 4 horas. O produto resultante, um pó precipitado preto, foi separado magneticamente e lavado de seguida repetidamente com água desoxigenada e etanol, e seco por evaporação. A caracterização do produto foi realizada por espectroscopia FT-IR e análise elementar.

3.2.2. Síntese do precursor contendo κ-carragenano

O precursor contendo carragenano (SiCRG) é sintetizado a partir de κ-carragenano e o agente silanizante ICPTES.

Adiciona-se num balão 1 g de κ-carragenano seco, 13 mL de DMF seco e 1,3 mL de ICPTES, deixando em refluxo com atmosfera inerte de azoto (N₂) a 100°C (banho de óleo) durante 24 horas com agitação magnética (Figura 3-1)

Após a reação terminada, deixa-se arrefecer e adiciona-se metanol seco. O produto obtido é retirado do balão e colocado em *ependorfs* com metanol e centrifugado, sendo retirado o líquido sobrenadante. Este processo é repetido mais 19 vezes com metanol seco e 3 vezes com etanol seco e tem como objetivo eliminar o DMF. Em seguida os compostos voláteis são retirados por evaporação a vácuo para obter um produto sólido. A monitorização da reação e das lavagens e a caracterização do precursor foram realizadas por espectroscopia de infravermelhos (FT-IR). Foi efetuada análise elementar do composto final.



Figura 3-1 – Montagem experimental da síntese do precursor contendo κ-carragenano.

3.2.3. Revestimento das nanopartículas magnéticas

A síntese dos adsorventes passa pelo encapsulamento das nanopartículas magnéticas (preparadas anteriormente) com um revestimento de um material híbrido composto por uma rede de sílica e κ -carragenano. Este revestimento é obtido pelo método sol-gel de uma mistura de TEOS e de precursor SiCRG realizado na presença das nanopartículas magnéticas. Para o encapsulamento foi preparada uma dispersão em etanol (38 mL) de nanopartículas de Fe_3O_4 (40 mg) que foi levada ao sonicador, sendo mantida num banho de gelo. Após 15 minutos foi adicionado, gradualmente, amónia (2,4 mL) e uma mistura de precursor SiCRG e de TEOS na proporção molar de Si 1:10, respetivamente (num total de 2 mmol Si), resultando numa suspensão que foi deixada no sonicador durante 2 horas num banho de gelo. As partículas foram de seguida recolhidas magneticamente, utilizado um íman de NdFeB, e lavadas com etanol.

3.3. Ensaios de remoção

O procedimento utilizado nos ensaios de remoção é igual tanto para o AM como para o MTPL. Em todos os ensaios utilizaram-se as nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{SiCRG}$ como adsorvente variando apenas as gamas de concentrações, o pH das soluções utilizadas e outros parâmetros que estarão mencionados nas respetivas descrições. A concentração de AM e de MTPL nas soluções foi quantificada por espectroscopia UV-Visível pela medida da absorvância a $\lambda = 665$ nm (AM) e $\lambda = 223$ nm (MTPL). As respetivas curvas de calibração estão incluídas no Anexo B (Figuras 7-3 e 7-4).

3.3.1. Avaliação do efeito de pH na remoção

O pH da solução a tratar tem influência na taxa de remoção. No caso do AM é possível encontrar na literatura estudos onde a maior taxa de remoção em κ -carragenano apresentada é a pH=9 [9], [33].

Para avaliar o seu efeito na remoção de MTPL e determinar o pH ótimo realizaram-se ensaios de remoção com soluções de diferentes pH. Preparam-se 4 soluções com concentração de 40 mg/L de MTPL com as soluções aquosas de pH 5, 6, 7 e 8 previamente preparadas, para dissolver o fármaco a 40°C. Colou-se em cada porta amostras 2,5 mg de nanopartículas de adsorvente e adicionou-se 5 mL das soluções de MTPL, colocando-os a agitar num agitador rotativo durante 30 min a 25°C. Ao fim deste tempo, retirou-se uma alíquota de 1 mL de cada frasco que foram sujeitas a separação magnética (Figura 3-2). Retirou-se de seguida 0,7 mL dos líquidos sobrenadantes que foram diluídos com as respetivas soluções aquosas a pH

definido. Analisaram-se as amostras por espectroscopia de UV-Vis para quantificar o MTPL removido.

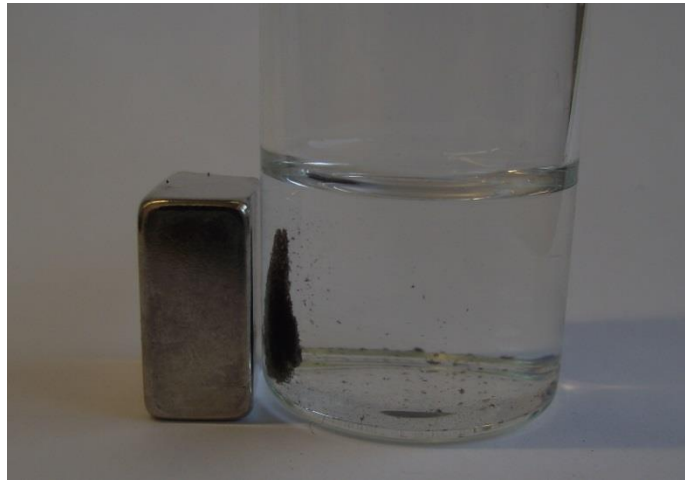


Figura 3-2 – Separação magnética das NPs com um íman.

3.3.2. Ensaio de cinética

Numa primeira fase, realizaram-se os ensaios cinéticos para o AM. Prepararam-se 3 soluções de 100 mL de AM com concentração de 20 mg/L, 80 mg/L e 120 mg/L, utilizando uma solução aquosa de pH=9 previamente preparada com amónia concentrada (NH_4OH 25%) para dissolver o corante. Num tubo de *falcon* foi adicionado 10 mg de nanopartículas adsorventes e 20 mL de uma solução de AM, sendo de imediato colocado o tubo no agitador rotativo. Foram retiradas alíquotas de 0,7 mL ao longo do tempo para tubos de *eppendorfs*, que foram sujeitos a separação magnética. Retiraram-se alíquotas de 0,5 mL do líquido sobrenadante da separação que foram diluídas com uma solução de KCl 1M (Figura 3-3) e analisadas por espectroscopia de UV-Vis. Os ensaios foram realizados à temperatura de 25°C. O processo foi repetido e replicado para as restantes concentrações.



Figura 3-3 – Resultado visual da remoção de AM ao longo do tempo, de 0 a 5h, após separação magnética.

Para os ensaios de cinética de remoção de MTPL prepararam-se 2 soluções de MTPL de concentrações de 20 e 40 mg/L com a solução aquosa de pH=7, com dissolução do fármaco a 40°C. O procedimento e as condições são iguais aos ensaios com as soluções de AM, exceto que neste caso, quando necessário, o sobrenadante foi diluído com a solução aquosa de pH=7 após a separação magnética.

3.3.3. Isotérmicas de adsorção

O procedimento seguido para a realização das isotérmicas foi muito semelhante ao do ensaio cinético. Prepararam-se várias soluções de 20 mL de AM com concentrações entre 20 mg/L e 250 mg/L, que foram preparadas por diluição de soluções de 200 ou 250 mg/L com uma solução aquosa de pH=9 previamente preparada. Em tubos de *falcon*, adicionou-se 5 mL de cada solução e 2,5 mg de nanopartículas adsorventes, levando a agitação durante 3 horas. Após este tempo, as soluções foram sujeitas a separação magnética e foram retiradas alíquotas do sobrenadante, que foram diluídas com uma solução de KCl 1M e analisadas por espectroscopia de UV-Vis. Os ensaios foram realizados à temperatura de 25°C.

No estudo da isotérmica de MTPL, preparam-se soluções na gama de concentrações de 20 a 1000 mg/L, cada solução preparada individualmente com a solução aquosa de pH=7, previamente preparada. O procedimento e as condições são iguais aos ensaios com as soluções de AM, exceto que neste caso o tempo de agitação foi de 24 horas e as diluições, quando necessárias, foram com solução aquosa de pH=7.

3.3.4. Regeneração do adsorvente

Os ensaios de regeneração compreenderam a lavagem das nanopartículas para desorção do adsorvato e a reutilização noutra ciclo de remoção.

Numa primeira fase selecionaram-se, a partir dos resultados das isotérmicas de adsorção, as condições experimentais que conduzem a uma grande taxa de remoção. Os testes de regeneração foram utilizando estas condições. Separaram-se magneticamente as nanopartículas da amostra selecionada, retirando o máximo possível de sobrenadante. Procederam-se as lavagens.

No caso da remoção de AM, efetuaram-se aproximadamente 30 lavagens às nanopartículas com 10 mL de solução de KCl 1M, 2 lavagens com água destilada e 2 lavagens finais com etanol, cada uma delas seguida de agitação e de separação magnética, e foram secas por evaporação. De seguida, reutilizaram-se as nanopartículas para ensaios de remoção de AM,

seguindo o procedimento 3.3.2., de uma solução com a mesma concentração inicial que a selecionada, durante 3 horas. Este procedimento foi repetido 5 vezes.

As concentrações finais foram monitorizadas por espectroscopia de UV-Vis.

3.4. Equipamento e instrumentação

- Equipamento de agitação: a agitação para os ensaios de remoção, tanto para o AM como para o MTPL, foi conseguida utilizando um agitador rotativo Grant Bio PTR-25 360º Vertical, a velocidade constante, 30 rpm.
- Controlo de temperatura: as temperaturas de operação e a sua manutenção foram conseguidas recorrendo ao Agitador orbital termostático KS 4000I Control da IKA.
- Espectroscopia de UV-Visível: para a determinação das concentrações das soluções de AM e de MTPL nos ensaios de remoção foi utilizado o espectrofotómetro UV-Vis Jasco U-560, utilizando células de quartzo com percurso ótico de 10mm e água destilada como referencia.
- Espectroscopia de Infravermelhos: os espectros de infravermelho de transformadas de Fourier (FT-IR) foram realizados no estado sólido. Recorreu-se a um espectrofotómetro Brucker optic Tensor 27 com um acessório de reflexão total atenuada (ATR) horizontal. Especificou-se uma resolução de 4 cm^{-1} e 256 varrimentos, estando os resultados em modo de absorvância.
- Medição de pH: para preparação de soluções aquosas com pH definido foi utilizado o equipamento Consort C861, calibrado com soluções padrão de pH=4 e pH=7.
- Centrífuga: para as lavagens do precursor foi utilizada a centrífuga Spectrafuge 24D de Labnet International Inc., durante 10 minutos a 13000 rpm.
- Sonicador: durante o revestimento das partículas foi utilizado o sonicador “Sonics vibra-cell” com uma sonda de ultrassons para aumentar a dispersão das nanopartículas.
- Análise elementar: para determinar o teor em C, H, S e N das nanopartículas utilizadas, recorreu-se ao equipamento Leco Truspec-Micro CHNS 630-200-200.
- Medições de potencial Zeta e tamanho hidrodinâmico: utilizou-se como equipamento o Zetasizer Nanoseries da Malvern Instruments para a determinação da carga superficial das partículas.

- Área superficial das nanopartículas: foi determinada através do método BET de adsorção de N_2 com o equipamento Gemini V2.0 Micromeritics.
- Diâmetro e volume dos poros: foram determinados a partir de medidas de adsorção/desorção de N_2 ; o tamanho dos poros foi determinado pelo ramo de desorção usando o Barret-Joyner-Halenda (BJH) e o volume foi calculado através da quantidade adsorvida.
- Microscopia eletrónica: a morfologia e o tamanho das nanopartículas foram analisados por microscopia eletrónica de transmissão (TEM). Foi utilizado um microscópio TEM Hitachi H-9000 a operar a 300 kV. As amostras foram preparadas por evaporação do solvente de uma suspensão diluída de nanopartículas numa grelha de cobre revestida com um filme de cobre. Recorreu-se ao programa ImageJ para calcular o diâmetro médio das nanopartículas e revestimento, utilizando uma amostra de 100 nanopartículas.
- Propriedades magnéticas: as medições foram realizadas num magnetómetro MPMS-3 da Quantum Design, equipado com um modo de aquisição Vibracional combinado com um detetor baseado num dispositivo *Superconducting Quantum Interference*, do Departamento de Física da UA. As condições de medição foram de 300K e campos magnéticos na gama de 70 kOe até 0 Oe.

4. Análise dos resultados e discussão

4.1. Caracterização do adsorvente

4.1.1. Síntese dos materiais

As partículas revestidas foram sintetizadas de acordo com o procedimento descrito na seção 3.2. que envolve três etapas principais: a síntese de nanopartículas de magnetite (Fe_3O_4), a síntese do precursor contendo o biopolímero κ -carragenano (SiCRG), e o revestimento das nanopartículas de Fe_3O_4 com um material híbrido à base de sílica e SiCRG.

A magnetite foi sintetizada por hidrólise oxidativa de ferro(II) em condições alcalinas, que tem três passos reacionais. Primeiro forma-se o hidróxido de ferro(II) ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) por ação de OH^- . Depois o $\text{Fe}(\text{OH})_2$ é parcialmente oxidado a *goethite* (2FeOOH). A magnetite é obtida por reação entre o hidróxido de ferro(II) e a goethite que ocorre quando a mistura foi deixada a repousar 4h a uma temperatura superior, produzindo assim NPs com diâmetro de cerca de 50 nm. Na Figura 4-1 encontra-se o esquema das reações envolvidas na síntese.

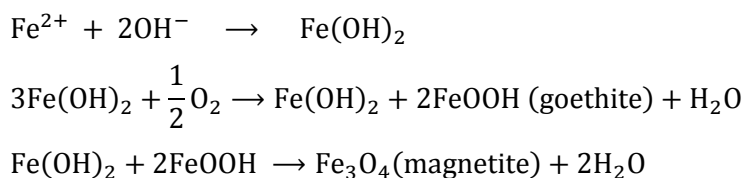


Figura 4-1 – Reações envolvidas na formação de magnetite pelo método de hidrólise oxidativa

O precursor foi obtido pela reação entre o κ -carragenano (κ -CRG) com o ICPTES, na presença de DMF, onde o grupo isocianato do ICPTES reage com os grupos hidroxilo do κ -carragenano, formando uma ligação uretano, obtendo-se o composto final, Figura 4-2.

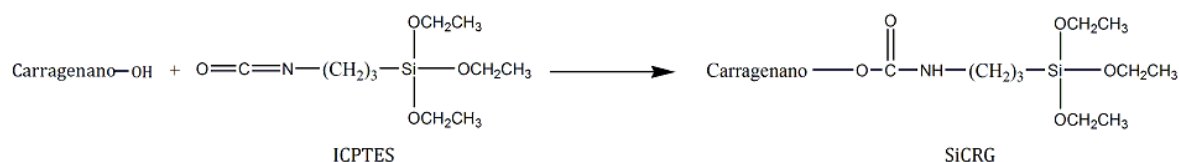


Figura 4-2 – Esquema da reação entre o κ -carragenano e o ICPTES para obter o precursor.

Para o revestimento das NPs utilizou-se o método sol-gel. A hidrólise e condensação da mistura de TEOS e de precursor de κ -CRG decorrem na presença de uma dispersão de partículas de magnetite, Figura 4-3, formando-se uma camada de um material híbrido que

inclui SiO_2 e SiCRG em volta da magnetite. A hidrólise e condensação do TEOS ocorre segundo a equação seguinte:

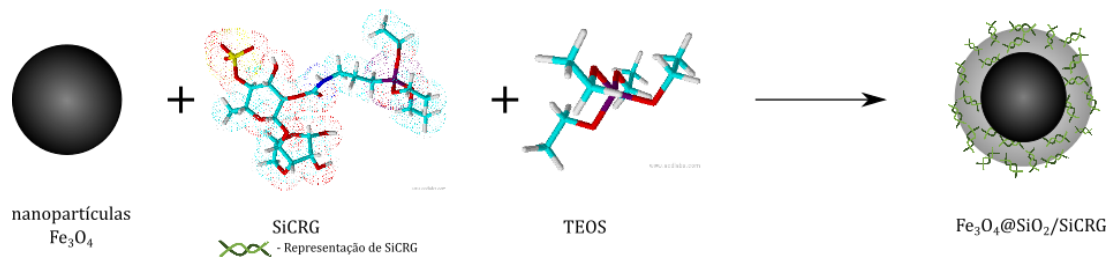
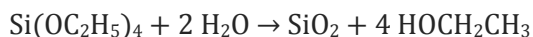


Figura 4-3 – Esquema do revestimento das nanopartículas de magnetite

4.1.2. Espectros de infravermelhos

A análise de FT-IR foi usada para identificar os grupos funcionais presentes nas NPs revestidas (adsorvente), que foram comparados com as NPs de magnetite e com o κ -CRG verificando assim que foram revestidas corretamente. Na Figura 4-4 pode ver-se o espectro de FTIR das NPs magnetite, do κ -CRG e do adsorvente. No espectro das NPs de magnetite (Figura 4-4a) pode observar-se uma banda a 545 cm^{-1} , que corresponde à vibração da ligação Fe–O [33], [49]. Esta banda também pode ser vista no espectro das NPs revestidas, a 543 cm^{-1} , mas com uma intensidade menor. No espectro das NPs revestidas (Figura 4-4c) podemos ver ainda várias bandas que são características do κ -CRG, confirmando a sua presença no revestimento. Estas incluem a banda na zona de 1229 cm^{-1} que corresponde à vibração alongação assimétrica da ligação S–O do grupo sulfonato do κ -CRG, as bandas a 1034 e 1062 cm^{-1} da vibração da alongação das ligações C–OH e C–O, respetivamente, e a banda na zona de 843 cm^{-1} correspondente a alongação da ligação de C–O–S (associada a $\alpha(1-3)$ -D-galactose) [23], [33]. Observam-se ainda as bandas a 1701 cm^{-1} , correspondente à vibração de alongação da ligação C=O do uretano com pontes de hidrogénio [50], e a banda a 950 cm^{-1} da vibração de deformação de Si–OH [51], o que nos confirma o revestimento com sílica da NPs. A presença da banda da ligação uretano confirma que o biopolímero κ -CRG está ligado covalentemente à rede siliciosa. Embora não sejam visíveis, por coincidirem com o biopolímero, a banda na zona de 1040 cm^{-1} , característica da vibração de alongação assimétrica da ligação Si–O, é característica da sílica. [51]

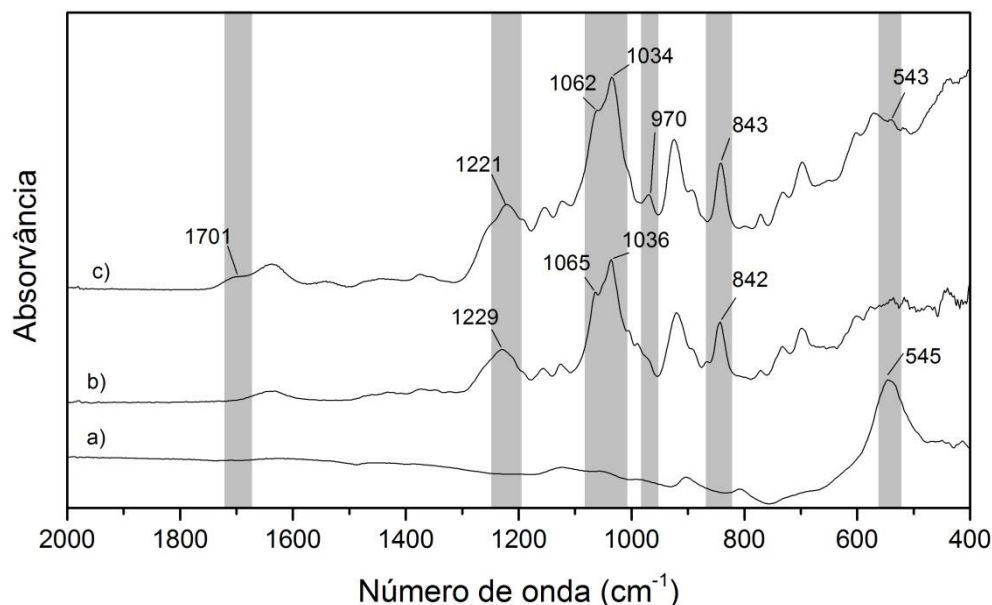


Figura 4-4 – Espectro de infravermelho de a) NPs de magnetite, b) κ -CRG e c) NPs revestidas

4.1.2. Análise Elementar

As NPs foram sujeitas a análise elementar para determinar a sua composição percentual de elementos químicos, como o carbono (C), hidrogénio (H), azoto (N) e enxofre (S), para complementar o conhecimento obtido sobre a sua composição química através dos espectros de infravermelho. Os resultados obtidos para a magnetite e NPs revestidas encontram-se na Tabela 4-1. A deteção de enxofre nas NPs revestidas, 4,08%, vai ao encontro da presença dos grupos funcionais (sulfonato) que o κ -carragenano apresenta na sua estrutura. Deteta-se um aumento da percentagem de azoto nas NPs revestidas, cerca de 0,6% provando assim que o azoto do precursor (proveniente do ICPTES) está presente no revestimento das NPs. Podemos ainda verificar que as percentagens de carbono e de hidrogénio aumentaram, de 0,08% para quase 25% e de 0,34% para aproximadamente 4,5%, respetivamente, após o revestimento das NPs de magnetite, resultado coerente com a introdução de um polissacarídeo, polímero rico em carbono e hidrogénio na sua composição. Estes resultados indicam o correto revestimento das NPs.

Tabela 4-1 – Resultados da análise elementar as NPs de magnetite e as NPs revestidas

Amostra	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Fe ₃ O ₄	0,08	0,34	0,17	-----
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /SiCRG	24,79	4,46	0,620	4,08

4.1.3. Microscopia

Na Figura 4-5 são apresentadas imagens de microscopia eletrônica de transmissão das NPs de magnetite (a) e revestidas (b). Pode-se ver nas imagens que as NPs têm um forma esférica com 2 regiões diferentes, uma mais escura, correspondente ao núcleo de magnetite, e uma zona à sua volta mais clara que corresponde ao revestimento de $\text{SiO}_2/\text{SiCRG}$. O tamanho médio das NPs de magnetite determinado foi de $46,3 \pm 9,3$ nm, próximo do tamanho esperado resultante da síntese, e após o revestimento o tamanho médio aumentou ligeiramente para $57,4 \pm 8,2$ nm, indicando que a espessura da capa que reveste as nanopartículas é de aproximadamente $5,0 \pm 1,6$ nm.

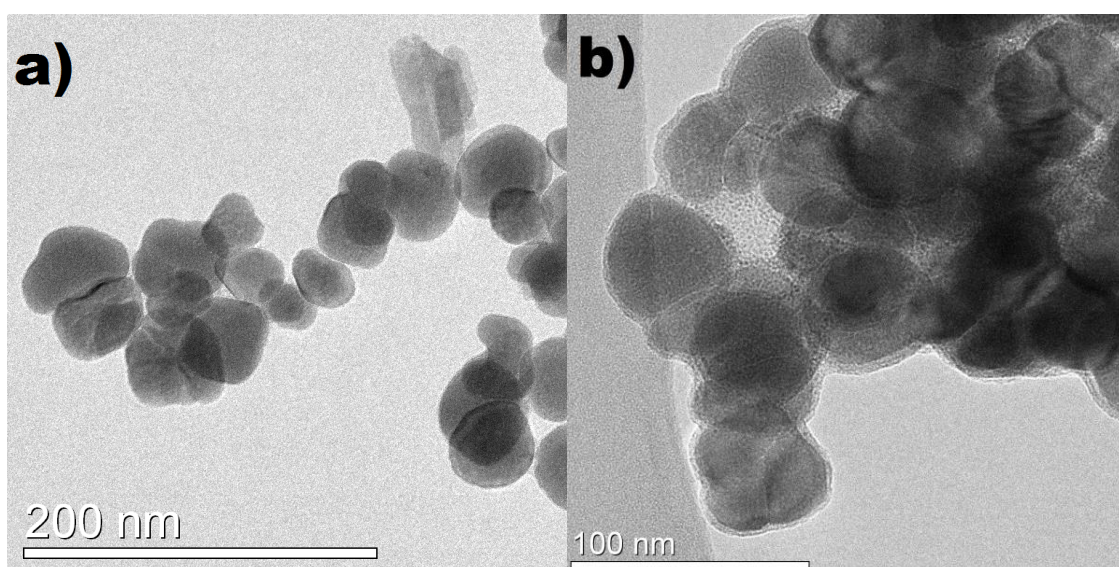


Figura 4-5 – Imagens TEM de a) NPs magnéticas e b) NPs revestidas

4.1.4 Área superficial e potencial zeta

Analisando os resultados obtidos da análise BET, Tabela 4-2, pode-se verificar que a área superficial das NPs revestidas diminui cerca de um quarto em relação as NPs de magnetite, sendo que o diâmetro dos poros diminui de 7,8 para 4,8 nm e em consequência o volume dos poros também diminui mais de metade. A diminuição da área superficial pode ser explicada pelo aumento do tamanho das nanopartículas após o revestimento, tal como se observa nas imagens de microscopia, Figura 4-5, combinada com a diminuição da porosidade.

As medições do potencial zeta (ζ) das NPs revestidas a diferentes pH's, Figura 4-6, revelam que a carga superficial é negativa nos três pH's estudados, pH=5, 7 e 9. Esta carga negativa pode ser explicada pelo facto do revestimento conter um polímero aniónico que tem na sua composição o grupo sulfonato. A sua carga nos diferentes pH's varia ligeiramente entre os

$-39,9 \pm 1,06$ e $-42,5 \pm 0,38$ mV, sugerindo que a carga superficial das NPs revestidas se mantém estável para o intervalo de pH estudado.

Tabela 4-2 – Área superficial BET (A_{BET}), volume dos poros (V_p) e diâmetro dos poros medição por adsorção de N_2 NPs de magnetite e revestidas.

Amostra	A_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_p ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	D_p (nm)
Fe_3O_4	52,7	0,115	7,8
$Fe_3O_4@SiO_2/SiCRG$	38,4	0,043	4,8

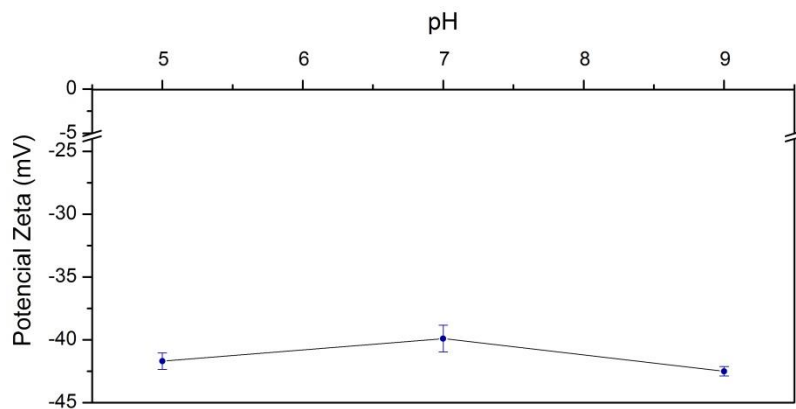


Figura 4-6 – Efeito do pH do meio na carga superficial das NPs revestidas

4.1.5. Propriedades magnéticas

A medição das propriedades magnéticas foram realizadas para as NPs de magnetite e para NPs revestidas na proporção SiCRG /SiO₂ de 1:5, de modo a verificar se após o revestimento das NPs o comportamento magnético se mantinha. A Figura 4-7 mostra as curvas de magnetização das amostras estudadas, verificando-se que a magnetização de saturação (M_s) atinge um valor de 81,2 emu/g nas NPs de magnetite, valor este é semelhante ao reportado na literatura para NPs com 50 nm de diâmetro [49]. Após o revestimento, o valor da M_s diminui ligeiramente para 74,7 emu/g, provavelmente devido ao revestimento com material diamagnético (SiO₂ e polímero). Embora as NPs revestidas analisadas não tenham sido as que foram utilizadas ao longo deste trabalho, as NPs analisadas são revestidas na proporção SiO₂/SiCRG de 1:5 e as NPs utilizadas na proporção 1:10, prevê-se um comportamento semelhante ao apresentado.

Ambas as NPs apresentam baixos valores de magnetização remanente e coercividade próximas de zero, o que confirma o seu comportamento ferrimagnético, isto é, na ausência de um campo magnético as NPs apresentam memória magnética [2]. Verifica-se ainda que ambas as NPs atingem a M_s rapidamente o que é favorável para a separação magnética.

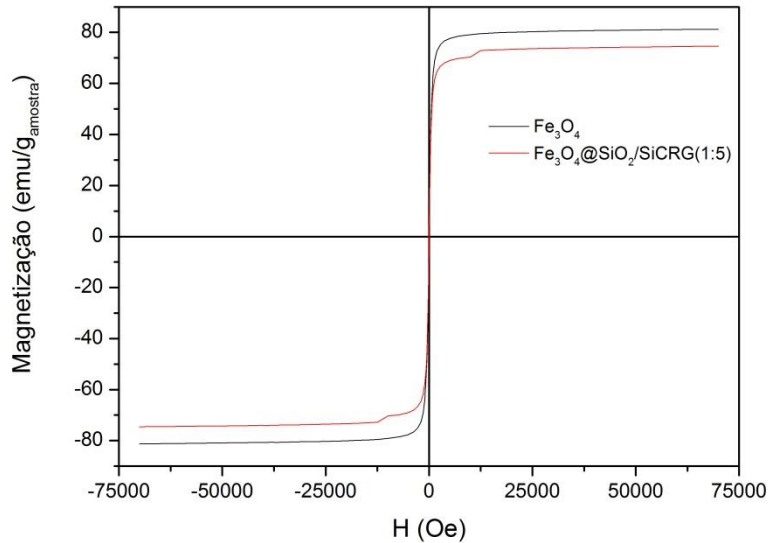


Figura 4-7 – Magnetização das amostras em função do campo magnético para NPs de magnetite e NPs revestidas.

4.2. Estudos de Remoção de Azul-de-metileno

4.2.1. Efeito do pH

É sabido que o pH da solução a tratar influencia a taxa de remoção, sendo por isso importante realizar estudo para determinar o pH ótimo de remoção. No caso do azul-de-metileno (AM), este estudo não foi realizado neste trabalho pois estudos anteriores mostram que adsorventes contendo o biopolímero κ -carragenano apresentam maior taxa de remoção deste corante a pH=9 [33], tendo sido este o valor de pH do meio utilizado nos ensaios de remoção.

4.2.2. Estudo da Cinética

Os ensaios de cinética foram realizados para três concentrações iniciais de AM diferentes, como descrito na secção 3.3.2. Para calcular a quantidade adsorvida pelas NPs e a percentagem de remoção foram utilizadas as Equações 13 e 14, respetivamente, onde q_t (mg/g_{ads}) é a capacidade de adsorção das NPs, C_0 (mg/L) é a concentração inicial da solução, C_t (mg/L) é a concentração no instante t , w_{ads} (g_{ads}) é a massa de NPs utilizadas e V_{sol} (L) é o volume de solução utilizado.

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{w_{ads}} \times V_{sol} \quad (13)$$

$$\%Remoção = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (14)$$

Na Figura 4-8 pode-se observar o perfil de adsorção ao longo do tempo do AM para as três diferentes concentrações. Verifica-se que há uma maior quantidade adsorvida nos primeiros 30 minutos e que depois a velocidade de adsorção diminui até se atingir o equilíbrio a aproximadamente $t=60$ min; este comportamento é mais facilmente visível nas concentrações de 80 e 120 mg/L. Observa-se ainda que a capacidade de adsorção das NPs aumenta com o aumento da concentração inicial da solução de AM (Figura 4-8) mas este aumento não é traduzido em termos de percentagem de remoção uma vez que, como se pode observar na Figura 4-9, para todas as concentrações testadas a taxa de remoção do AM ronda os 95% para $t=30$ min, chegando a valores próximos de 98% de remoção para $t=60$ min. Estes resultados mostram que independentemente da concentração, a sua remoção é quase total, não sendo portanto a concentração a força diretriz da transferência de massa mas sim talvez atração/interação entre a superfície aniônica das NPs e a carga positiva do AM.

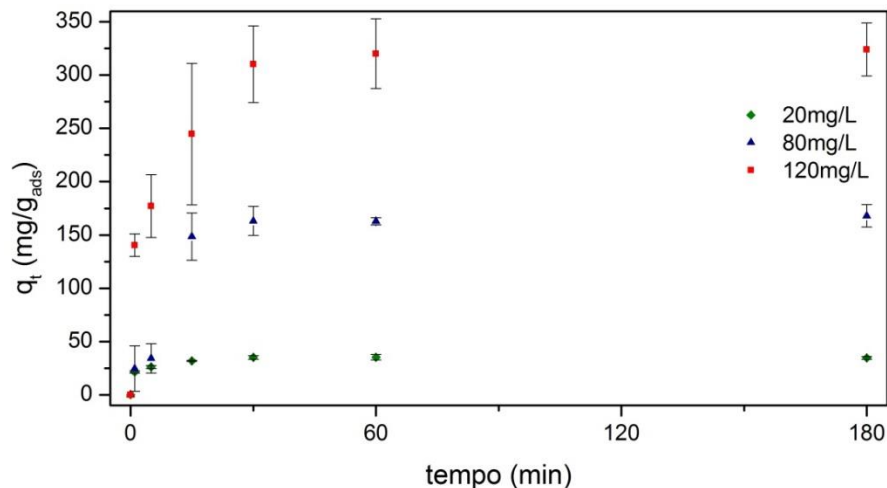


Figura 4-8 – Perfil de adsorção do AM ao longo do tempo para três concentrações iniciais diferentes.

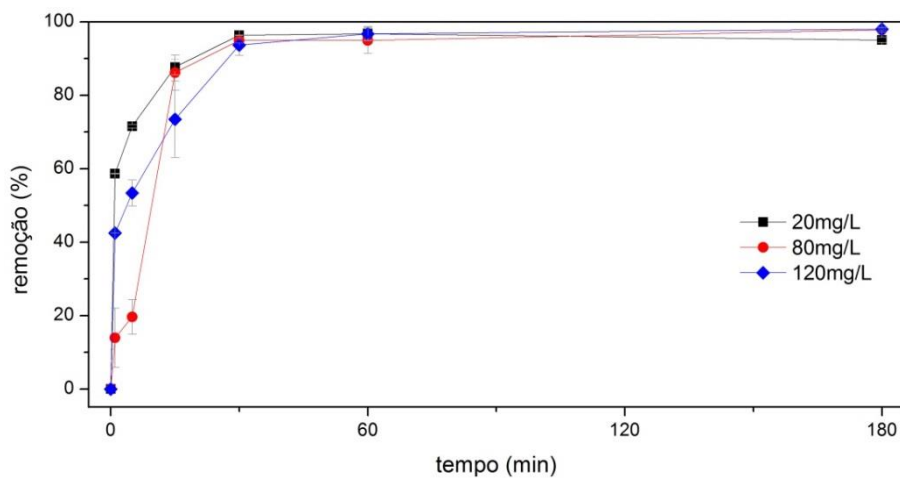


Figura 4-9 – Taxa de Remoção do azul de metileno em função do tempo.

Após a obtenção dos resultados cinéticos experimentais, os dados foram ajustados a dois modelos cinéticos frequentemente usados para determinar qual a cinética de adsorção de sistemas de adsorção sólido-líquido. Os modelos usados foram o pseudo-1ª ordem (P10) e o pseudo-2ª ordem (P20), Equações 1 e 3 respectivamente.

Para o ajuste ao modelo P10, efetuou-se uma primeira tentativa recorrendo ao ajuste da equação na forma linear, Equação 2, sem grande sucesso, dado que ao ser necessário saber o valor da capacidade de adsorção no equilíbrio do modelo ($q_{e,mod}$) e se se considerar o valor experimental (q_e) introduzem-se erros e o modelo afasta-se dos dados. Optou-se então por utilizar a forma não linear do modelo (Equação 1). O ajuste foi realizado recorrendo à função *solver* do programa *MS Excel*® por uma regressão não-linear tendo como dois parâmetros a determinar o $q_{e,mod1}$ e o k_1 (constante de velocidade) sendo o objetivo a minimização do somatório quadrado da diferença entre os dados experimentais e os valores estimados, Equação 15 (Método dos mínimos quadrados). Em relação ao ajuste do modelo de pseudo-2ª ordem, o ajuste realizou-se por regressão linear, Equação 4, representando graficamente t/q_t em função do tempo, obtendo-se $q_{e,mod2}$ do declive da reta e a constante de velocidade, k_2 , da ordenada na origem. Após a determinação dos parâmetros dos modelos, calculou-se o coeficiente de correlação, R^2 , para o ajuste do modelo de pseudo-1ª ordem utilizando a Equação 16, onde q_t e \bar{q}_t são capacidade de adsorção experimental e o seu valor médio, respetivamente, e $q_{t,calc}$ representa a capacidade de adsorção estimada pelo modelo. Os parâmetros cinéticos determinados e a qualidade dos ajustes encontram-se discriminados na Tabela 4-3. Pode-se concluir ao analisar os valores elevados ($> 0,999$) de R^2 que a adsorção segue preferencialmente o modelo de pseudo-2ª ordem em todas as concentrações, não sendo portanto necessário recorrer a outros modelos para descrever a cinética de adsorção. Verifica-se que o valor de k_2 diminui com o aumento da concentração da solução inicial, sendo que para baixas concentrações a adsorção é mais rápida, observação em concordância com os dados experimentais, Figura 4-10.

Estes modelos embora empíricos, permitem que, dos ajustes, se obtenham boas estimativas dos valores das constantes de velocidade e das quantidades máximas de AM adsorvidas nas NPs, sendo a informação obtida da cinética importante para a realização dos ensaios de isotérmicas.

$$\sum_{i=0}^n (q_t - q_{t,calc})^2 \quad (15)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(q_t - q_{t,calc})^2}{\sum(q_t - \bar{q}_t)^2} \quad (16)$$

Tabela 4-3 – Resultados obtidos para os ajustes cinéticos aos modelos de pseudo-1ª e pseudo-2ª ordem para as diferentes concentrações iniciais.

C ₀ (mg/L)	Pseudo 1ª ordem			Pseudo 2ª ordem			q _e exp (mg. g ⁻¹)
	R ²	k ₁ (min ⁻¹)	q _e (mg. g ⁻¹)	R ²	k ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q _e (mg. g ⁻¹)	
20	0,9403	1,01054	32,69	0,9998	0,05605	34,77	35,24
80	0,9640	0,09157	171,16	0,9992	0,002401	169,49	173,55
120	0,8822	0,21342	303,78	0,9992	0,00125	333,33	324,08

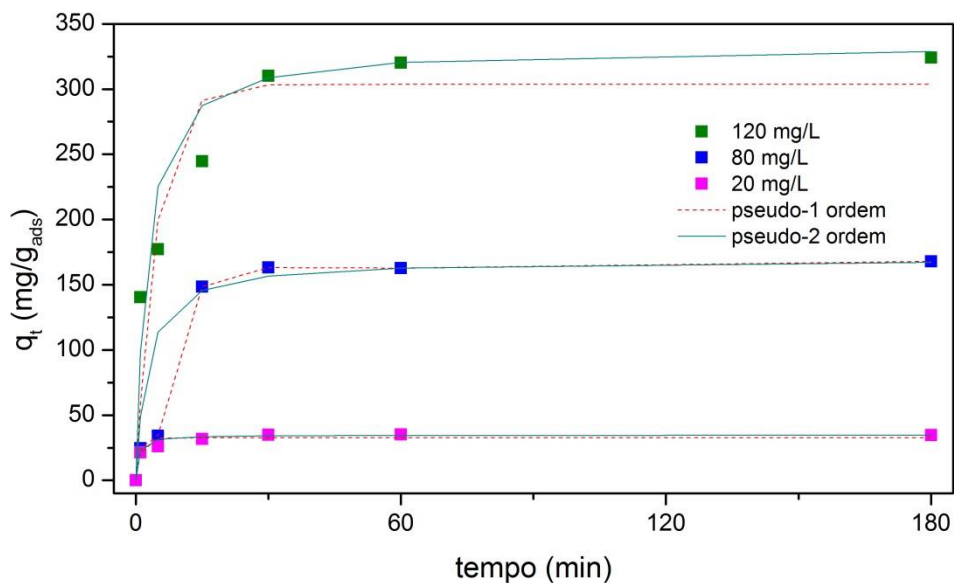


Figura 4-10 – Ajuste dos modelos de cinética de pseudo-1ª e pseudo-2ª ordem aos valores experimentais.

4.2.3. Estudo das Isotérmicas

Os ensaios de isotérmicas foram realizados de acordo com o procedimento descrito na secção 3.3.3.. Os resultados obtidos do estudo são importantes para o dimensionamento e otimização de processos de adsorção, uma vez que os resultados dão informações sobre as interações entre o adsorvente e o adsorvato e sobre a capacidade de adsorção do adsorvente em condições isotérmicas [33], [45], [46].

Os resultados obtidos, quantidade de AM adsorvido no equilíbrio (q_e) em função da concentração da solução no equilíbrio (C_e), estão representados na Figura 4-11. Observa-se para as concentrações até $C_0 \approx 87$ mg/L um comportamento em degrau em que se observa o aumento de q_e e C_e com o aumento da concentração, isto significa que as moléculas estão gradualmente a ser adsorvidas na superfície. Verifica-se de seguida, que para concentrações iniciais entre aproximadamente 157 – 205 mg/L, a isotérmica começa a mostrar um comportamento ligeiramente ondulado, em que com o aumento de C_0 , q_e também aumenta mas C_e alternadamente diminui e aumenta. Para concentrações superiores a 225 mg/L, este comportamento parece ampliar-se, pois ao aumentar C_0 ora aumenta q_e e diminui C_e ora ocorre o oposto ($\downarrow q_e \uparrow C_e$),parecendo uma linha em zig-zag. A capacidade máxima de adsorção (q_{max}) atingida neste ensaio foi de 578,66 mg/g_{ads} para $C_0 = 320$ mg/L que corresponde a uma remoção de 90,95%, no entanto a isotérmica não estabilizou num patamar, indício que a superfície não atingiu a saturação, havendo assim a possibilidade de obter-se valores de q_e superiores aos obtidos com esta gama de concentrações. Neste trabalho foram atingidas taxas de remoção de AM na casa dos 99% para as C_0 de 205, 225 e 286 mg/L.

O comportamento inicial da isotérmica obtida mostra o comportamento da isotérmica em Z, não sendo usual, foi já descrito na literatura para a adsorção de *p*-nitrofenol em celulose seca [52] e adsorção de AM em NPs de magnetite revestidas de κ -CRG [33]. No entanto, o seu comportamento a concentrações mais elevadas, o zig-zag na diagonal, não foi ainda reportado antes na literatura.

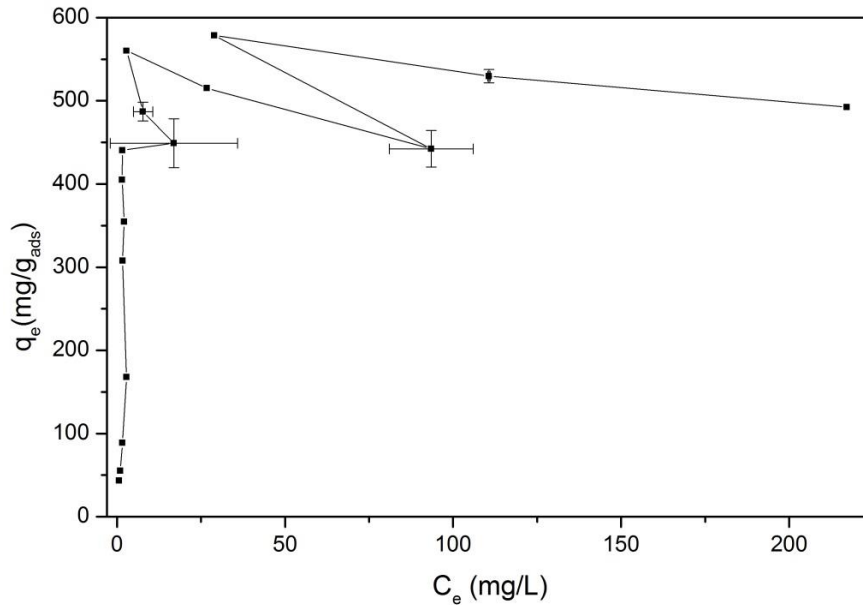


Figura 4-11 – Isotérmica de adsorção do azul de metileno nas NPs revestidas estudadas (as linhas são meramente de orientação visual).

4.2.4. Comparação da performance com adsorventes da literatura

Com as necessidades relativas ao tratamento de água e a predileção por adsorção, são várias as soluções que surgem, sendo as nanopartículas funcionalizadas com propriedades magnéticas uma das grandes apostas como alternativa ao carvão ativado, uma vez que são feitas por medida e mais fáceis de recuperar [8].

A capacidade máxima de adsorção das NPs revestidas obtida neste trabalho foi de 578,7 mg/g, a pH=9 e 25 °C, o que é considerado um valor elevado. Na Tabela 4-4 encontra-se informação sobre alguns adsorventes à base de nanopartículas magnéticas (NPMs) e carvões ativados (CA) reportados na literatura para a remoção de AM. Pode-se verificar que o adsorvente magnético com nanotubos [53] para T=35 °C e pH=2, a sua capacidade máxima foi de 11,9 mg/g_{ads}, muito mais baixa que a obtida neste trabalho. As NPMs revestidas com polímeros, [33] e [15] mostram uma melhor performance que o anterior, embora ainda com um q_{\max} muito baixos relativamente ao deste trabalho. O CA comercial é o adsorvente mais utilizado, a sua elevada área superficial e os seus mesoporos explicam a sua capacidade máxima de mais de 900 mg/g_{ads} para o AM [54], o valor mais elevado da literatura [12]. Carvões ativados com origem biológica, como a palha, mais económicos, mostram ter bons resultados, com um $q_{\max} = 472,1$ mg/g_{ads}, um valor muito próximo do obtido neste trabalho com as NPs, embora em condições diferentes. Estes valores reforçam a ideia que a escolha de polímero para o revestimento e a sua funcionalização são muito importantes para a performance.

De referir que o tempo de contacto entre adsorvente e solução a tratar até atingir o equilíbrio é de grande relevância, devendo ser o mais curto possível. Com as NPs revestidas com SiO₂/SiCRG, o equilíbrio foi atingido após cerca de 1h, embora após 30min já se tenha removido aproximadamente 90% do AM.

Tabela 4-4 – Comparação da capacidade de adsorção de AM em diferentes materiais adsorventes.

Adsorvente	q_{max} (mg/g)	pH	T (°C)	Fonte
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /SiCRG	578,7	9	25	Este trabalho
Compósito de magnetite MWCNTs ¹	11,9	2	35	[53]
NPMs tratadas com ácido revestidas com κ-CRG	185,3	9	23	[33]
NPMs revestidas de biopolímero aniónico ²	78,7	6	28	[15]
CA de palha	472,1	7,4	30	[54]
Carvão ativado comercial (E. Merk)	980,3	7,4	30	[54]

¹MWCNTs – *multiwall carbon nanotubes*

² Poli (ácido γ-glutâmico)

4.2.5. Regeneração do adsorvente e reutilização

A regeneração e reutilização dos adsorventes é um dos aspetos importantes na altura de desenvolver, mas principalmente quando se escolhe um adsorvente, pois torna-se economicamente mais atraente [46]. A estabilidade do complexo formado entre o κ-CRG e o AM é enfraquecida quando estão num meio aquoso com eletrólitos [33], como por exemplo o NaCl, devido ao aumento da força iónica do meio. Neste trabalho, como foi referido na secção 3.3.4. foi utilizado uma solução de KCl (1M) para as lavagens de remoção, seguidas de lavagens de água e etanol para retirar possíveis resíduos da solução de eletrólitos e para uma secagem mais rápida.

Os resultados obtidos para a taxa de remoção de AM após vários ciclos de adsorção/desorção encontram-se na Figura 4-12. Pode-se verificar pela Figura 4-12 que a performance das NPs ao longo da regeneração é elevada, dado que a percentagem de remoção nos 4 primeiro ciclos mantém-se na ordem dos 99%. Ao longo dos ciclos de regeneração seguintes, a percentagem de remoção diminui ligeiramente para cerca de 97%. Estes resultados são superiores aos obtidos por Salgueiro *et al.* [33] para a regeneração de NPs tratadas com ácido e revestidas com κ-carragenano, e por Mahdavinia *et al.* [43] na regeneração de nanocompósitos de κ-carragenano/PVA, pois em ambos há uma redução da taxa de remoção após cada ciclo de lavagem.

A cada ciclo de lavagem, observou-se uma perda de NPs que não eram “atraídas” pelo magneto. Efetivamente, a massa de NPs recuperada no ciclo 5 era inferior a 50% da massa inicial para o ciclo 0. De notar porém que todos os ensaios foram realizados nas mesmas condições, mantendo a mesma relação de massa de nanopartículas por unidade de volume. À escala laboratorial esta perda de partículas é significativa e deve ser analisada à escala de um processo numa ETAR de modo a avaliar se as perdas são residuais. Uma recuperação mais eficiente das nanopartículas poderá eventualmente ser conseguida pela utilização de magnetos com campos magnéticos mais intensos.

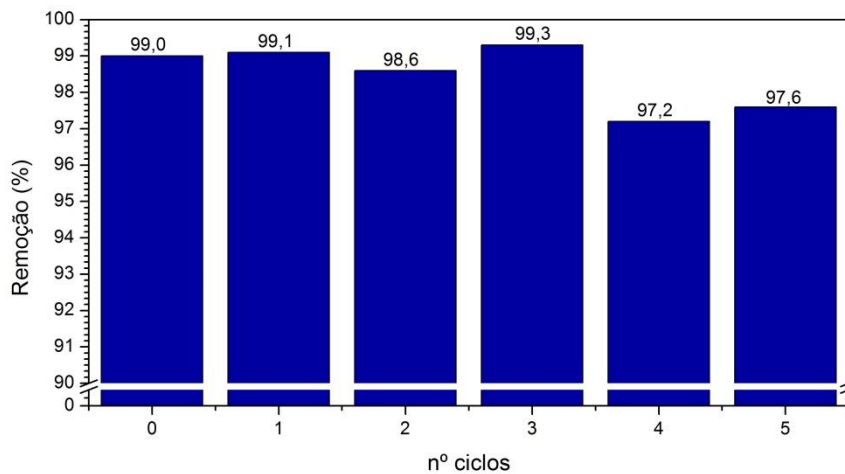


Figura 4-12 – Performance das NPs revestidas na remoção de AM ao longo dos ciclos de regeneração.

O comportamento das NPs na reutilização é muito satisfatório, tendo em conta a percentagem de remoção ser superior a 95% mesmo após 6 ciclos de utilização. No entanto deve-se repensar a regeneração das NPs pois é necessário uma grande quantidade de solução de KCl 1M e de número de lavagens para a total desorção do AM, tornando o processo moroso e economicamente menos atrativo.

4.3. Estudos de Remoção de Metoprolol

4.3.1. Efeito do pH

Na literatura é reportado que o pH ótimo para a adsorção de MTPL em Kaolite [24] e em partículas de ι-carragenano/glutaraldeído [23] é o pH=6. No entanto este valor poderá variar com o tipo de adsorvente usado. De modo a verificar qual o pH ótimo a ser utilizado neste trabalho, efetuou-se um estudo do efeito do pH na remoção do MTPL, de acordo com o procedimento descrito na secção 3.3.1..

Na Fig. 4-13, verifica-se que a remoção de MTPL é superior em soluções com pH neutro. Na gama dos pH's estudados o MTPL está na forma catiónica [24] e as NPs revestidas estão carregadas negativamente, como confirmado pelas medidas de potencial zeta, Fig. 4-6, sendo o máximo atingido a pH=7 com uma remoção de 35,5% para uma concentração inicial de MTL de 40 mg/L. Este comportamento é semelhante ao reportado em [23] e que pode ser explicado pela ionização dos grupos funcionais do fármaco e do revestimento das NPs. Todos os ensaios realizados com MTPL foram realizados com soluções a pH=7.

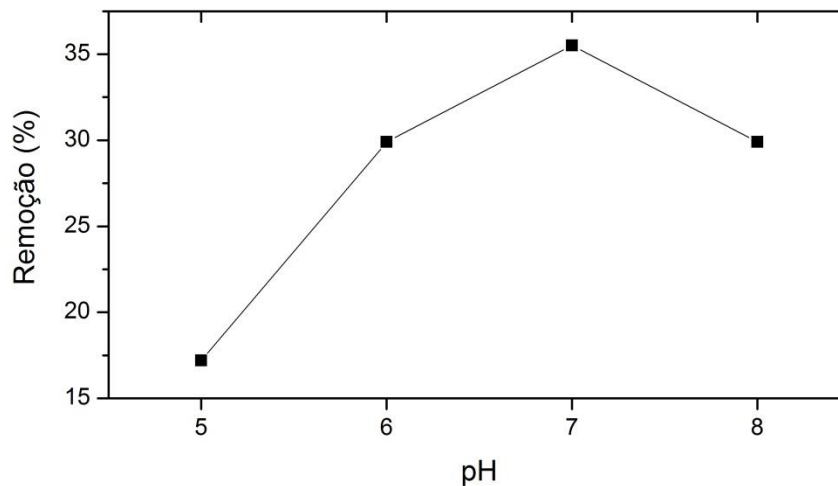


Figura 4-13 – Estudo de remoção de MTPL a diferentes pHs.

4.3.2. Estudo da Cinética

Os ensaios de cinética para o MTPL foram realizados a pH=7, de acordo com os resultados do estudo de pH, para duas concentrações, 20 e 40 mg/L. Na Figura 4-14 pode-se observar o perfil de adsorção do MTPL em função do tempo. Numa primeira observação, verifica-se que o máximo de adsorção é atingido no minuto 15, após o qual a capacidade de adsorção não estabiliza, mas sim diminui, indicação da ocorrência do processo de desorção do MTPL. Com aumento da concentração da solução inicial, a capacidade de adsorção das NPs aumenta quase na mesma proporção, mas esse aumento da capacidade não é traduzido por um aumento de remoção, como se verifica na Figura 4-15, onde se pode observar que a remoção máxima para ambas as concentrações no minuto 15 é de aproximadamente 30%. Após estes minutos iniciais, a percentagem de remoção para as duas concentrações diferencia-se mas ambas diminuem até estabilizarem, após cerca de 10 horas, e atingirem ambas uma remoção de aproximadamente 7% após 24h (1440 minutos).

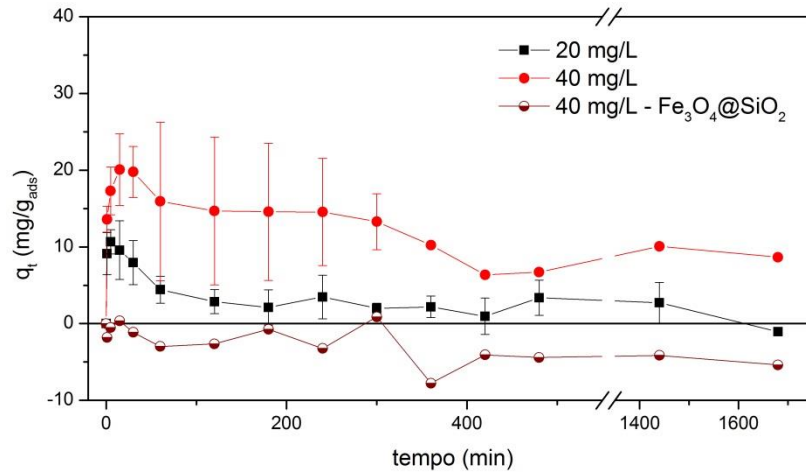


Figura 4-14 – Perfil de adsorção do MTPL ao longo do tempo para duas concentrações iniciais e para NPs revestidas a sílica e NPs funcionalizadas.

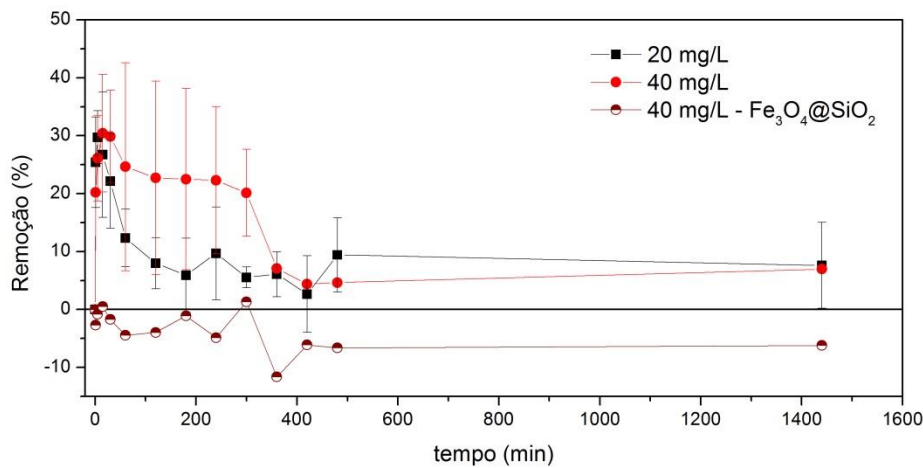


Figura 4-15 – Taxa de Remoção do metoprolol em função do tempo para diferentes concentrações e NPs.

De modo a perceber-se a influência da funcionalização da sílica das NPs na remoção de MTPL, realizou-se um estudo cinético de adsorção em NPs revestidas a sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$). Estas NPs têm uma área superficial de $35,8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e poros com $5,4 \text{ nm}$ de diâmetro, características semelhantes as NPs revestidas com o híbrido, Tabela 4-2. Nas Figuras 4-14 e 4-15, estão também representados os perfis de adsorção da solução de 40 mg/L nas NPs revestida a sílica, juntamente com as NPs revestidas a sílica funcionalizada ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SiCRG}$). Pode-se observar que não há adsorção de MTPL por parte das NPs revestidas a sílica, confirmando que a introdução de carragenano modificado no revestimento das NPs é a chave para a remoção do poluente.

Uma cinética de adsorção semelhante já foi reportada por Z. Li *et. al* [24], onde descrevem a adsorção de MTPL em Kaolinite. Nesse trabalho, embora em condições diferentes, é também observado um máximo de remoção ao minuto 15, após o qual há uma diminuição da

capacidade de adsorção (desorção) e o equilíbrio é atingido às 8h. Estes autores consideram que a variação de pH da solução durante o processo de remoção pode ser uma possível explicação para este comportamento. Foi também observado, neste trabalho, uma alteração de pH nas soluções antes e após a remoção, mas neste caso o pH aumentou, no entanto não foi efetuado nenhum estudo da variação do pH ao longo da remoção. A Figura 4-16 representa a possível interação entre o MTPL e o κ -carragenano.

No seguimento destes resultados não foi efetuado nenhum ajuste a modelos cinéticos, pois é de esperar que estes se ajustem a modelos mais complexos ou mesmo que não se ajustem a nenhum modelo.

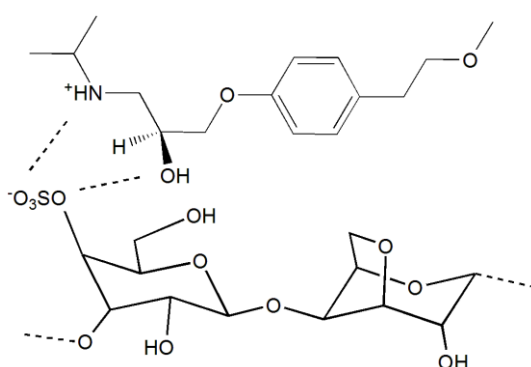


Figura 4-16 – Possível interação de adsorção entre o κ -carragenano e o metoprolol.

4.3.3. Estudo das Isotérmicas

Os ensaios de isotérmicas foram realizados considerando o tempo de equilíbrio de 24h, seguindo os procedimentos descritos na secção 3.3.3.. Os resultados obtidos encontram-se representados na forma de gráfico de q_e em função de C_e na Figura 4-17. Observa-se com o aumento da concentração inicial o aumento da concentração da solução e da quantidade adsorvida no equilíbrio até $C_0 \approx 612$ mg/L. Após o qual parece atingir-se um patamar com uma capacidade máxima de carga obtida de 323 mg/ g_{ads} , correspondendo a $C_0 \approx 612$ mg/L e $C_e = 447$ mg/L.

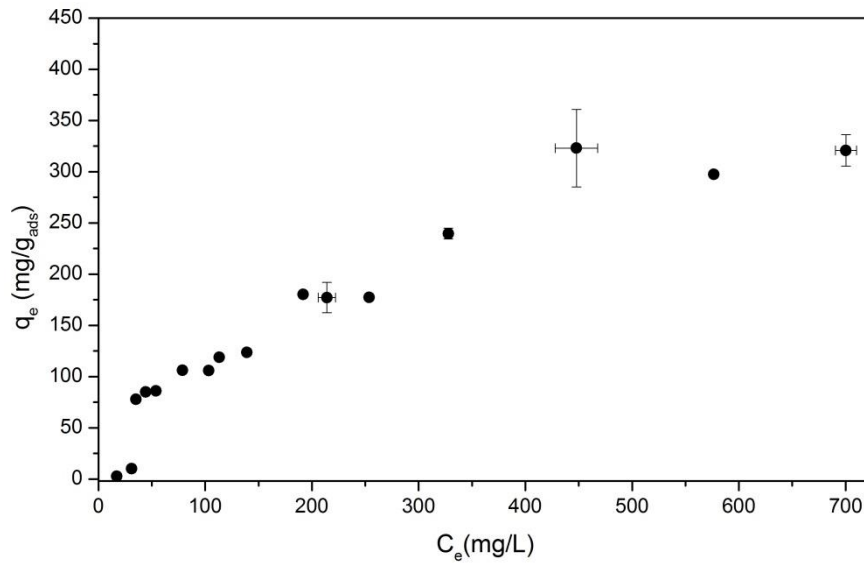


Figura 4-17 – Isotérmica de adsorção do MTPL nas NPs $Fe_3O_4@SiO_2SiCRG(1:10)$

A isotérmica obtida parece pertencer ao grupo das isotérmicas do tipo L ou S [52], nesse sentido os dados experimentais foram ajustados a 4 modelos de isotérmicas que melhor descrevem esse comportamento – isotérmica de Langmuir (iL), isotérmica de Freundlich (iF), isotérmica de Redlich-Peterson (iRP) e de Sips (iS). A iL e a iF são modelos de dois parâmetros e a iRP e a iS são modelos derivados dos dois modelos anteriores e têm 3 parâmetros.

A determinação dos parâmetros de cada modelo para o ajuste aos pontos experimentais foi realizada recorrendo a ferramenta *cftool* do MatLab®, no modo *trust-region* com uma confiança de 95%, utilizando as formas não lineares dos modelos. Na Tabela 4-5 encontram-se os valores dos parâmetros obtidos para cada modelo e a respetiva qualidade do ajuste. Podemos verificar pelo valor do coeficiente de correlação que os modelos que melhor se ajustam aos dados experimentais é o modelo de Sips e o de Redlich-Peterson, ambos têm $R^2 \approx 0,9600$, sendo a iS a que tem valor superior. Estes modelos ajustam-se melhor pelo facto de combinarem a iL e a iF numa só expressão e logo aplicáveis a uma gama de concentrações maiores. De seguida o modelo que melhor se aplica é o de Langmuir com $R^2 = 0,9584$, podendo verificar-se graficamente, Figura 4-18, que quase se sobrepõe aos modelos anteriores. O modelo de iF, é dos modelos testados o que menos se ajusta aos dados mas não com uma diferença muito grande uma vez que $R^2 = 0,9507$. Os resultados do modelo da iL indicam-nos que a quantidade máxima adsorvida correspondente a uma monocamada completa seria de aproximadamente 468,4 mg/g, sendo que o valor máximo obtido experimentalmente foi de 323 mg/g, enquanto na iS o valor foi de 585,6 mg/g. Os resultados da iF, embora não muito elevados, indicam-nos que a adsorção é favorável, no entanto

$1/n \cong 0,5$ o que torna difícil ter a certeza se se trata ou não de uma quimisorção numa superfície, que parece ser, moderadamente heterogénea.

Tabela 4-5 – Valores obtidos para os parâmetros de cada modelo de isotérmica pelo ajuste matemático realizados com o MatLab®

Isotérmica de Langmuir	Isotérmica de Freundlich	Isotérmica de Redlich-Peterson	Isotérmica de Sips				
R^2	0,9584	R^2	0,9507	R^2	0,9596	R^2	0,9607
K_L (L/g)	0,003339	K_F $\frac{mg}{g} \left(\frac{L}{g}\right)^n$	9,435	K_R (L/g)	2,018	K_S (L/g)	0,001982
q_L (L/mg)	468,4	n	1,817	α_R (1/mg) g	0,01743	q_S (mg/g)	585,6
					0,7974	β	0,8454

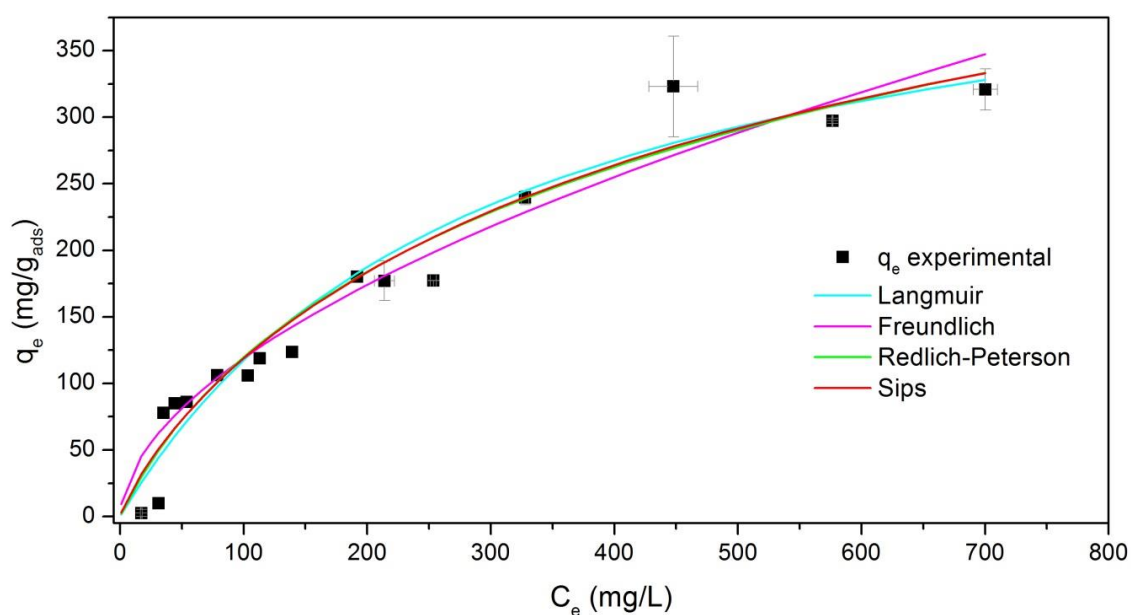


Figura 4-18 – Ajuste dos modelos de isotérmica aos valores experimentais.

4.3.4. Comparação da performance com adsorventes da literatura

Os estudos de remoção de metoprolol focam-se principalmente na remoção por fotocatalise, no entanto encontram-se alguns estudos na literatura sobre remoção por adsorção, uma alternativa por vezes preferida por não haver formação de produtos de degradação.

A capacidade máxima de adsorção obtida neste trabalho foi de 323,06 mg/g, a pH=7, o que é um valor consideravelmente elevado. Na Tabela 4-6 encontram-se os resultados de alguns estudos de adsorção de MTPL reportados na literatura, com adsorventes bastante

diversificados e diferentes das NPs estudadas. Pode-se verificar que as capacidades de adsorção são superiores nos sistemas com carragenano, sendo que para micropartículas de ι -carragenano funcionalizadas com glutaraldeído o q_{max} obtido experimentalmente em condições semelhantes foi de 61 mg/g_{ads} com possibilidade de obter valores superiores de acordo com a modelação da isotérmica [23]. Na adsorção em minerais, kaolinite e talco, [24] verifica-se que a capacidade máxima é muito mais baixa, estando abaixo de 10 mg/g_{ads}, no entanto esta comparação é muito vaga pois não foi possível ter acesso às condições dos ensaios de isotérmicas (temperatura e pH). A sílica-gel é um material muito utilizado, sendo que no trabalho de Kutzner *et al.* [55] a capacidade de carga máxima obtida foi de 1 mg/g_{ads} (10^8 nmol/kg_{ads}) um valor muito baixo mas que pode ser explicado pelas baixas temperaturas em que os ensaios foram realizados, visto que iriam simular a remoção em águas subterrâneas e não efluentes de ETARs. É por isso previsível que este valor seja significativamente superior para condições semelhantes às da superfície ($\pm 25^\circ\text{C}$), visto que a adsorção é dependente da temperatura.

Tabela 4-6 – Comparação das capacidades de adsorção em diferentes materiais adsorventes reportados na literatura

Adsorvente	q_{max} (mg/g)	pH	T (°C)	Fonte
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /SiCRG	323,06	7	25	Este trabalho
ι CRG/GLA5 ¹	61 †	6	20	[23]
Kaolinite	6,68 ‡	-	-	[24]
Talco	4,01 ‡	-	-	[24]
Sílica-gel	1,00 ‡	-	8	[55]

¹ Iota-carragenano funcionalizado com glutaraldeído a 5% (m/m)

† - Valor obtido experimentalmente

‡ - Valor obtido pela isotérmica de Langmuir

5. Conclusões e perspectivas de trabalho futuro

Este trabalho visou o estudo da remoção de dois poluentes orgânicos, azul de metileno e metoprolol, por adsorção utilizando nanopartículas magnéticas, que são facilmente separadas das soluções com um íman, revestidas por uma rede siliciosa contendo um biopolímero. O estudo permitiu concluir que o bionanocompósito utilizado tem uma maior afinidade com o azul de metileno do que com o metoprolol, verificando-se que o revestimento com κ -carragenano tem um maior potencial para a remoção de corantes semelhantes ao azul de metileno.

Os ensaios de cinética de adsorção do azul de metileno mostraram que cerca de 95% da adsorção ocorre nos 30 minutos iniciais, o que é uma adsorção rápida, nas 3 concentrações iniciais testadas, e que o processo atinge o equilíbrio após 1 hora. Os resultados experimentais foram ajustados a dois modelos, o pseudo-1ª e o pseudo-2ª ordem, verificando-se que para todas as concentrações utilizadas, com $R^2 > 0,999$, o modelo cinético que melhor se ajusta é o de pseudo-2ª ordem.

Prosseguindo no azul de metileno, os ensaios de adsorção mostraram um comportamento pouco frequente, embora já reportado na literatura, apresentando uma curva, para concentrações iniciais até 90 mg/L, de uma isotérmica do tipo-Z, sendo que para concentrações superiores apresenta uma curva em “zig-zag”, comportamento que não foi ainda reportado na literatura. A capacidade de adsorção máxima obtida neste trabalho foi de 578,66 mg/g_{ads}. Este valor é bastante superior ao reportado para outras NPs magnéticas revestidas com biopolímeros, aproximando-se mais da capacidade de remoção de alguns carvões ativados de origem orgânica.

Este estudo mostrou também que o nano-adsorvente testado é regenerável e reutilizável, mantendo uma alta performance na taxa de remoção (99%) que só diminui ligeiramente para 97% após o 4º ciclo de utilização. No entanto, devido à elevada capacidade de adsorção, a regeneração é demorada e dispendiosa em termos do volume gasto em solução de KCl (1M). Observou-se ainda perdas de nanopartículas que não eram “atraídas” pelo íman durante a regeneração.

Relativamente ao metoprolol, os ensaios de pH indicaram que a remoção é superior em soluções a pH=7. Os ensaios de cinética mostraram que a adsorção ocorre rapidamente nos 15 minutos iniciais, onde também se observa o seu máximo de adsorção com uma remoção de cerca de 30%, para as 2 concentrações iniciais, e que parecendo haver uma desorção do metoprolol de seguida, atingindo o equilíbrio apenas após 8 horas.

O estudo da isotérmica de adsorção do metoprolol mostra uma isotérmica do tipo L que se ajusta melhor ao modelo de Sips com $R^2 = 0,9607$, tendo sido determinada a capacidade máxima de adsorção dada pelo modelo, $q_s = 585,6 \text{ mg/g}$, sendo que o valor obtido experimentalmente foi de $323,6 \text{ mg/g}_{\text{ads}}$. Estes valores quando comparados com outros resultados reportados na literatura são bastante superiores.

Como perspectivas de trabalho futuro, seria pertinente estudar novas formas de regeneração das NPs com AM adsorvido, de modo a otimizar todo o processo. Aprofundar os estudos de adsorção de MTPL no sentido de perceber melhor a sua remoção e complementar com testes de remoção a outros fármacos/poluentes orgânicos catiónicos. Revestir as NPs de magnetite com outros biopolímeros usando o mesmo método de síntese, tais como amido, quitosano, alginato, gelatina, entre outro, e realizar estudo de remoção de poluentes orgânicos.

6. Bibliografia

- [1] S. Thatai, P. Khurana, J. Boken, S. Prasad, and D. Kumar, "Nanoparticles and core-shell nanocomposite based new generation water remediation materials and analytical techniques: A review," *Microchem. J.*, vol. 116, pp. 62–76, 2014.
- [2] M. A. . Martins and T. Trindade, "Os nanomateriais e as descobertas de novos mundos na bancada do químico," *Quim. Nova*, vol. 35, no. 7, pp. 1434–1446, 2012.
- [3] M. Gavrilescu, K. Demnerová, J. Aamand, S. Agathos, and F. Fava, "Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation," *New Biotechnology*, 21-Jan-2014.
- [4] F. Hernández, M. Ibáñez, T. Portolés, M. I. Cervera, J. V Sancho, and F. J. López, "Advancing towards universal screening for organic pollutants in waters.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 282, pp. 86–95, Jan. 2015.
- [5] W. Leithe, *The Analysis of Organic Pollutants in Water in Water and Waste Water*. Michigan: Ann Arbor Science Publishers, 1973.
- [6] M. Petrović, S. Gonzalez, and D. Barceló, "Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water," *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 22, no. 10. pp. 685–696, 2003.
- [7] I. Ali, M. Asim, and T. A. Khan, "Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater.," *J. Environ. Manage.*, vol. 113, pp. 170–83, Dec. 2012.
- [8] R. Sivashankar, A. B. Sathya, K. Vasantharaj, and V. Sivasubramanian, "Magnetic composite an environmental super adsorbent for dye sequestration – A review," *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.*, vol. 1–2, pp. 36–49, Nov. 2014.
- [9] M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, and H. M. Ang, "Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review.," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 209, pp. 172–84, Jul. 2014.
- [10] V. K. Gupta and Suhas, "Application of low-cost adsorbents for dye removal--a review.," *J. Environ. Manage.*, vol. 90, no. 8, pp. 2313–42, Jun. 2009.
- [11] G. Crini, "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review.," *Bioresour. Technol.*, vol. 97, no. 9, pp. 1061–85, Jun. 2006.
- [12] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, and A. Ahmad, "Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 177, no. 1–3, pp. 70–80, May 2010.
- [13] E. Forgacs, T. Cserhádi, and G. Oros, "Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review.," *Environ. Int.*, vol. 30, no. 7, pp. 953–71, Sep. 2004.

- [14] J. A. Kiernan, "Classification and naming of dyes, stains and fluorochromes.," *Biotech. Histochem.*, vol. 76, no. 5–6, pp. 261–278, 2001.
- [15] B. S. Inbaraj and B. H. Chen, "Dye adsorption characteristics of magnetite nanoparticles coated with a biopolymer poly(γ -glutamic acid).," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 19, pp. 8868–76, Oct. 2011.
- [16] G. Karaçetin, S. Sivrikaya, and M. Imamoğlu, "Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by activated carbon prepared from hazelnut husk using zinc chloride," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 110, pp. 270–276, Nov. 2014.
- [17] J. Zhang, Q. Ping, M. Niu, H. Shi, and N. Li, "Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption on diatomite treated with sodium hydroxide," *Appl. Clay Sci.*, vol. 83–84, pp. 12–16, Oct. 2013.
- [18] T. K. Sen, S. Afroze, and H. M. Ang, "Equilibrium, kinetics and mechanism of removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pine cone biomass of *Pinus radiata*," *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 218, no. 1–4, pp. 499–515, 2011.
- [19] M. T. Yagub, T. K. Sen, and H. M. Ang, "Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of methylene blue adsorption by pine tree leaves," *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 223, no. 8, pp. 5267–5282, 2012.
- [20] N. Bolong, A. F. Ismail, M. R. Salim, and T. Matsuura, "A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal," *Desalination*, vol. 238, no. 1–3, pp. 229–246, 2009.
- [21] R. P. Cavalcante, R. F. Dantas, H. Wender, B. Bayarri, O. González, J. Giménez, S. Esplugas, and A. Machulek, "Photocatalytic treatment of metoprolol with B-doped TiO₂: Effect of water matrix, toxicological evaluation and identification of intermediates," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 176–177, pp. 173–182, Oct. 2015.
- [22] M. del C. Hurtado-Sánchez, V. A. Lozano, M. I. Rodríguez-Cáceres, I. Durán-Merás, and G. M. Escandar, "Green analytical determination of emerging pollutants in environmental waters using excitation–emission photoinduced fluorescence data and multivariate calibration," *Talanta*, vol. 134, pp. 215–223, Mar. 2015.
- [23] S. G. Nanaki, G. Z. Kyzas, A. Tzereme, M. Papageorgiou, M. Kostoglou, D. N. Bikiaris, and D. A. Lambropoulou, "Synthesis and characterization of modified carrageenan microparticles for the removal of pharmaceuticals from aqueous solutions," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 127, pp. 256–265, 2015.
- [24] Z. Li, N. M. Fitzgerald, Z. Albert, A. Schnabl, and W.-T. Jiang, "Contrasting mechanisms of metoprolol uptake on kaolinite and talc," *Chem. Eng. J.*, vol. 272, pp. 48–57, Mar. 2015.
- [25] V. Romero, F. Méndez-Arriaga, P. Marco, J. Giménez, and S. Esplugas, "Comparing the photocatalytic oxidation of Metoprolol in a solarbox and a solar pilot plant reactor," *Chem. Eng. J.*, vol. 254, pp. 17–29, Oct. 2014.

- [26] V. Gabet-Giraud, C. Miège, J. M. Choubert, S. M. Ruel, and M. Coquery, "Occurrence and removal of estrogens and beta blockers by various processes in wastewater treatment plants," *Sci. Total Environ.*, vol. 408, no. 19, pp. 4257–69, Sep. 2010.
- [27] S. Babić, A. J. M. Horvat, D. Mutavdžić Pavlović, and M. Kaštelan-Macan, "Determination of pKa values of active pharmaceutical ingredients," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 26, no. 11, pp. 1043–1061, 2007.
- [28] V. Romero, O. González, B. Bayarri, P. Marco, J. Giménez, and S. Esplugas, "Performance of different advanced oxidation technologies for the abatement of the beta-blocker metoprolol," *Catal. Today*, vol. 240, pp. 86–92, Feb. 2015.
- [29] J. Maszkowska, S. Stolte, J. Kumirska, P. Łukaszewicz, K. Mioduszevska, A. Puckowski, M. Caban, M. Wagil, P. Stepnowski, and A. Białk-Bielińska, "Beta-blockers in the environment: part II. Ecotoxicity study.," *Sci. Total Environ.*, vol. 493, pp. 1122–6, Sep. 2014.
- [30] A. Rossner, S. A. Snyder, and D. R. U. Knappe, "Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents," *Water Res.*, vol. 43, no. 15, pp. 3787–3796, Aug. 2009.
- [31] T. Heberer, "Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data," *Toxicol. Lett.*, vol. 131, no. 1–2, pp. 5–17, May 2002.
- [32] A. Wick, G. Fink, A. Joss, H. Siegrist, and T. A. Ternes, "Fate of beta blockers and psychoactive drugs in conventional wastewater treatment," *Water Res.*, vol. 43, no. 4, pp. 1060–1074, Mar. 2009.
- [33] A. M. Salgueiro, A. L. Daniel-da-Silva, A. V. Girão, P. C. Pinheiro, and T. Trindade, "Unusual dye adsorption behavior of κ -carrageenan coated superparamagnetic nanoparticles," *Chem. Eng. J.*, vol. 229, pp. 276–284, Aug. 2013.
- [34] S. Shariati, M. Faraji, Y. Yamini, and A. A. Rajabi, "Fe₃O₄ magnetic nanoparticles modified with sodium dodecyl sulfate for removal of safranin O dye from aqueous solutions," *Desalination*, vol. 270, no. 1–3, pp. 160–165, Apr. 2011.
- [35] E. Baldikova, M. Safarikova, and I. Safarik, "Organic dyes removal using magnetically modified rye straw," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 380, pp. 181–185, Sep. 2014.
- [36] F. Keyhanian, S. Shariati, M. Faraji, and M. Hesabi, "Magnetite nanoparticles with surface modification for removal of methyl violet from aqueous solutions," *Arab. J. Chem.*, Apr. 2011.
- [37] S.-Y. Mak and D.-H. Chen, "Fast adsorption of methylene blue on polyacrylic acid-bound iron oxide magnetic nanoparticles," *Dye. Pigment.*, vol. 61, no. 1, pp. 93–98, Apr. 2004.
- [38] L. Li, R. Ni, Y. Shao, and S. Mao, "Carrageenan and its applications in drug delivery," *Carbohydrate Polymers*, vol. 103, no. 1, pp. 1–11, 2014.

- [39] V. D. Prajapati, P. M. Maheriya, G. K. Jani, and H. K. Solanki, "Carrageenan: A natural seaweed polysaccharide and its applications," *Carbohydr. Polym.*, vol. 105, no. 1, pp. 97–112, 2014.
- [40] S. Nanaki, E. Karavas, L. Kalantzi, and D. Bikiaris, "Miscibility study of carrageenan blends and evaluation of their effectiveness as sustained release carriers," *Carbohydr. Polym.*, vol. 79, no. 4, pp. 1157–1167, Mar. 2010.
- [41] H. Yan, H. Li, H. Yang, A. Li, and R. Cheng, "Removal of various cationic dyes from aqueous solutions using a kind of fully biodegradable magnetic composite microsphere," *Chem. Eng. J.*, vol. 223, pp. 402–411, May 2013.
- [42] R. F. Gomes, A. C. N. de Azevedo, A. G. B. Pereira, E. C. Muniz, A. R. Fajardo, and F. H. A. Rodrigues, "Fast dye removal from water by starch-based nanocomposites," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 454, pp. 200–9, Sep. 2015.
- [43] G. R. Mahdavinia, A. Massoudi, A. Baghban, and E. Shokri, "Study of adsorption of cationic dye on magnetic kappa-carrageenan/PVA nanocomposite hydrogels," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 3, pp. 1578–1587, Sep. 2014.
- [44] V. Russo, R. Tesser, M. Trifuoggi, M. Giugni, and M. Di Serio, "A dynamic intraparticle model for fluid–solid adsorption kinetics," *Comput. Chem. Eng.*, vol. 74, pp. 66–74, Mar. 2015.
- [45] D. O. Cooney, *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. USA: Lewis Publishers, 1998.
- [46] K. Y. Foo and B. H. Hameed, "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems," *Chem. Eng. J.*, vol. 156, no. 1, pp. 2–10, Jan. 2010.
- [47] R. T. Yang, *Adsorbents: fundamentals and applications*. USA: Wiley, 2003.
- [48] D. D. Do, *Adsorption analysis: equilibria and kinetics*. London: Imperial College Press, 1998.
- [49] R. Oliveira-Silva, J. Pinto da Costa, R. Vitorino, and A. L. Daniel-da-Silva, "Magnetic chelating nanoprobe for enrichment and selective recovery of metalloproteases from human saliva," *J. Mater. Chem. B*, vol. 3, no. 2, pp. 238–249, 2015.
- [50] A. L. Daniel-da-Silva, J. C. M. Bordado, and J. M. Martín-Martínez, "Moisture curing kinetics of isocyanate ended urethane quasi-prepolymers monitored by IR spectroscopy and DSC," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 107, no. 2, pp. 700–709, 2008.
- [51] Y.-S. Li, J. S. Church, A. L. Woodhead, and F. Moussa, "Preparation and characterization of silica coated iron oxide magnetic nano-particles," *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 76, no. 5, pp. 484–9, Sep. 2010.
- [52] C. H. Giles, D. Smith, and A. Huitson, "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 47, no. 3, pp. 755–765, 1974.

- [53] T. Madrakian, A. Afkhami, M. Ahmadi, and H. Bagheri, "Removal of some cationic dyes from aqueous solutions using magnetic-modified multi-walled carbon nanotubes.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 196, pp. 109–14, Dec. 2011.
- [54] N. Kannan and M. M. Sundaram, "Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study," *Dye. Pigment.*, vol. 51, no. 1, pp. 25–40, Oct. 2001.
- [55] S. Kutzner, M. Schaffer, H. Börnick, T. Licha, and E. Worch, "Sorption of the organic cation metoprolol on silica gel from its aqueous solution considering the competition of inorganic cations.," *Water Res.*, vol. 54, pp. 273–83, May 2014.

7. Anexos

A. Distribuição do diâmetro das partículas

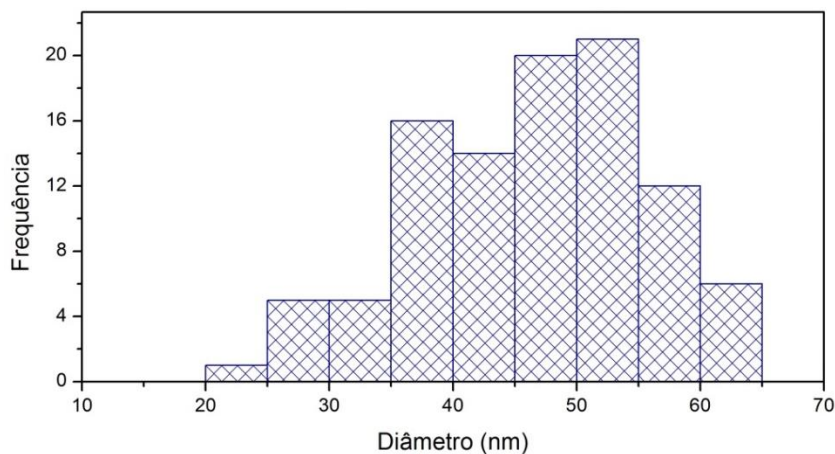


Figura 7-1 – Histograma da distribuição do diâmetro das nanopartículas de magnetite

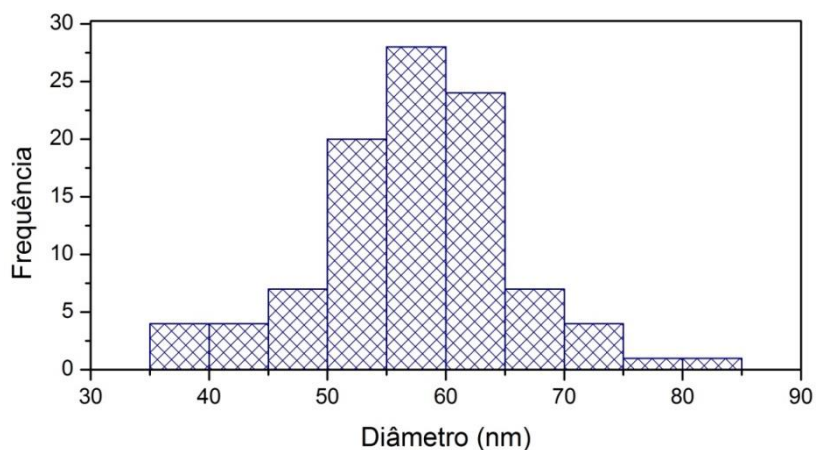


Figura 7-2 – Histograma da distribuição do diâmetro das nanopartículas de $Fe_3O_4@SiO_2/SiCRG$

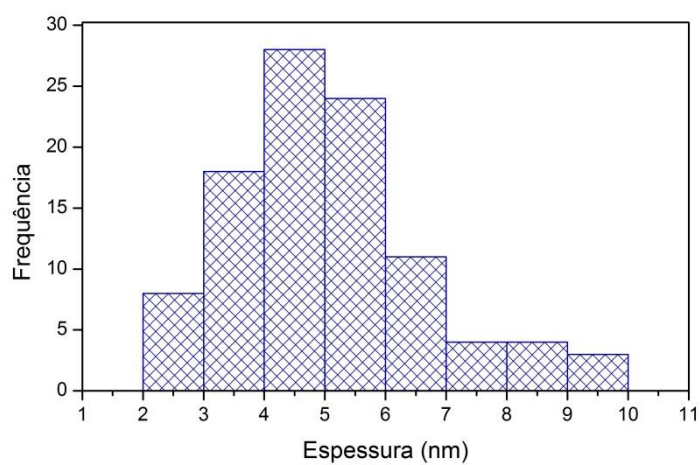


Figura 7-3 – Histograma da distribuição da espessura do revestimento das NPs

B. Espectros de absorvância

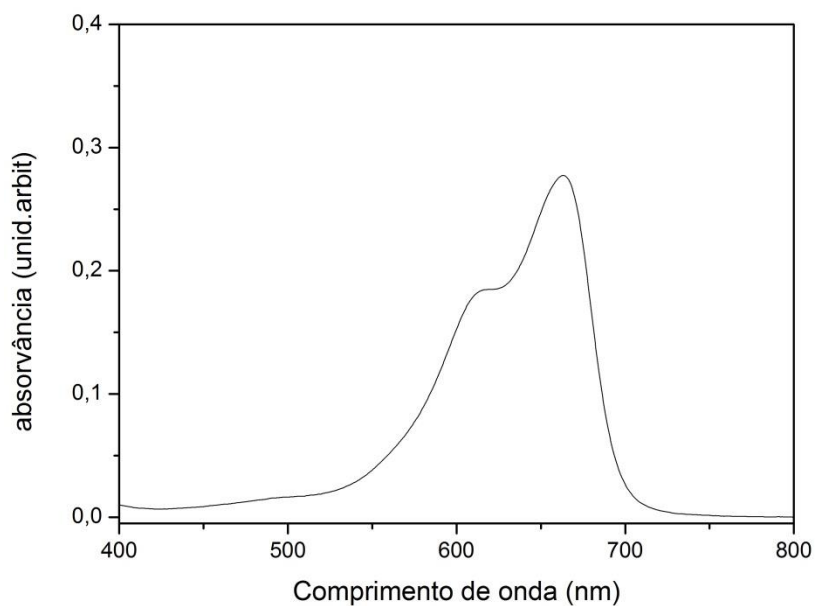


Figura 7-4 – Espectro de absorvância do Azul de Metileno com pico a 663 nm

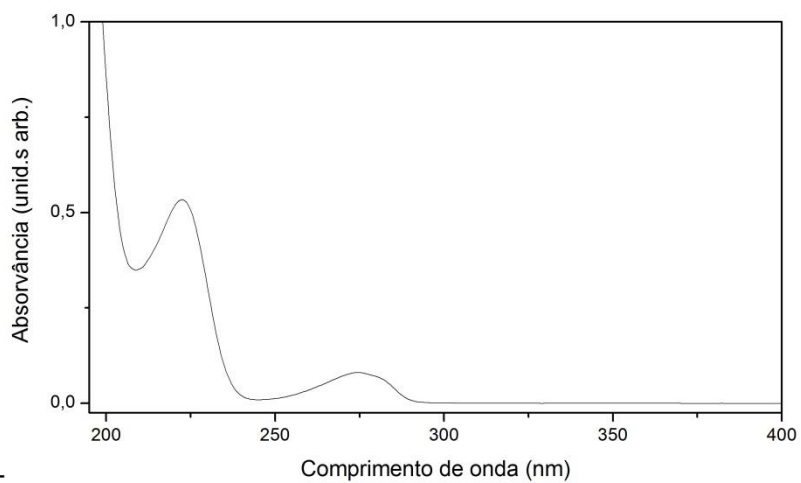


Figura 7-5 – Espectro de absorvância do Metoprolol com pico a 223 nm

C. Ensaio cinéticos e isotérmicos

C.1. – Retas de calibração

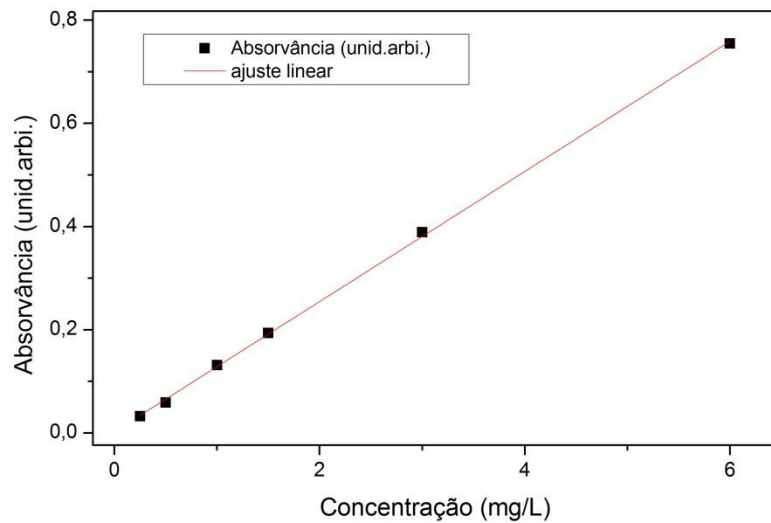


Figura 7-6 – Gráfico da reta de calibração para soluções de Azul de Metileno

Tabela 7-1 – Tabela com dados referentes ao ajuste linear da reta de calibração do Azul de metileno

Declive	Ponto de interseção	R ²
0,1261	0,0023	0,9995

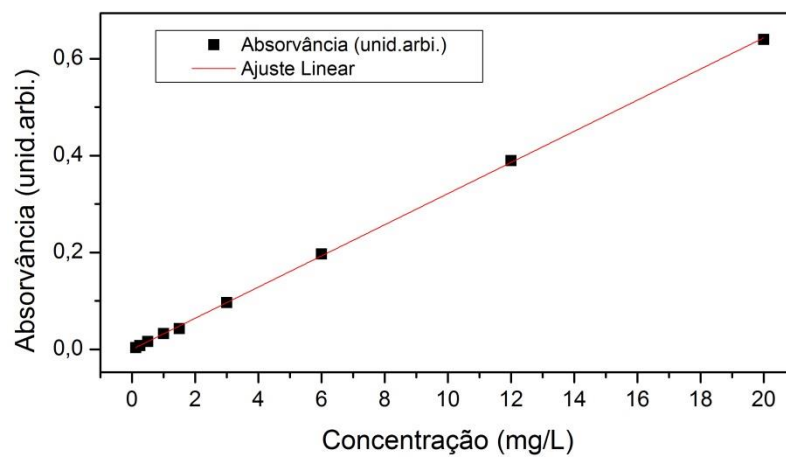


Figura 7-7 – Gráfico da reta de calibração para soluções de metoprolol

Tabela 7-2 – Tabela com dados referentes ao ajuste linear da reta de calibração do Metoprolol

Declive	Ponto de interseção	R ²
0,0322	-8,67E-5	0,9998