



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**FACULDADE UNB – PLANALTINA**  
**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DE MATERIAIS**

**AYESSA PIRES MACIEL**

**Elaboração e aplicação de nanoadsorventes magnéticos funcionalizados  
com L-lisina para a remoção de AAS de soluções aquosas**

**Orientador: Dr. Alex Fabiano Cortez Campos**

**PLANALTINA**

**2020**



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**FACULDADE UNB – PLANALTINA**  
**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DE MATERIAIS**

**AYESSA PIRES MACIEL**

**Elaboração e aplicação de nanoadsorventes magnéticos funcionalizados  
com L-lisina para a remoção de AAS de soluções aquosas**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Faculdade UnB Planaltina da Universidade de Brasília como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência de Materiais.

**Orientador: Dr. Alex Fabiano Cortez Campos**

**PLANALTINA**

**2020**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

PAY977e Pires Maciel, Ayessa  
Elaboração e aplicação de nanoadsorventes magnéticos funcionalizados com L-lisina para a remoção de AAS de soluções aquosas / Ayessa Pires Maciel; orientador Alex Fabiano Cortez Campos. -- Brasília, 2020.  
76 p.

Dissertação (Mestrado - Mestrado em Ciência de Materiais)  
-- Universidade de Brasília, 2020.

1. Nanopartículas magnéticas. 2. Adsorção. 3. Ácido acetilsalicílico . 4. Remediação de águas. 5. Fármacos. I. Fabiano Cortez Campos, Alex, orient. II. Título.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço aos meus pais que me ensinaram o valor do conhecimento e sempre me incentivaram em sua busca. Obrigada por nunca deixarem eu desistir dos meus sonhos.

Às minhas irmãs por todo o amor incondicional, paciência em me ouvir e por me dar sempre os melhores conselhos. Por todas as caronas (principalmente aquelas às 23h quando os guardinhas já estavam me expulsando do laboratório).

Ao Vitor, por tirar todas as minhas dúvidas de inglês, por todas as ilustrações, por ter topado se aventurar por um mês comigo em Paris e por me ajudar tanto a lutar pelos meus sonhos.

Ao meu orientador, Alex Fabiano, pela confiança, disponibilidade, paciência e por ser uma grande inspiração, tanto como cientista quanto como pessoa.

Ao Dr. Cabral e Nanete por todas as dicas, incentivo e suporte.

A todos os professores do PPG-CIMA que contribuíram na minha formação.

Aos meus colegas do PPG-CIMA, em especial à Priscila, Jéssica e Willian pelas palavras de incentivo e amizade.

À Fabiana, por toda a ajuda no laboratório e amizade.

Ao laboratório de Fluidos Complexos, em especial a Rachel, Guilherme e Thiago pela disponibilidade e ajuda em várias etapas da realização desse trabalho.

Ao Laboratório PHENIX da Sorbonne Université, em especial à professora Emanulle, por ter me recebido tão bem, por todos os ensinamentos e pela oportunidade de realização dos experimentos de BET.

Ao Dr. Luciano Paulino (EMBRAPA/CERNAGEN) pela realização dos experimentos de microscopia de força atômica.

E por fim, aos órgãos de fomento, CAPES e FAP-DF, pelo financiamento que possibilitou a realização desse trabalho.

## RESUMO

Resíduos farmacêuticos não são totalmente removidos por meio do tratamento de água residuárias convencional e já foram detectados em ambientes aquosos em várias partes do mundo, podendo afetar a saúde humana e os ecossistemas aquáticos. Diversas metodologias têm sido desenvolvidas com o objetivo de remover esses resíduos, entre as quais, a separação química assistida magneticamente, utilizando-se nanoadsorventes magnéticos tem se destacado por se apresentar como uma alternativa limpa e eficiente. Nesse sentido, o presente trabalho buscou o desenvolvimento, a caracterização e a aplicação de nanoadsorventes *core@shell* à base de ferrita de cobalto funcionalizados com L-lisina para a remoção de ácido acetilsalicílico de soluções aquosas. Os nanoadsorventes foram sintetizados pelo do método de coprecipitação em meio alcalino, resultando em nanopartículas com dois diâmetros médios distintos de 13,5 nm e 8,5 nm. O processo de adsorção foi estudado utilizando-se 1,3 g/L de nanoadsorvente em cada ensaio, em que se avaliou a influência do pH, do tempo de contato e da concentração inicial do poluente alvo. Os resultados ajustaram-se melhor ao modelo de Freundlich e tiveram um comportamento cinético de pseudo-segunda ordem. O pH ótimo de adsorção situou-se na faixa entre 4 e 6, em que se verificou uma capacidade máxima de adsorção de 16 mg/g e tempo de equilíbrio de 150 min. Experimentos de regeneração revelaram que os nanoadsorventes podem ser recuperados e reutilizados. O conjunto dos resultados revela que os nanomateriais propostos têm grande potencial para ser usado na remoção AAS e fornece informações importantes sobre futuras aplicações em configurações de larga escala.

**Palavras-chave:** adsorção; nanopartícula magnéticas; remediação de águas; fármacos.

## ABSTRACT

Pharmaceutical residuals are not fully removed from water through the traditional wastewater treatment and have already been detected in waters around the world, possibly affecting human health and the ecosystems. Many methodologies have been developed to remove these residuals, in which the magnetically assisted chemical separation using magnetic nanoadsorbents has stood out as a more efficient and cleaner alternative. In this context, the present work searched for the development, the characterization and the application of cobalt based *core@shell* nanoparticles functionalized with L-lysine for the removal of acetylsalicylic acid from water. The nanoadsorbents were synthesized using the coprecipitation method in alkaline medium, resulting in nanoparticles with two different diameters of 13.5 nm and 8.5 nm. The influence of time, solution pH and initial concentration of the pollutant were evaluated from batch studies using 1.3 g/L of the nanoadsorbent. The results adjusted better with the Freundlich isotherm and had a pseudo-second-order kinetic behavior. The best adsorption pH was around 4 and 6 with a maximum adsorption capacity of 16 mg/g and equilibrium time of 150 min. Regeneration experiments showed that the nanoadsorbents can be recovered and reused. The set of results demonstrated that the nanomaterials proposed have great potential to be used for ASA removal and provides important information about future applications in large-scale configurations.

**Keywords:** adsorption; magnetic nanoparticles; water remediation; pharmaceuticals.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Esquema do método SQAM. ....	17
<b>Figura 2.</b> Ácido acetilsalicílico.....	23
<b>Figura 3.</b> Diagrama de especiação do AAS.....	23
<b>Figura 4.</b> Metabólitos do AAS.....	23
<b>Figura 5.</b> Fluxograma do estudo de adsorção de AAS em PACo@Lys e PACoM@Lys. ....	27
<b>Figura 6.</b> Processo de síntese dos nanoadsorventes.....	29
<b>Figura 7.</b> Nanopartícula do tipo <i>core-shell</i> CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @ $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	30
<b>Figura 8.</b> Molécula da L-lisina. ....	31
<b>Figura 9.</b> Especiação da Lisina em diferentes pH. ....	31
<b>Figura 10.</b> Esquema do processo geral de adsorção. ....	36
<b>Figura 11.</b> Difratoograma de raios X da amostra PACo. ....	41
<b>Figura 12.</b> Difratoograma de raios X da amostra PACoM. ....	41
<b>Figura 13.</b> Difratoograma de raios X da amostra PACo@Lys.....	42
<b>Figura 14.</b> Difratoograma de raios X da amostra PACoM@Lys. ....	42
<b>Figura 15.</b> Estrutura do tipo espinélio. ....	43
<b>Figura 16.</b> Imagens de MET para as amostras PACo e PACo@Lys. ....	44
<b>Figura 17.</b> Imagens de MET para as amostras PACoM e PACoM@Lys. ....	44
<b>Figura 18.</b> Histograma de diâmetro médio para a amostra PACo.....	45
<b>Figura 19.</b> Histograma de diâmetro médio para a amostra PACo@Lys. ....	45
<b>Figura 20.</b> Histograma de diâmetro médio para a amostra PACoM. ....	46
<b>Figura 21.</b> Histograma de diâmetro médio para a amostra PACoM@Lys.....	46
<b>Figura 22.</b> Espectro de FT-IR das amostras PACo, L-lisina e PACo@Lys.....	48
<b>Figura 23.</b> Espectro de FT-IR das amostras PACoM, L-lisina e PACoM@Lys.....	48
<b>Figura 24.</b> Curvas de potencial zeta em função do pH para as amostras PACo e PACo@Lys. .....	49
<b>Figura 25.</b> Curvas de potencial zeta em função do pH para as amostras PACoM e PACoM@Lys. ....	49
<b>Figura 26.</b> Isotermas BET para as amostras PACo@Lys e PACo. ....	51
<b>Figura 27.</b> Isotermas das amostras PACoM@Lys e PACoM. ....	51
<b>Figura 28.</b> Curvas de magnetização das amostras PACo e PACo@Lys.....	53
<b>Figura 29.</b> Curvas de magnetização das amostras PACoM e PACoM@Lys.....	53
<b>Figura 30.</b> Imagem de MFA da amostra PACo.....	55

<b>Figura 31.</b> Imagem de MFA da amostra PACo@Lys. ....	56
<b>Figura 32.</b> Imagem de MFA da amostra PACoM. ....	56
<b>Figura 33.</b> Imagem de MFA da amostra PACoM@Lys. ....	57
<b>Figura 34.</b> Curva de calibração do AAS em pH = 2, $\lambda_{\max} = 223$ nm. ....	58
<b>Figura 35.</b> Curva de calibração do AAS em pH = 4, $\lambda_{\max} = 221$ nm. ....	58
<b>Figura 36.</b> Curva de calibração do AAS em pH = 6, $\lambda_{\max} = 218$ nm. ....	59
<b>Figura 37.</b> Curva de calibração do AAS em pH = 8, $\lambda_{\max} = 225$ nm. ....	59
<b>Figura 38.</b> Porcentagem de remoção de AAS em função do pH. ....	61
<b>Figura 39.</b> Isotermas de Langmuir e Freundlich para a amostra PACo@Lys. ....	62
<b>Figura 40.</b> Isotermas de Langmuir e Freundlich para a amostra PACoM@Lys. ....	62
<b>Figura 41.</b> Ajuste dos dados com o modelo cinético de pseudosegunda ordem para o nanoadsorvente PACo@Lys. ....	64
<b>Figura 42.</b> Ajuste dos dados com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem para o nanoadsorvente PACoM@Lys. ....	64
<b>Figura 43.</b> Porcentagem de remoção de AAS em função dos ciclos de recuperação da PACo@Lys. ....	66
<b>Figura 44.</b> Porcentagem de remoção de AAS em função dos ciclos de recuperação da PACoM@Lys. ....	66

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Ocorrência global de fármacos em ambientes aquáticos <sup>3</sup> .....	21
<b>Tabela 2.</b> Parâmetros de difração para as amostras PACo e PACoM. ....	43
<b>Tabela 3.</b> Valores de diâmetro médio ( $d_0$ ) e de polidispersão ( $s$ ) para cada amostra calculados a partir dos resultados de MET.....	47
<b>Tabela 4.</b> Resultados da $S_{BET}$ e do parâmetro C para as amostras.....	52
<b>Tabela 5.</b> Parâmetros magnéticos obtidos experimentalmente.....	54
<b>Tabela 6.</b> Número de moléculas de L-lisina por área superficial do nanoadsorvente. ....	55
<b>Tabela 7.</b> Valores de LD, LQ e FDL para cada pH estudado. ....	60
<b>Tabela 8.</b> Parâmetros calculados por meio dos modelos de Langmuir e Freundlich. ....	63
<b>Tabela 10.</b> Parâmetros cinéticos obtidos por meio do ajuste dos dados com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. ....	65
<b>Tabela 11.</b> Capacidade de recuperação dos nanoadsorventes estudados.....	67

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$\kappa$  – inverso do comprimento de Debye

$1/n$  – fator de heterogeneidade

$a$  – raio da partícula

AAS – ácido acetilsalicílico

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

BET – teoria de adsorção multimolecular Brunauer, Emmett e Teller

$C_0$  – concentração inicial do substrato

$C_e$  – concentração do adsorvato no equilíbrio

CTAB – brometo de cetiltrimetilamonio

$d_0$  – diâmetro característico

$d_{hkl}$  – distância entre os planos de um cristal

$d_{RX}$  – diâmetro médio das partículas determinado por difração de raios X

DRX – difração de raios X

ETEs – estações de tratamento de água

$f(\kappa a)$  – função de Henry

FDL – faixa dinâmica linear

FT-IR – espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

$H$  – campo magnético

$h$  – taxa de adsorção inicial

ICDD – *International Centre for Diffraction Data*

$K$  – constante associada à forma geométrica da partícula

$k_2$  – constante de reação de pseudo-segunda

$K_F$  – constante de Freundlich

$K_L$  – constante de Langmuir

LD – limite de detecção

LQ – limite de quantificação

$M$  – magnetização

$m$  – massa

MAPE – *Mean Absolute Percentage Error*

MET – microscopia eletrônica de transmissão

MFA – microscopia de força atômica

MM – massa molar do adsorvente

$M_S$  – magnetização de saturação

$N_A$  – constante de Avogadro

N – quantidade de ensaios realizados

$n_m$  – volume de gás adsorvido na monocamada

$P_{(D)}$  – distribuição log-normal

PACo – nanopartícula sintetizada com hidróxido de sódio

PACo@Lys – nanoadsorvente sintetizado com hidróxido de sódio e funcionalizado com L-lisina

PACoM – nanopartícula sintetizada com metilamina

PACoM@Lys – nanoadsorvente sintetizado com metilamina e funcionalizado com L-lisina

$q_{calc}$  – valores obtidos através de um modelo teórico

$q_e$  – capacidade de adsorção no equilíbrio

$q_{exp}$  – valores obtidos experimentalmente

$q_{max}$  – capacidade máxima de adsorção do adsorvente

$q_t$  – capacidade de adsorção no tempo “t”

rpm – rotações por minuto

s – largura característica da polidispersão

$S_{BET}$  – área superficial obtida por meio da técnica BET

SQAM – separação química magneticamente assistida

SQUID – *superconducting Quantum Interference Device*

t – tempo

$t_{1/2}$  – tempo de meia vida

V – volume

$V_m$  – volume molar do adsorvato

$\beta(2\theta)$  – largura a meia altura do pico de difração mais intenso

$\epsilon_0$  – permissividade elétrica do vácuo

$\epsilon_r$  – constante dielétrica do meio

$\zeta$  – potencial zeta

$\eta$  – viscosidade do meio

$\theta$  – ângulo

$\lambda$  – comprimento de onda

$\mu_e$  – mobilidade eletroforética

$\sigma$  – seção transversal de adsorção

$\chi$  – susceptibilidade magnética

## SUMÁRIO

RESUMO .....	5
ABSTRACT .....	6
LISTA DE FIGURAS .....	7
LISTA DE TABELAS .....	9
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....	10
1. Introdução .....	15
2. Objetivos .....	19
2.1 Objetivo geral .....	19
2.2 Objetivos específicos .....	19
3. Fundamentação teórica e revisão bibliográfica .....	20
3.1 Fármacos no meio ambiente .....	20
3.1.1 Ácido acetilsalicílico em ambientes aquáticos .....	22
3.2 Formas de remoção de resíduos farmacêuticos .....	24
3.3 Aplicação de nanoadsorventes magnéticos .....	24
3.3.1 Aplicação de nanoadsorventes magnéticos para a remoção de AAS .....	25
4. Materiais e métodos .....	27
4.1 Reagentes .....	28
4.2 Síntese dos nanoadsorventes .....	28
4.3 Caracterização físico-química das nanopartículas sintetizadas .....	32
4.3.1 Difração de raios X (DRX) .....	32
4.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	33
4.3.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) .....	33
4.3.4 Potencial zeta .....	34
4.3.5 Propriedades texturais .....	34
4.3.6 Caracterização magnética .....	35
4.3.7 Microscopia de Força Atômica (MFA) .....	35
4.4 Experimentos de adsorção em batelada .....	35
4.4.1 Condições para os experimentos de adsorção .....	35
4.4.2 Quantificação de Ácido Acetilsalicílico .....	37
4.4.3 Influência do pH .....	37

4.4.4 Isotermas de adsorção.....	38
4.4.5 Cinética de adsorção .....	39
4.5 Estudo de recuperação e reutilização.....	40
5. Resultados e discussão.....	41
5.1 Caracterização físico-química.....	41
5.1.1 Difração de raios X (DRX) .....	41
5.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	44
5.1.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) .....	47
5.1.4 Potencial zeta .....	49
5.1.5 Propriedades texturais .....	50
5.1.6 Caracterização magnética .....	52
5.1.7 Microscopia de força atômica .....	55
5.2 Estudo de adsorção .....	57
5.2.1 Quantificação do AAS.....	57
5.2.2 Influência do pH .....	60
5.2.3 Isotermas de adsorção.....	61
5.2.4 Cinética de adsorção .....	63
5.3 Estudo de recuperação .....	65
6. Conclusões e Perspectivas .....	67
7. Referências .....	70

## 1. Introdução

A manutenção da qualidade e disponibilidade de água é essencial para a existência de vida. Diversas tecnologias têm sido desenvolvidas para monitorar e garantir a qualidade da água. No entanto, alguns poluentes, chamados contaminantes emergentes, não são totalmente removidos por meio do processamento convencional realizado nas Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs), podendo afetar a saúde humana e os ecossistemas<sup>1-3</sup>.

Entre os poluentes emergentes, os produtos farmacêuticos têm ganhado destaque devido a sua grande utilização para prevenção, diagnóstico e tratamento de diversas doenças em humanos e animais<sup>4</sup>. No Brasil, de acordo com o Anuário Estatístico Farmacêutico de 2016 publicado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), 6300 produtos farmacêuticos diferentes foram comercializados no mercado brasileiro com faturamento superior a R\$ 63,5 bilhões no setor industrial<sup>5</sup>.

As principais fontes de fármacos presentes na água são resultado do metabolismo incompleto de fármacos de uso humano e veterinário, do descarte inadequado de fármacos vencidos, de criatórios de animais e também dos efluentes hospitalares e de indústrias farmacêuticas<sup>1,3,4</sup>. De acordo com um estudo realizado em 2016 pela *German Federal Environment Agency*, baseado na revisão de mais de 1000 publicações internacionais, cerca de 600 princípios ativos farmacêuticos e seus metabólitos já foram detectados no meio ambiente de pelo menos 71 países ao redor do mundo<sup>3</sup>.

Embora as concentrações normalmente encontradas sejam na ordem de µg/L a ng/L, os fármacos são emitidos continuamente no meio ambiente e podem possuir propriedades químicas persistentes, levando ao acúmulo no ambiente e, conseqüentemente, podem causar efeitos adversos à saúde humana e dos ecossistemas<sup>1,3,6,7</sup>. Diante disso, há grande urgência em avaliar os impactos da presença de fármacos residuais em ambientes aquáticos, sendo o desenvolvimento da resistência bacteriana a antibióticos e perturbações no sistema endócrino as conseqüências mais discutidas<sup>8,9</sup>.

A Organização Mundial da Saúde publicou em 2014 a segunda edição do guia de recomendações sobre gerenciamento de resíduos provenientes das atividades de saúde intitulado *Safe Management of Wastes from Health-care Activities*. Esse documento classifica e caracteriza os tipos de rejeitos e os riscos a eles associados e além disso, também são

abordadas as necessidades de desenvolvimento de políticas de gerenciamento de resíduos mais efetivas<sup>10</sup>.

Nesse sentido, diversos acordos e tratados internacionais foram desenvolvidos, como a Convenção de Basileia sobre o Controle de Movimentos Transfronteiriços de Resíduos Perigosos e seu Depósito, do qual o Brasil é signatário. Esse é o tratado ambiental mais abrangente sobre gestão de resíduos, com 170 países participantes e visa proteger o meio ambiente contra os efeitos adversos resultantes da geração, gestão, movimentação transfronteiriça e eliminação de resíduos<sup>10</sup>.

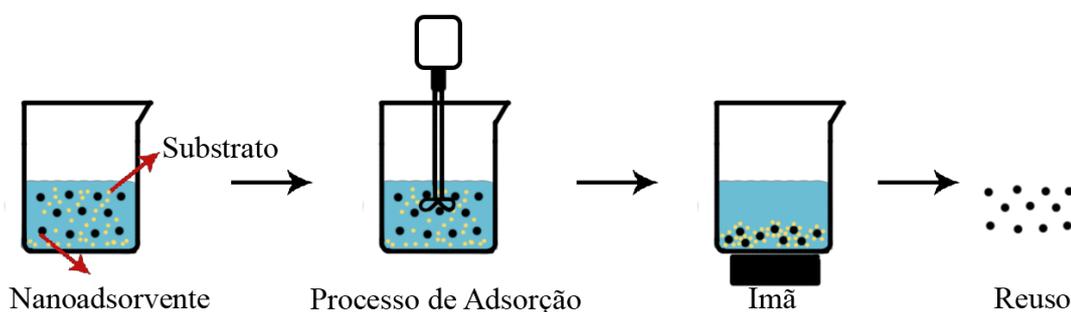
No que diz respeito à legislação brasileira, o artigo 225 da Constituição Federal de 1988 declara que todos têm direito ao meio ambiente equilibrado, impondo ao poder público e aos cidadãos o dever de defendê-lo e preservá-lo<sup>11</sup>. A lei n. 12.305/2010 institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos que estabelece definições, princípios, objetivos e instrumentos para o gerenciamento de resíduos sólidos<sup>12</sup>. Além disso, diversas legislações também atuam no âmbito de estabelecer condições e padrões de lançamentos de efluentes (resolução nº. 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, 13 de maio de 2011<sup>13</sup>) e, ainda, a Política Nacional de Medicamentos do Ministério da Saúde que visa garantir a segurança, eficácia, qualidade dos medicamentos e a promoção do uso racional dos mesmos<sup>14</sup>.

Conforme discutido, há uma crescente preocupação quanto aos impactos ocasionados pelo descarte, no meio ambiente, de produtos farmacêuticos e respectivos metabólitos, que afetam, principalmente, a qualidade da água. Atualmente, vários processos têm sido empregados para a remoção de materiais tóxicos de efluentes como a oxidação, precipitação, adsorção e troca iônica<sup>15</sup>. Entre essas alternativas, o processo de adsorção tem sido o mais utilizado por se tratar de um método simples, eficiente, de grande aplicabilidade e de baixo custo<sup>15,16</sup>, que, portanto, apresenta grande potencial para remoção de poluentes emergentes.

Os adsorventes mais utilizados para o tratamento de água são o carvão ativado, zeólitas, biomateriais e polímeros<sup>15</sup>. Contudo, diversos estudos tem sido realizados com o objetivo de desenvolver adsorventes mais eficientes, entre os quais os adsorventes nanoestruturados têm se destacado por apresentarem maior capacidade de adsorção em relação aos materiais convencionais, devido principalmente ao fato de possuírem maior área superficial.

Nanopartículas adsorventes com propriedades magnéticas possuem ainda como vantagem a facilidade de separação do meio aquoso por meio do método de Separação Química

Assistida Magneticamente (SQAM), que consiste na dispersão dos nanoadsorventes em um meio para que haja a adsorção do substrato pelo material, seguido da aplicação de um campo magnético para separar as duas fases, conforme ilustra a Figura 1. Esse método é simples, rápido, não gera subprodutos e ainda facilita a reutilização dos nanoadsorventes, sendo, portanto, alternativa muito promissora para o tratamento de água e remoção de poluentes<sup>17</sup>. Para aplicação em escala piloto ou industrial, a separação magnética pode ser feita utilizando-se filtros magnéticos de fluxo contínuo elaborados com ímãs permanentes ou colunas empacotadas com lã de aço com acionamento por eletroímãs<sup>18</sup>.



**Figura 1.** Esquema do método SQAM.

Atualmente, os nanomateriais magnéticos à base de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) são os mais utilizados como adsorvente para a remoção de poluentes em ambientes aquosos, pois apresentam alta magnetização de saturação ( $\sim 80$  emu/g), superfície reativa, atoxicidade, hidrofobicidade e baixo custo. Apesar de possuírem propriedades muito atraentes, nanopartículas de magnetita sintética sofrem oxidação com facilidade quando em contato com o oxigênio atmosférico ou com o oxigênio dissolvido na água<sup>19</sup>, levando à redução tanto da estabilidade química do material quanto da sua magnetização de saturação e, conseqüentemente, prejudicando a separação magnética e a utilização prolongada. Além da magnetita, nanoadsorventes com maghemita, ferrita de cobalto, ferrita de níquel e ferrita de manganês também têm sido utilizados com o mesmo propósito. A maghemita, apesar de apresentar elevada capacidade de adsorção e estabilidade química, possui como principal desvantagem, a baixa magnetização de saturação comparada às demais ferritas<sup>20</sup>. Outro problema relevante é que as ferritas convencionais como de cobalto, níquel e manganês são suscetíveis à dissolução (digestão), quando dispersas em meio fortemente ácido<sup>21,22</sup> ( $\text{pH} \leq 2$ ), o

que limita sua aplicação para a remediação de determinados poluentes presentes em rejeitos ácidos.

Para tornar possível a combinação de diferentes propriedades de diversos materiais foram desenvolvidas nanopartículas híbridas do tipo *core-shell*, que consistem em uma estrutura formada por um núcleo e uma casca<sup>23</sup>. Utilizando essa estratégia, recentemente foi proposta a aplicação de nanopartículas magnéticas com núcleo de ferrita de cobalto e superfície de maghemita ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) como nanoadsorventes para a remoção de cromo<sup>24</sup> e do corante amarelo direto 12 (Amarelo Crisofenina Dianamina Y), neste último utilizando-se o nanoadsorvente funcionalizado com CTAB<sup>20</sup>. Nesses materiais, por um lado a ferrita de cobalto apresenta elevada magnetização de saturação, mas é susceptível à dissolução em meio fortemente ácido. Por outro lado, a fina camada de maghemita é capaz de conferir ao nanoadsorvente elevada estabilidade química e alta capacidade adsorvente<sup>22,25</sup>.

Nesse contexto, o presente trabalho visou sintetizar, caracterizar e explorar o potencial desse adsorvente ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) para remoção de contaminantes farmacêuticos, tendo como poluente alvo o ácido acetilsalicílico (AAS), popularmente conhecido como Aspirina<sup>®</sup>. O AAS é atualmente um dos fármacos mais consumidos no mundo<sup>26</sup> e diversos estudos mostram a presença desse composto e seus metabólitos em águas de diferentes países<sup>27-29</sup>, caracterizando-se como um grande problema ambiental. Para aumentar a capacidade adsorvente é proposta também a funcionalização do nanoadsorvente com L-lisina, aminoácido de baixo custo e ecologicamente sustentável, capaz de conferir ao material carga positiva em uma ampla faixa de pH<sup>30</sup>, favorecendo a interação eletrostática com ânions do poluente alvo.

## 2. Objetivos

### 2.1 Objetivo geral

Sintetizar, caracterizar e explorar a capacidade de adsorção de nanoadsorventes magnéticos do tipo *core-shell* híbridos para a remoção de ácido acetilsalicílico de águas residuais.

### 2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas magnéticas funcionalizadas com L-lisina ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{Lys}$ ) de dois diâmetros médios distintos;
- Realizar a caracterização físico-química dos nanoadsorventes sintetizados em termos de sua estrutura cristalina, diâmetro médio, morfologia, polidispersão de tamanho, relação área/volume, propriedades texturais, potencial zeta e propriedades magnéticas;
- Analisar a influência dos parâmetros reacionais pH, concentração inicial de AAS e tempo de contato, a partir de ensaios de adsorção em batelada;
- Estudar a cinética da adsorção de AAS por meio da aplicação do modelo de pseudo-segunda-ordem;
- Determinar a capacidade de adsorção dos nanoadsorventes empregando-se os modelos de Langmuir e Freundlich;
- Estudar a capacidade de recuperação e reutilização dos nanoadsorventes utilizados na adsorção de AAS;

### 3. Fundamentação teórica e revisão bibliográfica

#### 3.1 Fármacos no meio ambiente

O desenvolvimento de fármacos mais eficientes ao longo do último século possibilitou à sociedade grande aumento na qualidade de vida, com melhores tratamentos para doenças, prevenção de enfermidades, aumento da expectativa de vida e redução da mortalidade infantil<sup>1,3,7,31</sup>. Em todo o mundo, são comercializados cerca de 100 mil toneladas de medicamentos por ano com mais de 3 mil princípios ativos<sup>3</sup>. Somente no Brasil, de acordo com o Anuário Estatístico Farmacêutico de 2016 publicado pela ANVISA, a indústria farmacêutica obteve faturamento superior a R\$ 63,5 bilhões<sup>5</sup>.

O consumo de medicamentos também teve como consequência o aumento da incidência de resíduos farmacêuticos no meio ambiente<sup>31</sup>. De acordo com um estudo realizado em 2016 pela *German Federal Environment Agency* baseado na revisão de mais de 1000 publicações científicas, aproximadamente 600 princípios ativos farmacêuticos e seus metabólitos foram detectados no meio ambiente de pelo menos 71 países ao redor do mundo com concentrações na ordem de  $\mu\text{g/L}$  a  $\text{ng/L}$ <sup>3</sup>.

Diante disso, os resíduos farmacêuticos passaram a ser tratados como poluentes emergentes de grande preocupação em escala global<sup>1,3,31</sup>. Apesar dos produtos farmacêuticos passarem por uma rigorosa regulamentação quanto à sua eficácia terapêutica e segurança<sup>3</sup>, os efeitos adversos que eles possam causar ao meio ambiente ainda não foram suficientemente estudados. Além disso, os processos convencionais de tratamento de esgoto realizados atualmente nas ETEs não são suficientes para remover totalmente esses poluentes, fazendo com que esses resíduos entrem em contato com o meio ambiente, podendo ainda contaminar mananciais para abastecimento, resultando inclusive em impactos na qualidade da água consumida<sup>1-3</sup>.

Resíduos farmacêuticos foram detectados no ambiente principalmente em águas superficiais e efluentes líquidos, mas também em águas subterrâneas, solos e outras matrizes ambientais<sup>1,3,31</sup>. Esses resíduos pertencem a diferentes grupos terapêuticos, tais como, antibióticos, anticonvulsivos, analgésicos, betabloqueadores, hipolipemiantes, meios de contraste de raios X e estrógenos sintéticos<sup>3</sup>. Na Tabela 1 são apresentados dados relativos à ocorrência global em ambientes aquáticos de alguns fármacos.

**Tabela 1.** Ocorrência global de fármacos em ambientes aquáticos<sup>3</sup>.

Fármaco	Grupo terapêutico	Número de países onde a ocorrência foi detectada
Diclofenaco	Analgésico	50
Carbamazepina	Anticonvulsivo	48
Ibuprofeno	Analgésico	47
Sulfametoxazol	Antibiótico	47
Naproxeno	Analgésico	45
Estrona	Estrógeno	35
Estradiol	Estrógeno	34
Etinilestradiol	Estrógeno	31
Trimetoprim	Antibiótico	29
Paracetamol	Analgésico	29
Ácido clofíbrico	Hipolipemiantes	23
Ciprofloxacina	Antibiótico	20
Ofloxacina	Antibiótico	16
Estriol	Estrógeno	15
Norfloxacino	Antibiótico	15
Ácido acetilsalicílico	Analgésico	15

Os resíduos farmacêuticos são provenientes principalmente do resultado do metabolismo incompleto de drogas administradas em humanos e animais, do descarte inadequado de fármacos vencidos, de criatórios de animais e também dos efluentes hospitalares e de indústrias farmacêuticas<sup>1,3,4</sup>. Além disso, alguns fármacos possuem propriedades químicas persistentes, ou seja, tem a tendência de se acumular no ambiente por resistirem à degradação química e biológica<sup>1,6,7</sup>. No entanto, mesmo os fármacos que não cumprem com os critérios de persistência podem apresentar uma pseudopersistência ambiental devido à sua emissão contínua<sup>3,8</sup>.

Diversas pesquisas apontam uma vasta gama de efeitos adversos provenientes da presença de fármacos no meio ambiente<sup>2,3,8,32,33</sup>. Um estudo realizado em um lago artificial localizado em Ontário no Canadá avaliou a exposição crônica de 5 a 6 ng.L<sup>-1</sup> de etinilestradiol,

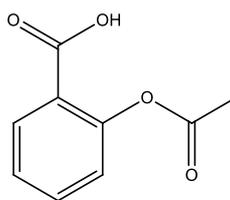
principal componente de pílulas anticoncepcionais, durante 21 semanas a diversas espécies de peixes de água doce como *Pimephales promela*, *Catostomus commersoni*, *Margariscus margarita* e outros animais aquáticos de pequeno porte. A exposição afetou o sistema endócrino dos peixes macho da espécies *Pimephales promela* levando-os a feminização, tendo como consequência a quase extinção da espécie no lago, afetando a sustentabilidade das populações de peixes<sup>33</sup>.

Há grande recomendação científica quanto ao uso responsável de antibióticos, e para tal, os médicos o prescrevem apenas em casos de sintomas de infecção bacteriana. No entanto, os mesmos antibióticos receitados para tratar doenças em humanos, como a amoxicilina e a eritromicina, são utilizados comumente em criatórios de animais, mesmo na ausência de infecção aguda, para tratar e prevenir doenças, promover o crescimento e melhorar a eficiência alimentar dos animais<sup>34</sup>. Esse uso generalizado de antibióticos praticado na criação de animais ou no uso indevido de antibióticos por humanos, pode promover o aumento da pressão seletiva na população bacteriana resultando na evolução e disseminação de bactérias resistentes, e essas bactérias podem ainda, transferir seus genes resistentes às bactérias patogênicas para os seres humanos, constituindo, portanto, um problema de saúde pública<sup>34-36</sup>.

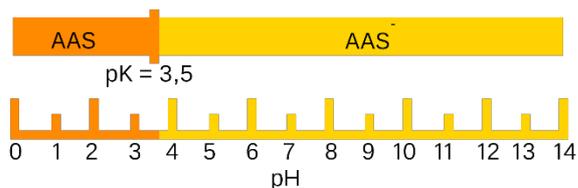
O conhecimento sobre a presença de fármacos no meio ambiente ainda é limitado, havendo a necessidade de aprofundamento em relação à sua toxicidade, aos efeitos de ação combinada entre fármacos diferentes e com outros contaminantes, à transferência trófica entre os organismos, à bioacumulação e ainda, aos efeitos crônicos relacionados à exposição a longo prazo<sup>8,32</sup>. Por isso, a contaminação por produtos farmacêuticos representa um grande desafio científico, técnico e regulatório<sup>31</sup>.

### **3.1.1 Ácido acetilsalicílico em ambientes aquáticos**

O ácido acetilsalicílico (ácido 2-acetoxibenzóico), Figura 2, componente ativo da Aspirina<sup>®</sup> e de diversos outros produtos farmacêuticos, é um medicamento pertencente à classe dos fármacos anti-inflamatórios não esteroides. O AAS possui pKa de 3,5 apresentando carga negativa em uma ampla faixa de pH, conforme demonstra a Figura 3. É utilizado como analgésico, antipirético e no tratamento de artrite, dores musculares, gripe, distúrbios tromboembólicos, entre outros<sup>37</sup>. Estima-se que cerca de 50 bilhões de comprimidos de aspirina sejam consumidos anualmente em todo o mundo<sup>26</sup>.



**Figura 2.** Ácido acetilsalicílico.



**Figura 3.** Diagrama de especiação do AAS.

Resíduos de AAS foram encontrados em ambientes aquáticos em diversas partes do mundo<sup>27-29</sup> e assim como outros fármacos, podem entrar em contato com o meio ambiente advindos de diversas fontes. A principal delas é a absorção incompleta do medicamento pelo organismo que resulta na excreção de seu excedente ao ambiente, em sua composição química inalterada ou como metabólitos (Figura 4). Um estudo realizado em Portugal em 2004 evidenciou impacto gerado pela exposição crônica de metabólitos (ácido salicílico, ácido hidroxihipúrico e ácido gentísico) do AAS em duas espécies de crustáceos de pequeno porte. Após 21 dias, foi observado que a exposição de ácido salicílico, ácido gentísico e ácido hidroxihipúrico resultou em alterações no crescimento e na taxa de reprodução de ambos os crustáceos<sup>38</sup>. Dessa forma, fica evidente a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias capazes de minimizar a introdução de fármacos como o AAS nos ecossistemas.



**Figura 4.** Metabólitos do AAS.

### **3.2 Formas de remoção de resíduos farmacêuticos**

A baixa volatilidade e alta polaridade da maioria dos fármacos indica que a sua principal rota de dispersão no meio ambiente ocorre por transporte aquoso, levando à sua acumulação nos ambientes aquáticos<sup>39</sup>. Os tratamentos de água residuárias tradicionais não são suficientes para remover completamente essas substâncias, e por isso, novas metodologias têm sido desenvolvidas com esse propósito, como a osmose reversa, adsorção, fotodegradação, coagulação, eletrocoagulação, etc. Entre essas metodologias, a adsorção tem se destacado por se apresentar como uma alternativa simples, eficiente, de grande aplicabilidade e baixo custo<sup>15,16</sup>.

A adsorção é um fenômeno que envolve a adesão de um fluido (adsorvato) a uma superfície sólida (adsorvente). A capacidade de adsorção de um sólido está diretamente relacionada com as propriedades da superfície, com as características do adsorvato e com as condições do meio de adsorção<sup>40</sup>. Dessa forma, o processo de adsorção pode ser desenvolvido de forma bastante específica, favorecendo a aplicação do mesmo para a remoção de diferentes poluentes presentes na água.

Diversos adsorventes já foram aplicados para a remoção de fármacos de meios aquosos<sup>41-46</sup>. Nesse processo os nanomateriais apresentam maior relevância devido à sua grande área superficial, entre os quais se destacam os nanotubos de carbono, polímeros, zeólitas, carvão ativado e materiais à base de grafeno. O carvão ativado é o mais frequentemente utilizado devido à grande capacidade de adsorção, porosidade, elevada área superficial e versatilidade, sendo aplicado inclusive como adsorvente gastrointestinal em casos de overdose<sup>42</sup>.

### **3.3 Aplicação de nanoadsorventes magnéticos**

Apesar das inúmeras vantagens, a utilização de nanoadsorventes para a remoção de poluentes da água também apresenta algumas dificuldades, principalmente no que diz respeito à separação do adsorvente e adsorvato do meio aquoso, devido ao seu pequeno tamanho e possíveis impactos ecológicos caso não haja separação eficiente. As metodologias mais utilizadas para essa separação são a centrifugação e a filtração com membranas, processos que tornam a adsorção mais cara e demorada<sup>44</sup>.

Uma alternativa mais econômica e que oferece maior rapidez e eficiência na separação do adsorvente mais adsorvato do meio aquoso são nanomateriais magnéticos, que apresentam a possibilidade de separação através da aplicação de um campo magnético externo. Diversos nanomateriais magnéticos são empregados para realização da separação magneticamente assistida, sendo os mais utilizados a maghemita, o óxido de ferro e diversos materiais híbridos como a quitosana magnética<sup>44</sup>.

A literatura apresenta vários estudos em que nanoadsorventes magnéticos são utilizados satisfatoriamente para a remoção de fármacos de águas residuais<sup>41,47-49</sup>. Por exemplo, um método utilizando compósitos à base de polioxometalatos magnéticos para retirar tetraciclina de águas residuais teve como resultado a eficiência de remoção maior que 90%<sup>49</sup>. Outro resultado muito interessante foi obtido utilizando-se nanopartículas magnéticas revestidas com zeólitas para a remoção de ibuprofeno, naproxeno e genfibrozila com 95% de eficiência de remoção em apenas 10 minutos<sup>41</sup>.

Portanto, a aplicação de nanoadsorventes magnéticos se caracteriza como um processo simples, rápido, que não gera subprodutos e ainda pode facilitar a reutilização dos nanoadsorventes, sendo, portanto, uma alternativa sustentável e muito promissora para o tratamento de água e remoção de poluentes<sup>17</sup>.

### **3.3.1 Aplicação de nanoadsorventes magnéticos para a remoção de AAS**

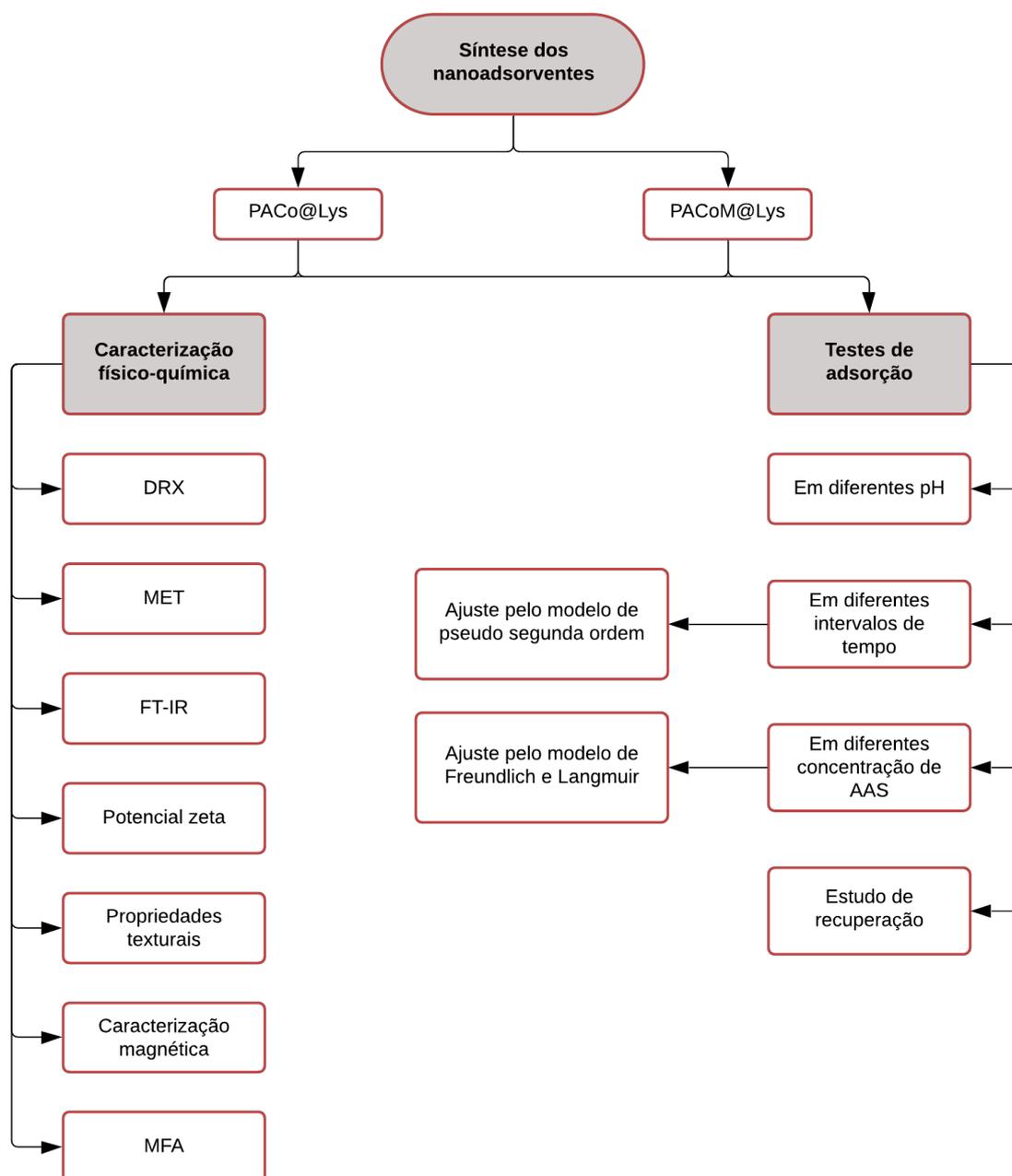
Conforme discutido, o ácido acetilsalicílico é um dos fármacos mais consumidos no mundo e foi detectado em ambientes aquosos de diversos países, representando um grave problema ambiental. Com a finalidade de remover o AAS da água, buscou-se desenvolver um processo de adsorção otimizado utilizando-se nanoadsorventes magnéticos. Para isso, foram empregadas nanopartículas do tipo *core-shell* com núcleo de ferrita de cobalto, superfície de maghemita e funcionalizadas com L-lisina, com a finalidade de se obter uma combinação das propriedades desses materiais visando à remoção do poluente alvo e posterior separação da mistura adsorvente mais adsorvato do ambiente aquoso.

A escolha desses materiais, deve-se ao fato de a ferrita de cobalto embora apresente elevada magnetização de saturação, sofre dissolução em meio fortemente ácido prejudicando sua aplicabilidade para o tratamento de água. Para otimizar seu uso, um tratamento superficial

com maghemita foi proposto para conferir ao nanoadsorvente maior estabilidade química sem reduzir sua magnetização de saturação<sup>22,25</sup>. Por fim, a funcionalização com L-lisina foi realizada com a finalidade de proporcionar ao material carga positiva em uma ampla faixa de pH, favorecendo a interação eletrostática com ânions do poluente alvo<sup>30</sup>.

#### 4. Materiais e métodos

O fluxograma a seguir (Figura 5) apresenta os métodos e etapas experimentais realizadas no estudo de adsorção de AAS.



**Figura 5.** Fluxograma do estudo de adsorção de AAS em PACo@Lys e PACoM@Lys.

## 4.1 Reagentes

A síntese dos nanoadsorventes foi realizada utilizando-se hidróxido de sódio (NaOH) 2 mol/L, cloreto de ferro (III) ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 0,5 mol/L, nitrato de cobalto ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 0,5 mol/L, ácido clorídrico (HCl) 2 mol/L, ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 2 mol/L, nitrato de ferro (III) ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) 0,5 mol/L, metilamina 40% ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ), ácido acético glacial 100% ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), L-lisina P. A. ( $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ ) e álcool etílico P. A. ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ).

O FT-IR foi realizado utilizando-se pastilhas de brometo de potássio (KBr).

O potencial zeta foi realizado com soluções de L-lisina em diferentes pH ajustados com soluções de hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol/L e ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 1 mol/L.

Os testes de adsorção foram realizados com ácido acetilsalicílico P. A. (AAS) e o pH foi ajustado utilizando-se soluções (NaOH) 1 mol/L e ( $\text{HNO}_3$ ) 1 mol/L. Para o estudo de recuperação foi utilizada solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol/L.

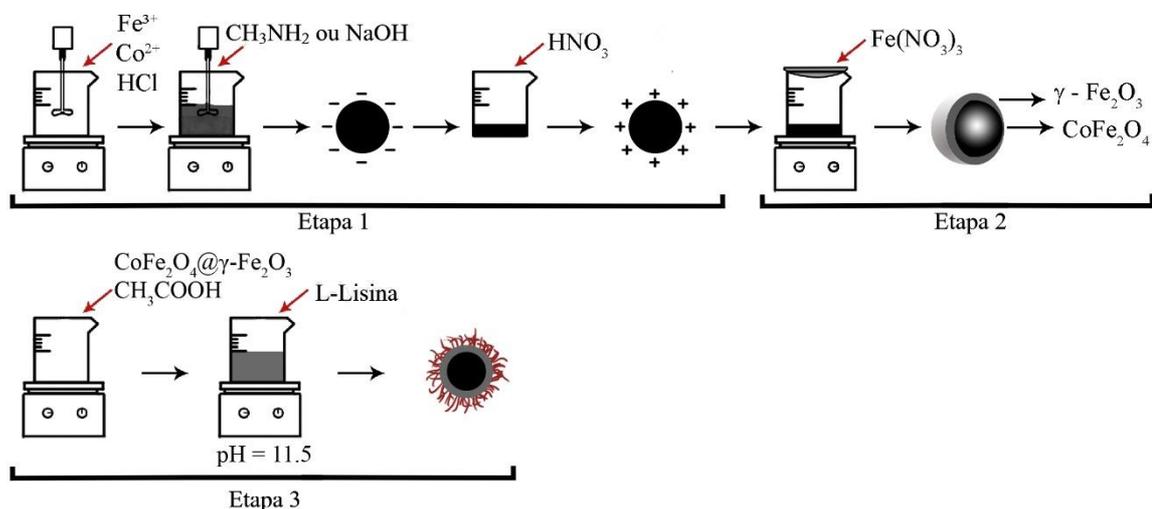
## 4.2 Síntese dos nanoadsorventes

Para a realização do estudo de adsorção, foram sintetizadas duas amostras de nanoadsorventes com diâmetros médios distintos, de acordo com o procedimento conhecido na literatura<sup>22,25</sup>. O nanoadsorvente com diâmetro médio maior foi denominado PACo@Lys e o de diâmetro médio menor PACoM@Lys. Ambos nanoadsorventes são do tipo *core-shell* com núcleo de ferrita de cobalto, superfície de maghemita e funcionalizados com lisina ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{Lys}$ ).

O processo de síntese dos nanoadsorventes envolve três etapas principais, conforme ilustrado na Figura 6. A primeira etapa é a coprecipitação, etapa na qual são formadas nanopartículas sólidas de ferrita de cobalto. A segunda etapa consiste em um tratamento químico superficial nas nanopartículas de ferrita de cobalto com maghemita. Por fim, a terceira etapa consiste na funcionalização das nanopartículas com lisina.

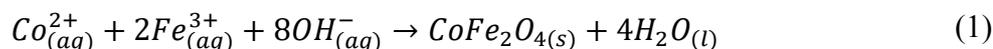
Para a síntese do nanoadsorvente PACo@Lys, a primeira etapa foi realizada aquecendo-se uma solução de 2L de NaOH 2 mol/L até à ebulição; em seguida foi adicionada à solução uma mistura 1:2 de 0,167 L de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,5 mol/L e 0,333 L de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,5 mol/L e o sistema reacional permaneceu sob ebulição e agitação por 30 minutos. Já para a o

PACoM@Lys, uma mistura 1:2 de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,5 mol/L e  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,5 mol/L e solução ácida de 0,167 ml de  $\text{HCl}$  2 mol/L mais 1,4 L de água foi submetida ao aquecimento até entrar em ebulição. Então foram adicionados 230 mL de  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  40% e o sistema foi mantido sob ebulição e agitação por 30 minutos.



**Figura 6.** Processo de síntese dos nanoadsorventes.

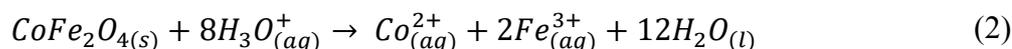
Esse primeiro passo corresponde ao processo de coprecipitação, no qual, os íons  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  em solução supersaturada coprecipitam formando partículas sólidas estáveis. Durante esse processo, alguns parâmetros reacionais como a concentração inicial de íons metálicos, a natureza e a concentração da base utilizada e a taxa de agitação podem influenciar o mecanismo de nucleação das nanopartículas e, por conseguinte, seu tamanho<sup>21,22</sup>.



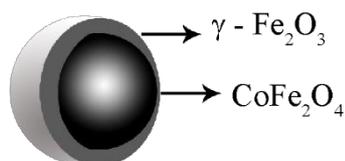
A obtenção de nanopartículas com diâmetros médios diferentes foi realizada controlando-se a alcalinidade do meio reacional, uma vez que quanto mais forte for a base empregada na síntese, maior será o crescimento cristalino, logo, maior será a partícula. Isso ocorre pois bases fortes proporcionam desprotonação mais eficiente dos complexos metálicos hidratados, tornando-os suscetíveis a reações de polimerização. Por outro lado, bases fracas favorecem a rápida nucleação, levando à formação de partículas menores<sup>50</sup>. Com o objetivo de síntese de duas partículas com diâmetros distintos, foram então empregadas duas bases diferentes, conforme descrito acima.

Após a realização da coprecipitação, a mistura resultante, em temperatura ambiente, foi separada magneticamente com o uso de um ímã e o sobrenadante retirado. As nanopartículas foram lavadas duas vezes com água destilada, cobertas com uma fina camada de HNO<sub>3</sub> 2 mol/L e deixadas em repouso sobre um ímã por 12 h. Esse processo tem como objetivo degradar os possíveis produtos secundários gerados no processo, digerir as partículas menores e carregar positivamente a superfície das nanopartículas para que seja realizado o próximo passo.

Para evitar a degradação das nanopartículas em meio ácido (Equação 2), foi realizada a segunda etapa do processo de síntese, que consiste num tratamento superficial das nanopartículas com maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), substância resistente a oxidação que confere à ferrita de cobalto maior estabilidade química<sup>22</sup>. Para tal, as amostras PACo@Lys e PACoM@Lys foram recobertas, separadamente, por 0,5 L de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 0,5 mol/L e mantidas sob ebulição por 30 minutos. Em seguida, em temperatura ambiente, o sobrenadante foi retirado e as amostras foram lavadas diversas vezes com acetona, para completa remoção dos contraíons utilizados no processo. As nanopartículas foram então secas em estufa a 80 °C por 8 h e maceradas com o auxílio de um almofariz e pistilo.



Dessa forma, foram obtidas nanopartículas do tipo *core-shell*, no qual o *core* (núcleo) corresponde à ferrita de cobalto e o *shell* (casca) à camada externa de maghemita<sup>25</sup>, conforme ilustra a Figura 7.

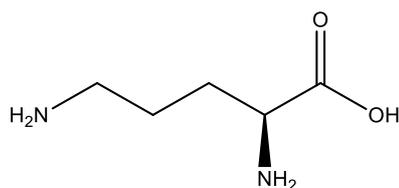


**Figura 7.** Nanopartícula do tipo *core-shell* CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

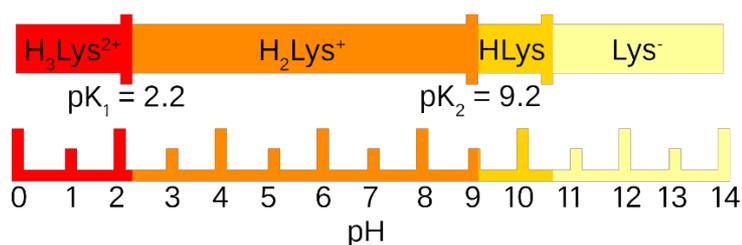
A última etapa do processo de síntese corresponde à funcionalização das nanopartículas. Esse procedimento visa fornecer, à superfície do material, grupos funcionais capazes de atender a aplicações específicas. Nesse contexto, uma possibilidade de baixo custo e ecologicamente amigável que pode ser empregada para modificar a superfície de nanopartículas são os

aminoácidos que oferecem uma gama de possibilidades para modificar a carga superficial e a disponibilidade de grupos funcionais na superfície<sup>51</sup>.

Entre os aminoácidos, a L-lisina (Figura 8) se apresentou como uma interessante alternativa para a otimização das propriedades superficiais de nanopartículas magnéticas em diferentes aplicações, como *drug delivery* e ressonância magnética nuclear. Isso se deve principalmente pela presença de cargas positivas em uma ampla faixa de pH (Figura 9), fornecendo um potencial adequado para interagir eletrostaticamente com ânions<sup>30</sup>.



**Figura 8.** Molécula da L-lisina.



**Figura 9.** Especificação da Lisina em diferentes pH.

A funcionalização das nanopartículas foi realizada de acordo com um método descrito na literatura<sup>52</sup>, que consiste na mistura sob agitação e temperatura ambiente de 250 mg do nanomaterial sintetizado nas etapas anteriores a 15 mL de ácido acético glacial por 30 minutos. Em seguida, 10 mL de L-lisina 0,16 mol/L foi adicionado ao meio reacional e o pH ajustado para 11,5 utilizando-se uma solução de NaOH 2 mol/L. A mistura permaneceu sob agitação por mais 45 minutos à temperatura ambiente. Por fim, as nanopartículas resultantes foram lavadas com água e etanol e secas em uma estufa a 60 °C por 8 h.

### 4.3 Caracterização físico-química das nanopartículas sintetizadas

#### 4.3.1 Difração de raios X (DRX)

A difratometria de raios X é uma técnica utilizada para determinar a estrutura cristalina e o espaçamento entre os planos cristalográficos de um material. Os nanoadsorventes PACo e PACoM e PACo@Lys e PACoM@Lys foram caracterizados utilizando-se um difratômetro D8 Focus-Bruker de radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,1541$  nm) e monocromador de Ge 111 manipulado a 40 kV/30mA, empregando-se o intervalo  $15^\circ < 2\theta < 120^\circ$  com passo de  $0,05^\circ$ , com taxa de varredura de  $0,1^\circ$  por minuto.

Esses parâmetros são determinados através da lei de Bragg (Equação 3), que relaciona o ângulo da radiação incidente  $\theta$ , a distância entre planos num cristal  $d_{hkl}$ , e o comprimento de onda da radiação incidente,  $\lambda$ <sup>53</sup>:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}(\theta) . \quad (3)$$

Quando um feixe de raios X é difratado em uma amostra, as interferências construtivas formam picos de alta intensidade que permitem a indexação dos índices de Miller (hkl). Esses índices determinam a orientação de um plano de átomos em uma célula unitária. De acordo com o tipo de estrutura cristalina é possível calcular a distância interplanar  $d_{hkl}$ . Para estruturas cúbicas é utilizada a Equação 4, em que  $a$  representa o parâmetro de rede (comprimento da aresta da célula unitária)<sup>53</sup>.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} , \quad (4)$$

Outro parâmetro que pode ser estimado através dos dados obtidos pela difração de raios X é o diâmetro médio das partículas, calculado por meio da equação de Scherrer (Equação 5).

$$d_{RX} = \frac{K\lambda}{\sqrt{\beta \cos(\theta)}} , \quad (5)$$

em que,  $d_{RX}$  é o diâmetro médio das partículas,  $K$  é uma constante associada à forma geométrica da partícula,  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação incidente,  $\beta(2\theta)$  é largura a meia altura do pico de difração mais intenso e  $\theta$  é ângulo de difração.

#### 4.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica que gera imagens de alta resolução a partir da interação de um feixe de elétrons com a amostra<sup>53</sup>. Essas imagens possibilitam a caracterização da morfologia e da dispersão de tamanho de um determinado material. As micrografias de MET foram obtidas utilizando-se um microscópio JEOL JEM-100 (200 kV).

Para a aquisição dos dados foi utilizado o software ImageJ, no qual foram medidas cerca de 250 circunferências de diferentes partículas para todas as amostras. Os dados foram então analisados utilizando-se o Software Origin para o cálculo do diâmetro médio e da polidispersão, através do ajuste pela distribuição log-normal (Equação 6).

$$P_{(D)} = \frac{1}{sd\sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{1}{2s^2} \left( \ln \frac{d}{d_0} \right)^2 \right], \quad (6)$$

em que,  $d_0$  é o diâmetro característico e  $s$  é a largura característica da polidispersão.

#### 4.3.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia no infravermelho tem como principais funções identificar e fornecer informações sobre a estrutura de uma molécula<sup>54</sup>. As análises por FT-IR dos reagentes e nanoadsorventes foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro FT-IR PerkinElmer modelo Frontier. Para a realização das medidas, foram utilizadas pastilhas de brometo de potássio (KBr) com os compostos a serem analisados. Posteriormente essa pastilha foi colocada no espectrômetro para a aquisição do espectro.

#### 4.3.4 Potencial zeta

Para avaliar o tipo de carga superficial (positiva ou negativa), foi determinado o potencial zeta ( $\zeta$ ), tanto das nanopartículas precursoras quanto dos nanoadsorventes, por meio de experimentos de espalhamento de luz eletroforético em pH 2, 4, 6 e 8. As medições foram realizadas utilizando-se o equipamento ZetaSizer (Malvern, modelo NanoZS 90) com uma cubeta descartável (DTS 1070). Os resultados das mobilidades eletroforéticas determinadas foram convertidos em valores de potencial zeta utilizando-se a equação de Henry (Equação 7):

$$\mu_e = \frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r\zeta f(\kappa a)}{3\eta}, \quad (7)$$

em que  $\mu_e$  é a mobilidade eletroforética,  $\varepsilon_r$  é a constante dielétrica do meio,  $\varepsilon_0$  é a constante de permissividade do vácuo,  $\zeta$  é o potencial zeta,  $f(\kappa a)$  é a função de Henry,  $\kappa$  é o inverso do comprimento de *Debye*,  $a$  é o raio da partícula e  $\eta$  é a viscosidade do meio<sup>55</sup>.

#### 4.3.5 Propriedades texturais

O método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) é extensamente utilizado para determinação da área superficial de materiais porosos. Para a determinação da área superficial antes e após o tratamento superficial foi utilizado um analisador de área superficial e porosidade Micromeritics ASAP 2020.

O cálculo da área superficial ( $S_{BET}$ ) em m<sup>2</sup>/g foi realizado utilizando as Equações 8 e 9:

$$S_{BET, total} = \frac{n_m N_A \sigma}{V_m}, \quad (8)$$

$$S_{BET} = \frac{S_{BET, total}}{MM}. \quad (9)$$

em que  $n_m$  é o volume de gás adsorvido na monocamada (cm<sup>3</sup>),  $N_A$  é o número de Avogadro  $\sigma$  é seção transversal de adsorção, para o nitrogênio o valor é de 0,162 nm<sup>2</sup>/molécula,  $V_m$  é o volume molar do adsorvato (cm<sup>3</sup>/mol) e  $MM$  é massa molar do adsorvente (g/mol)<sup>56</sup>.

### 4.3.6 Caracterização magnética

Para caracterizar as propriedades magnéticas dos nanoadsorventes estudados, foram realizadas medidas de magnetização ( $M$ ) em função do campo magnético ( $H$ ) no SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) em temperatura ambiente. A partir dos resultados, foi possível mensurar a magnetização de saturação e a susceptibilidade magnética.

A magnetização de saturação ( $M_s$ ) é magnetização máxima que um material apresenta quando exposto a um campo magnético externo<sup>53</sup>. Já susceptibilidade magnética ( $\chi$ ) indica a capacidade de um material em se magnetizar na presença de um campo magnético<sup>57</sup> e é expressa pela Equação 9:

$$\chi = \frac{M}{H}. \quad (9)$$

A susceptibilidade magnética dos nanoadsorventes foi determinada pelo ajuste linear dos dados de magnetização em baixo campo.

### 4.3.7 Microscopia de Força Atômica (MFA)

A Microscopia de Força Atômica é uma técnica que consiste na varredura da superfície de uma amostra com uma sonda (ponteira). É utilizada para a obtenção de imagens topográficas com resolução atômica de materiais. Os nanoadsorventes foram analisados utilizando-se um equipamento SPM-9600 Shimadzu em modo dinâmico de fase.

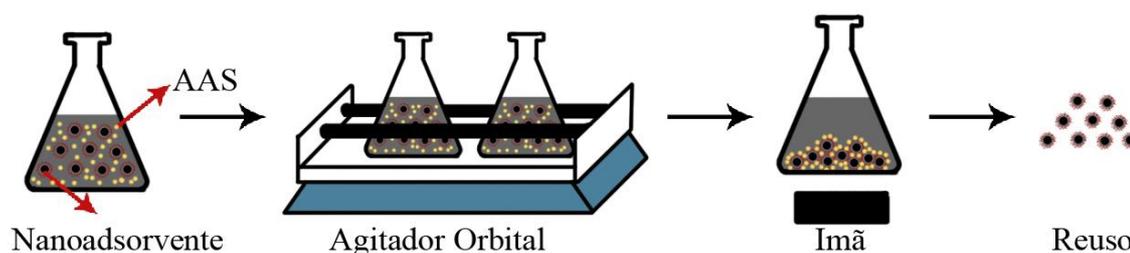
## 4.4 Experimentos de adsorção em batelada

### 4.4.1 Condições para os experimentos de adsorção

Os parâmetros reacionais ótimos foram determinados por meio de um extenso estudo para avaliar a influência do pH, da concentração inicial do substrato ( $C_0$ ) e do tempo de contato do processo de adsorção de AAS nos nanoadsorventes. De acordo com cada teste, foram

preparadas soluções com diferentes valores de pH (2 a 8) e diferentes concentrações de AAS (8 a 50 mg/L).

Em um *erlenmeyer* de 25 mL foram adicionadas a 15 mL de solução de AAS 20 mg do nanoadsorvente. Essa mistura foi colocada em agitação orbital em uma mesa agitadora AO-370 Gehaka, com taxa de agitação de 400 rpm e tempo de contato de até 300 minutos. Finalizada essa etapa, a mistura foi separada magneticamente com o auxílio de um ímã; após 10 minutos de contato, é possível obter excelente separação, conforme ilustra a Figura 10:



**Figura 10.** Esquema do processo geral de adsorção.

O sobrenadante foi então retirado com uma pipeta e a concentração remanescente de AAS foi determinada por espectroscopia de UV-VIS utilizando-se um Espectrofotômetro IL-593 em comprimentos de onda entre 220 e 230 nm, onde ocorre a absorção máxima do AAS<sup>45</sup>. Dessa forma, calculou-se a quantidade de AAS adsorvida no equilíbrio ( $q_e$ ) em mg de AAS por g de nanoadsorvente (mg/g), usando a Equação 10:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V, \quad (10)$$

em que  $C_e$  corresponde à concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L),  $V$  é o volume da solução (L) e  $m$  é a massa de nanoadsorvente (g).

Por fim, foi calculada a porcentagem de remoção de AAS, Equação 11:

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100, \quad (11)$$

#### 4.4.2 Quantificação de Ácido Acetilsalicílico

A espectroscopia no UV-VIS foi escolhida como método de quantificação de AAS por se tratar de uma técnica simples e de baixo custo. Para tal foram construídas curvas de calibração para cada pH estudado (2, 4, 6 e 8), variando a concentração de AAS de 5 a 18 mg/L.

As equações da regressão linear das curvas de calibração foram obtidas para cada pH com o seu respectivo coeficiente  $R^2$ . Foram calculados o limite de detecção (LD) (Equação 12) que representa a quantidade mínima de analito que pode ser detectada em um determinado nível de confiança e o limite de quantificação (LQ) (Equação 13) que é a menor concentração em que medidas quantitativas podem ser realizadas<sup>58,59</sup>. A partir desses valores também foi obtida a faixa dinâmica linear (FDL) que é a faixa de concentração que pode ser determinada por meio de uma curva de calibração linear<sup>59</sup>.

$$LD = \frac{3s_B}{SM}, \quad (12)$$

$$LQ = \frac{10s_B}{SM}, \quad (13)$$

nas Equações 12 e 13,  $s_B$  corresponde ao desvio padrão da absorbância do branco e  $SM$  é a sensibilidade de calibração que é o coeficiente angular da curva de calibração.

#### 4.4.3 Influência do pH

O pH afeta o processo de adsorção à medida em que estabelece o grau de distribuição das espécies químicas do adsorvato e influencia a distribuição de cargas na superfície do adsorvente. Para avaliar como o pH influencia a adsorção, foram preparadas soluções de AAS 10 mg/L nos pH 2, 4, 6 e 8 e postas em contato com o nanoadsorvente. Os ensaios foram realizados misturando-se 15 mL da solução de AAS nos diferentes pH com 20 mg do nanoadsorvente em um erlenmeyer de 25 mL. As misturas foram então agitadas a 400 rpm em uma mesa de agitação orbital por 180 minutos.

Após essa etapa, a mistura foi separada magneticamente com o auxílio de um ímã de Nd-Fe-B (~0,3 T) e o sobrenadante retirado foi submetido a análise espectrofotométrica para avaliar a concentração remanescente de AAS. Os resultados foram suficientes para elucidar a influência do pH no processo de adsorção; dessa forma, foi possível determinar o pH ótimo para a realização das etapas subsequentes.

#### 4.4.4 Isotermas de adsorção

Para investigar a natureza do processo de adsorção nos sistemas estudados, realizaram-se ensaios a temperatura ambiente, com soluções de 15 mL em pH ótimo com concentrações de AAS de 10, 14, 18, 25 e 50 mg/L, 20 mg do nanoadsorvente PACo@Lys e sob agitação orbital com 400 rpm durante o tempo de equilíbrio determinado no estudo cinético. Para o nanoadsorvente PACoM@Lys foram utilizadas as mesmas condições experimentais, exceto as concentrações de AAS que foram 8, 10, 14, 18 e 50 mg/L.

Após a realização dos experimentos, os resultados foram ajustados por meio do modelo de Langmuir e do modelo Freundlich. A isoterma de Langmuir expressa na equação 14, pressupõe que o adsorvente possui superfície com sítios finitos, específicos e homogêneos. Esse modelo assume que os sítios são idênticos e capazes de adsorver apenas uma única molécula, sem que haja interação do adsorvato com os sítios vizinhos. O processo de adsorção termina quando todos os sítios estão ocupados, formando uma monocamada na superfície do adsorvente.

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}, \quad (14)$$

em que a  $q_{max}$  é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg/g) e  $K_L$  é a constante de Langmuir (L/mg) que está relacionada com a energia de adsorção<sup>42</sup>.

Já o modelo de Freundlich (Equação 15), considera o processo de adsorção em superfície heterogênea, com a formação de multicamadas e interação entre as moléculas de adsorvato.

$$q_e = K_F C_e^{1/n}, \quad (15)$$

em que  $K_F$  é a constante de Freundlich ( $\text{mg}^{(1-1/n)} \text{g}^{-1} \text{L}^{1/n}$ ) relacionada com a capacidade de adsorção e  $1/n$  é o fator de heterogeneidade que indica a intensidade da adsorção<sup>42</sup>. Para valores de  $1/n < 1$  a intensidade de adsorção é fraca,  $1 < 1/n < 2$  a intensidade é moderada e para  $2 < 1/n < 10$ , a intensidade é forte<sup>60</sup>.

Após a realização dos ajustes, os resultados foram analisados estatisticamente através do cálculo do MAPE (*Mean Absolute Percentage Error*) que expressa a acurácia do erro em porcentagem, expresso na Equação 16. De forma simplificada, quanto menor for o valor do MAPE mais um resultado experimental se adequa a um determinado modelo teórico.

$$\text{MAPE (\%)} = \frac{\sum_{j=1}^N \frac{q_{\text{exp}} - q_{\text{calc}}}{q_{\text{exp}}}}{N} \times 100, \quad (16)$$

em que  $q_{\text{exp}}$  são os valores obtidos experimentalmente e  $q_{\text{calc}}$  são os obtidos através do modelo teórico, N expressa a quantidade de ensaios realizados<sup>20</sup>.

#### 4.4.5 Cinética de adsorção

Com o objetivo de avaliar o comportamento do processo de adsorção no decorrer do tempo, foram realizados ensaios em diferentes intervalos de tempo de contato. Para tal, foram preparadas soluções de 15 mL de AAS 10 mg/L em pH ótimo, misturadas com 20 mg do nanoadsorvente e colocadas sob agitação orbital com 400 rpm. Para a amostra PACo@Lys foram realizados testes com 15, 30, 60, 120 e 150 minutos de contato, já para a PACoM@Lys foram realizados experimentos com 15, 60, 120, 180 e 300 minutos.

Cada amostra foi então separada magneticamente com o auxílio de um ímã e o sobrenadante retirado foi submetido a análise espectrofotométrica para avaliar a concentração remanescente de AAS. Os resultados foram analisados utilizando-se o modelo cinético de pseudosegunda ordem linearizado (Equação 17).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t, \quad (17)$$

em que,  $q_t$  é a quantidade de soluto adsorvida (mg/g) no tempo  $t$  (min),  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvida (mg/g) no equilíbrio e  $k_2$  é a constante de reação de pseudosegunda ordem (mg/min)<sup>41</sup>.

Utilizando-se os parâmetros obtidos por meio da Equação 17, foram calculadas a taxa de adsorção inicial  $h$  (min.mg/g) expressa na Equação 18 e o tempo de meia vida  $t_{1/2}$  (min) (Equação 19), que corresponde ao tempo em que ocorre 50% adsorção<sup>61</sup>.

$$h = k_2 q_e^2, \quad (18)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 q_e}. \quad (19)$$

#### 4.5 Estudo de recuperação e reutilização

Os nanoadsorventes empregados nesse estudo possuem como uma de suas vantagens a possibilidade de recuperação e reutilização. Com essa finalidade, os nanoadsorventes que já haviam passado por um processo de adsorção de AAS foram submetidos à dessorção. Como os melhores resultados de adsorção foram obtidos em pH ácido, a dessorção foi realizada então em pH alcalino. Para tal, as nanopartículas foram submetidas à agitação em solução de NaOH 0,1 mol/L por 30 minutos. Após a lavagem com NaOH, as partículas foram lavadas com água deionizada e secas.

Esse processo foi repetido por quatro vezes e amostras do nanoadsorvente foram separadas entre as lavagens. As partículas foram então submetidas novamente à adsorção do AAS nas condições experimentais ideais. Por fim, foi calculado a capacidade de recuperação usando a Equação 20:

$$C_R = \frac{q_e(\text{recuperação})}{q_0}, \quad (20)$$

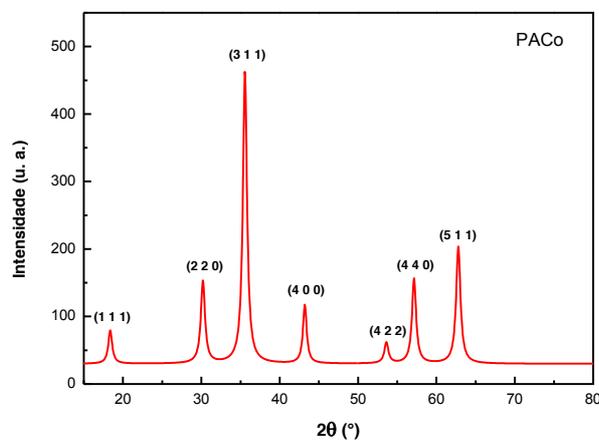
em que  $q_e$  é a quantidade de AAS adsorvida no equilíbrio no processo de recuperação, calculado por meio da Equação 10 e  $q_0$  é a capacidade de adsorção obtida utilizando-se o nanoadsorvente virgem.

## 5. Resultados e discussão

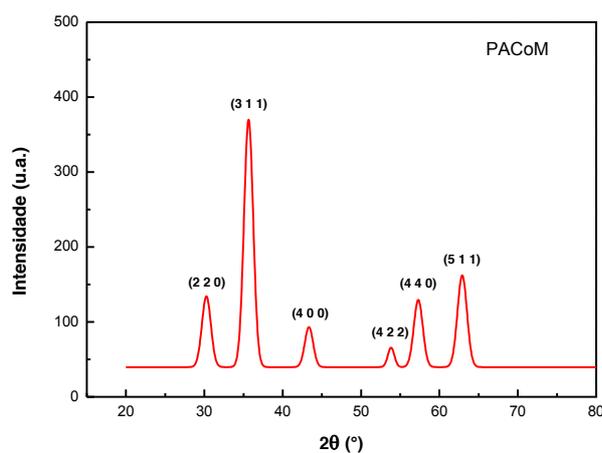
### 5.1 Caracterização físico-química

#### 5.1.1 Difração de raios X (DRX)

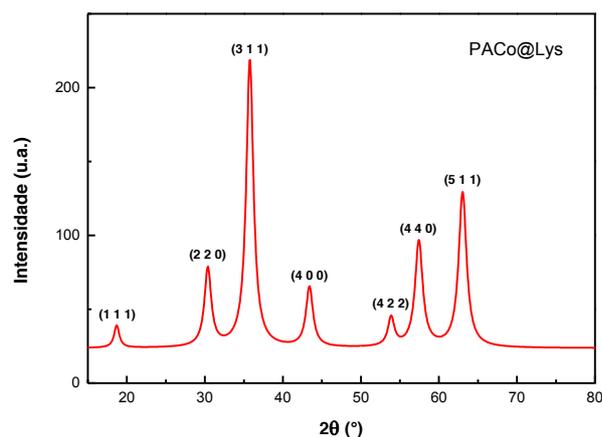
Os picos de alta intensidade evidenciados nos difratogramas de raios X representam as interferências construtivas nos planos cristalográficos e os seus respectivos índices de Miller, conforme mostram as Figuras 11 a 14.



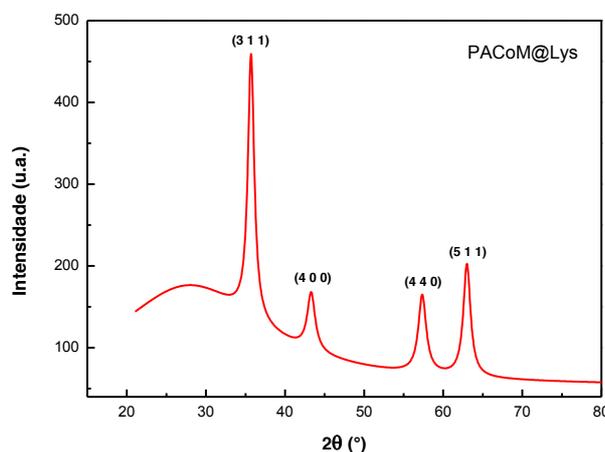
**Figura 11.** Difratograma de raios X da amostra PACo.



**Figura 12.** Difratograma de raios X da amostra PACoM.



**Figura 13.** Difratoograma de raios X da amostra PACo@Lys.



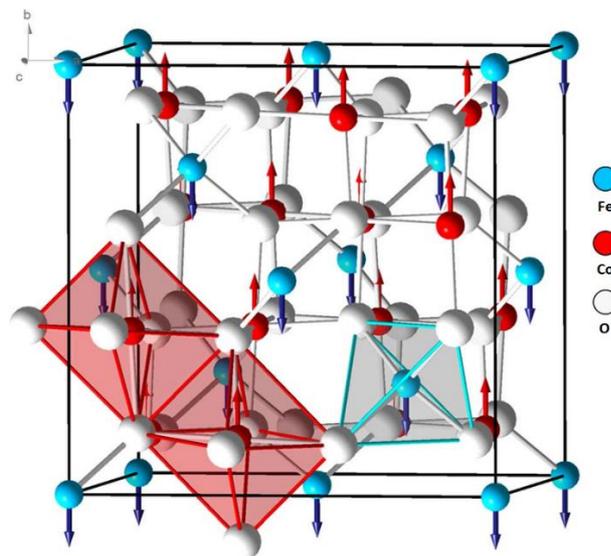
**Figura 14.** Difratoograma de raios X da amostra PACoM@Lys.

Para a obtenção dos parâmetros de difração, os resultados foram analisados realizando-se o ajuste usando as funções de Lorentz e Gauss. O ajuste utilizando-se a Lorentziana apresentou o melhor coeficiente de determinação para ambas amostras e por isso foi o escolhido para a realização dos cálculos do parâmetros de rede e do diâmetro médio  $d_{RX}$  das amostras por meio das Equação 3 e 4, respectivamente. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 2.

**Tabela 2.** Parâmetros de difração para as amostras PACo e PACoM.

Amostra	$a$ (nm)	$d_{RX}$ (nm)
PACo	0,836	13,9
PACo@Lys	0,832	13,5
PACoM	0,834	7,9
PACoM@Lys	0,833	8,5

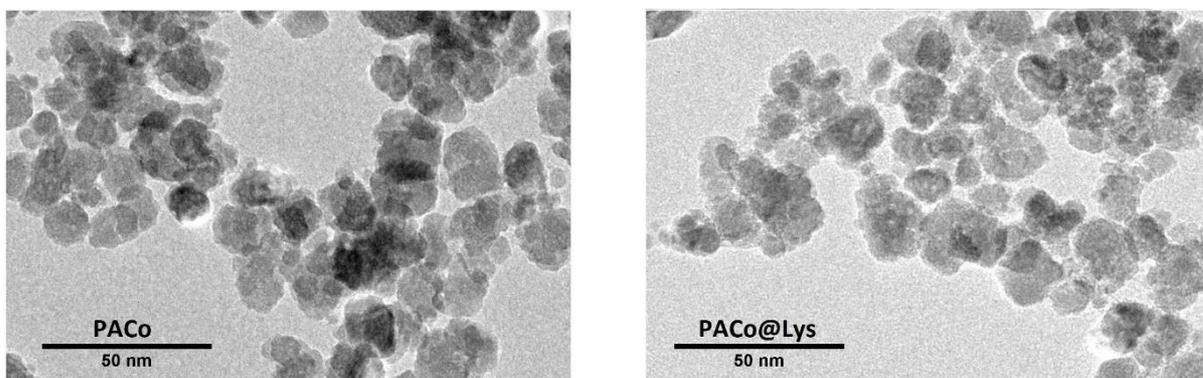
Tendo como referência o parâmetro de rede tabelado pelo *International Centre for Diffraction Data* (ICDD) de  $a = 0,835$  nm para a maghemita (ICDD 00-004-0755) e  $a = 0,839$  nm para a ferrita de cobalto (ICDD 00-022-1086), é possível concluir que as estruturas analisadas estão de acordo com o esperado e possuem estrutura cristalina do tipo espinélio (Figura 15). Os diâmetros médios calculados confirmam a obtenção de partículas com dois diâmetros médios diferentes, conforme planejado no processo de síntese



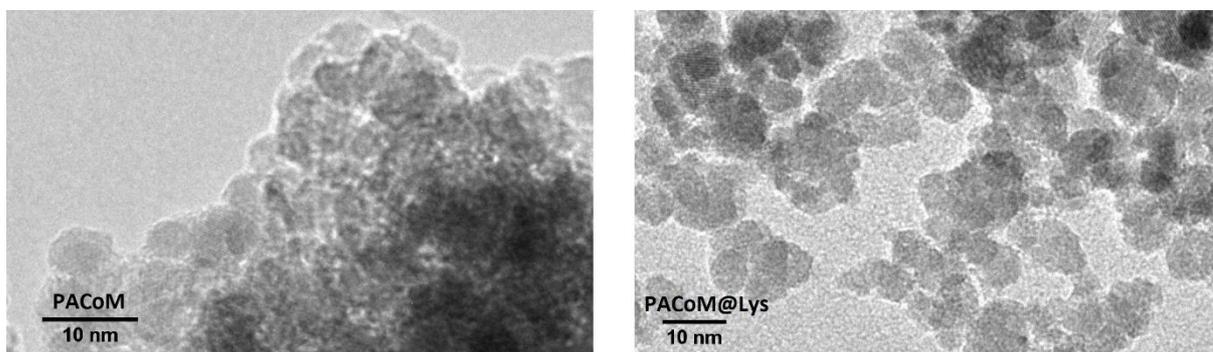
**Figura 15.** Estrutura do tipo espinélio<sup>62</sup>.

### 5.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens obtidas por MET (Figuras 16 e 17) mostram que as nanopartículas apresentam formato aproximadamente esférico antes e após a funcionalização.

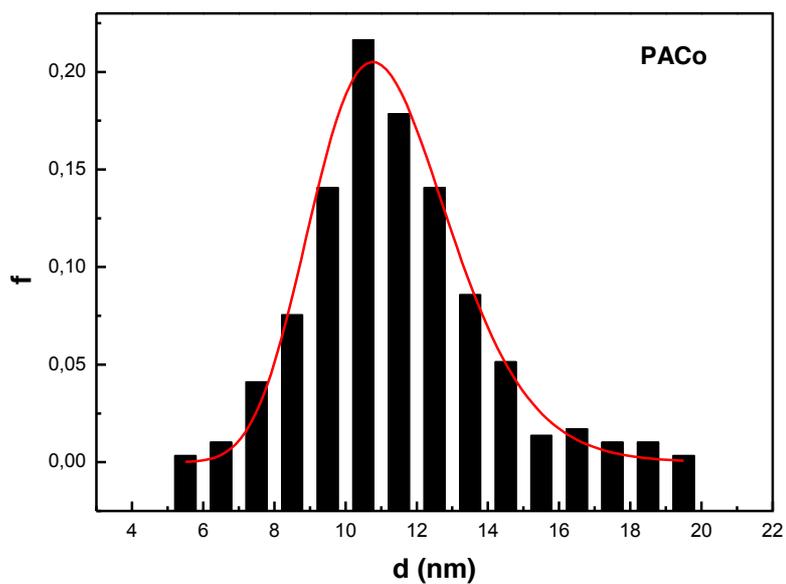


**Figura 16.** Imagens de MET para as amostras PACo e PACo@Lys.

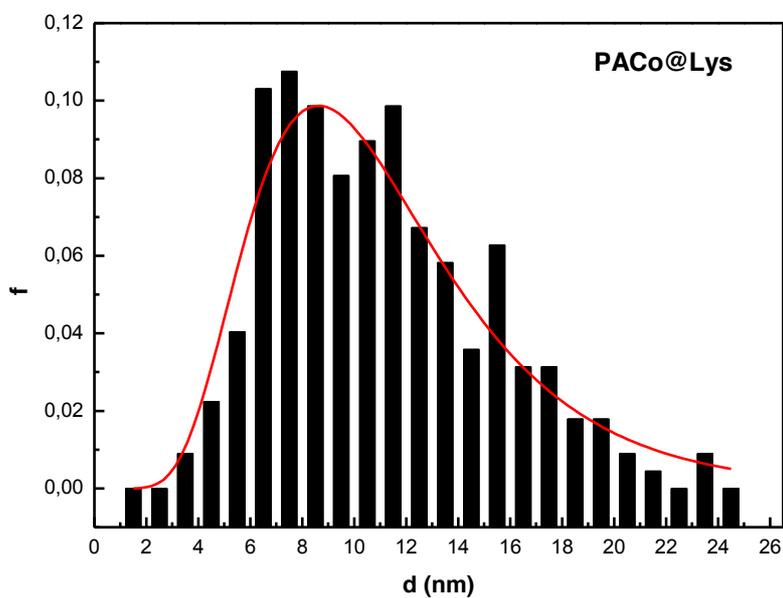


**Figura 17.** Imagens de MET para as amostras PACoM e PACoM@Lys.

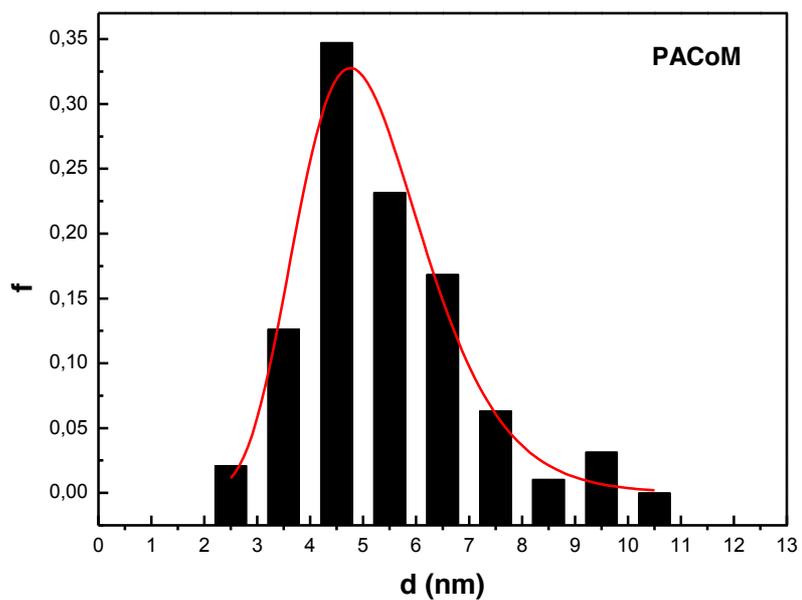
A partir da análise dos valores de diâmetro obtidos das imagens das Figuras 16 e 17, foi possível construir histogramas e assim obter o diâmetro médio e a polidispersão para cada amostra, conforme mostra a Tabela 3. As Figuras 18 a 21 correspondem aos histogramas para cada uma das amostras analisadas.



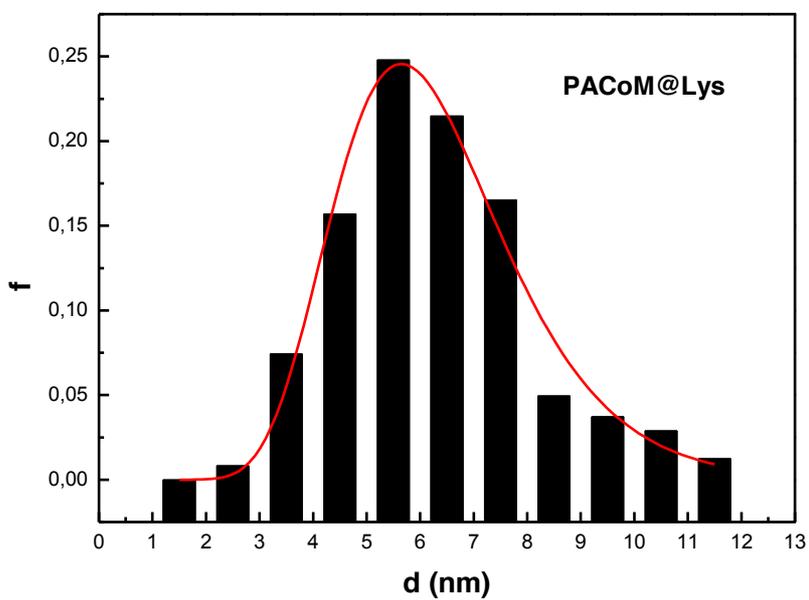
**Figura 18.** Histograma de diâmetro médio para a amostra PACo.



**Figura 19.** Histograma de diâmetro médio para a amostra PACo@Lys.



**Figura 20.** Histograma de diâmetro médio para a amostra PACoM.



**Figura 21.** Histograma de diâmetro médio para a amostra PACoM@Lys.

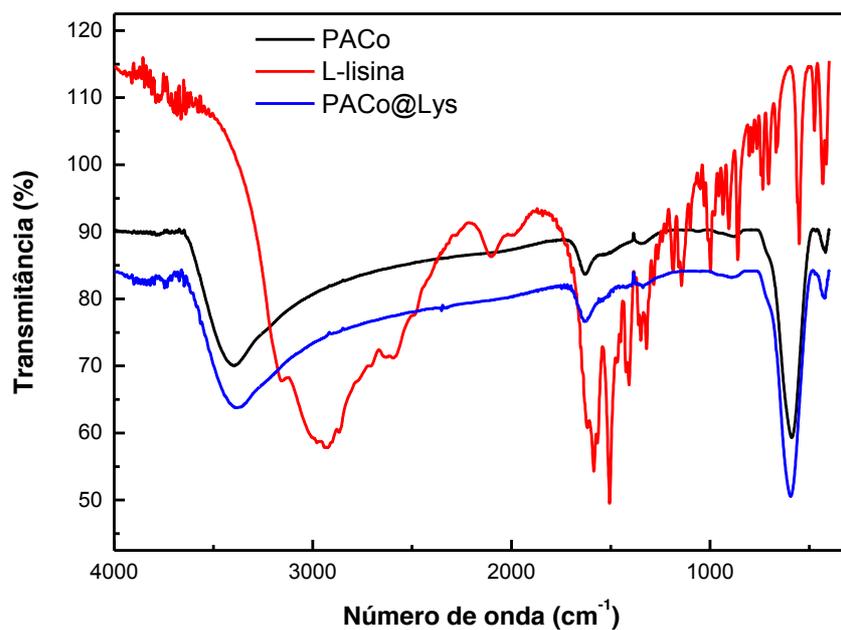
**Tabela 3.** Valores de diâmetro médio ( $d_0$ ) e de polidispersão ( $s$ ) para cada amostra calculados a partir dos resultados de MET.

Amostra	$d_0$ (nm)	$s$
PACo	11,1	0,18
PACo@Lys	10,4	0,43
PACoM	5,1	0,25
PACoM@Lys	6,1	0,28

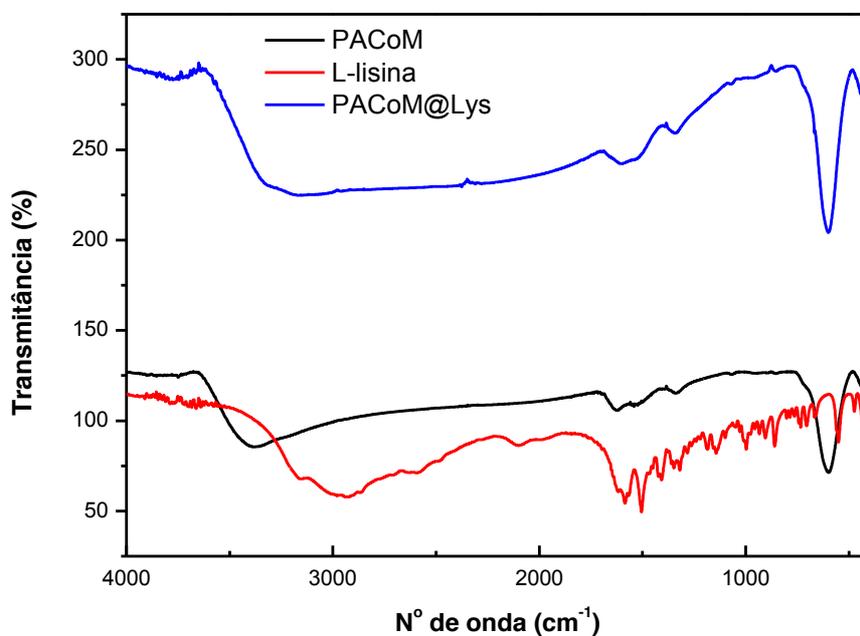
Comparando os resultados de MET com os obtidos por DRX, nota-se que os valores obtidos para o diâmetro médio estão próximos e confirmam a síntese de duas nanopartículas com diâmetros médios distintos. Os valores de polidispersão obtidos estão de acordo com o esperado para nanopartículas sintetizadas pelo método de coprecipitação<sup>22</sup>.

### 5.1.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de FT-IR adquiridos para todas as amostras (Figuras 22 e 23) correspondem aos espectros característicos de ferritas, com pico em aproximadamente  $580\text{ cm}^{-1}$  relativo ao estiramento da ligação Fe-O nos sítios tetraédricos da estrutura espinélio<sup>24</sup>. Comparando as curvas da nanopartícula precursora PACo (curva preta) com a funcionalizada PACo@Lys (curva azul), não é possível verificar a presença de picos característicos da L-lisina (curva vermelha). Isso pode ter ocorrido devido à presença de água no nanoadsorvente PACoM@Lys, evidenciada pelos picos de estiramento simétrico da ligação O-H em  $3500\text{ cm}^{-1}$  e de deformação angular da molécula da água em  $1640\text{ cm}^{-1}$ <sup>63</sup>, que podem ter dificultado a visualização dos picos referentes à L-lisina. Além disso, há ainda a possibilidade de a funcionalização não ter sido muito eficiente, tornando-se pouco detectável por FT-IR. O mesmo também pode ser observado comparando-se as curvas das nanopartículas PACoM e PACoM@Lys na Figura 23.



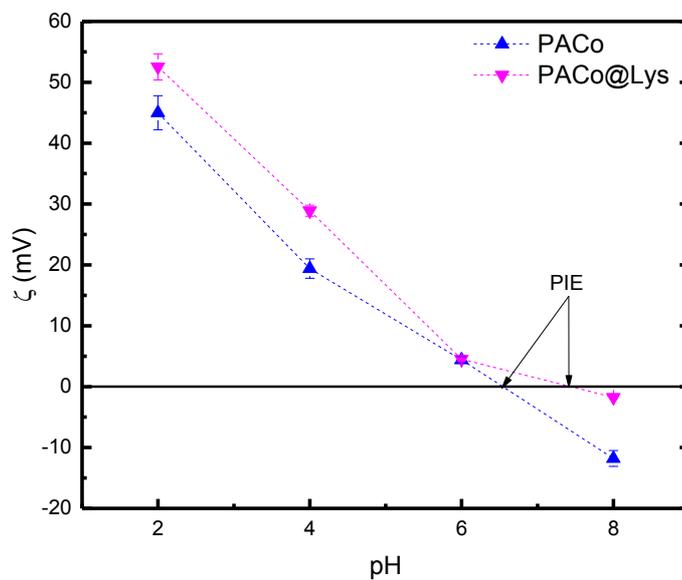
**Figura 22.** Espectro de FT-IR das amostras PACo, L-lisina e PACo@Lys.



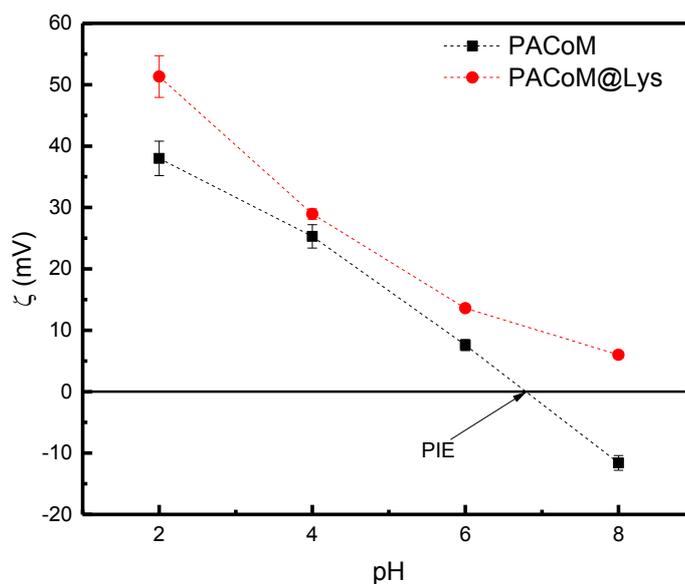
**Figura 23.** Espectro de FT-IR das amostras PACoM, L-lisina e PACoM@Lys.

### 5.1.4 Potencial zeta

As Figuras 24 e 25 apresentam os resultados do potencial zeta em função do pH para as nanopartículas precursoras e também para os nanoadsorventes.



**Figura 24.** Curvas de potencial zeta em função do pH para as amostras PACo e PACo@Lys.



**Figura 25.** Curvas de potencial zeta em função do pH para as amostras PACoM e PACoM@Lys.

A partir dos resultados, nota-se que as nanopartículas funcionalizadas com L-lisina apresentam valores de ponto isoelétrico (PIE) mais elevados que as nanopartículas precursoras. Além disso, apresentam valores de potencial zeta sempre mais positivos para  $\text{pH} < \text{PIE}$  e menos negativos para  $\text{pH} > \text{PIE}$ . Deve-se destacar que em  $\text{pH} = 8$ , as partículas precursoras apresentam carga negativa enquanto o nanoadsorvente PACoM@Lys ainda apresenta carga positiva e o PACo@Lys apresenta carga próxima a zero.

Essa mudança de resposta pode ser explicada devido ao fato de as nanopartículas funcionalizadas possuírem grupos protonados advindos da L-lisina. Na PACoM@Lys observa-se que há uma quantidade superior de grupos positivos, fazendo com que o balanço final seja predominantemente positivo. Já a PACo@Lys apresenta uma quantidade menor de sítios protonados, insuficiente para conferir carga positiva em  $\text{pH} = 8$ .

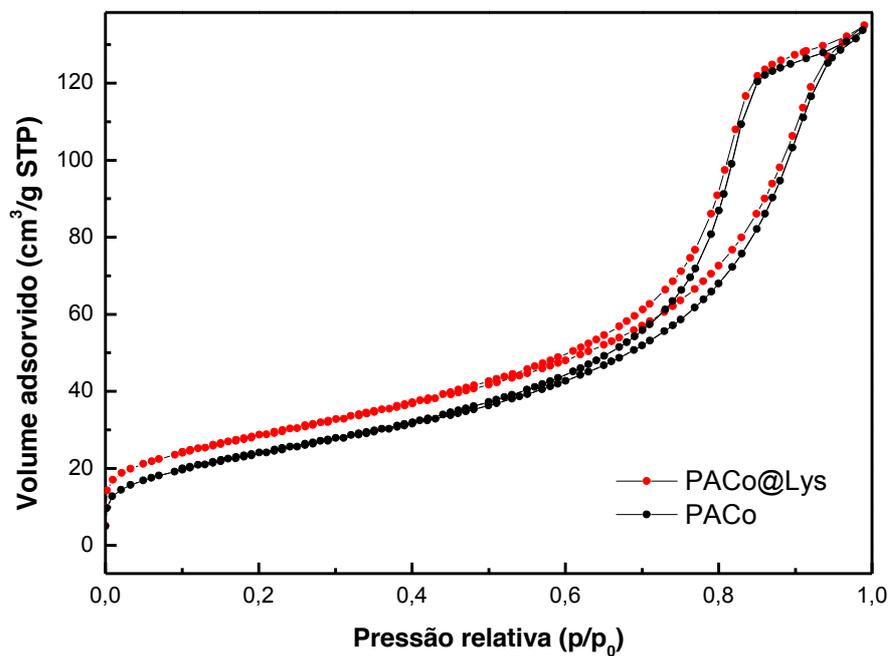
### 5.1.5 Propriedades texturais

A partir dos dados foi possível calcular a área superficial utilizando-se a Equação 9 de cada nanoadsorvente estudado e o parâmetro  $C$  que indica a magnitude da energia de interação adsorvente/adsorvato. O parâmetro  $C$  é calculado por meio da Equação 21 utilizando-se a seção linear da isoterma, que tipicamente ocorre entre o intervalo de  $p/p^0 = 0,05$  a  $0,35$  ou numa faixa ainda mais restrita, de acordo com cada sistema estudado<sup>64</sup>.

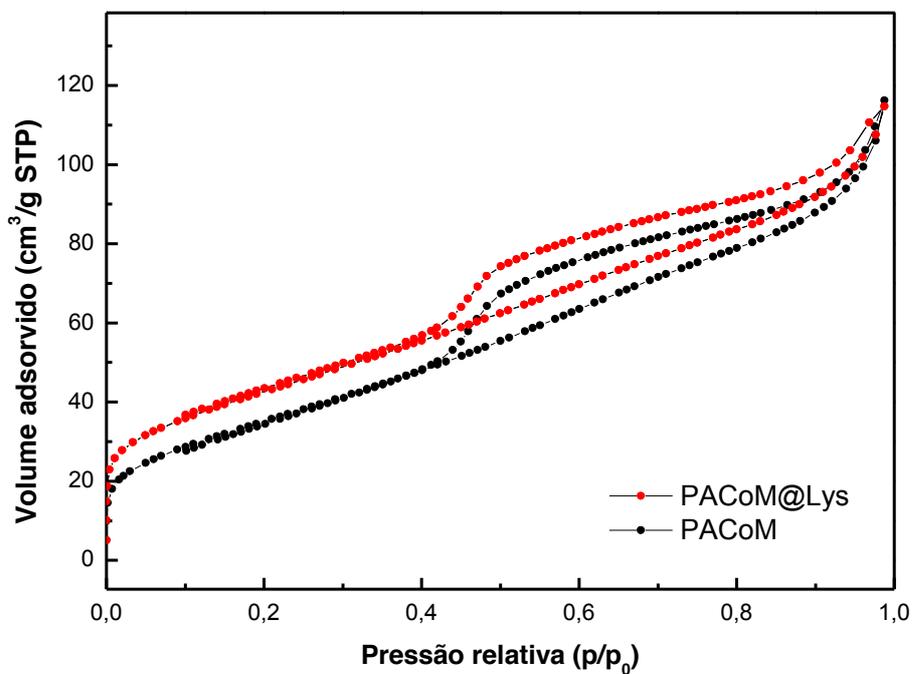
$$C = 1 + \frac{a}{b} \quad 21$$

Em que  $a$  corresponde ao coeficiente angular da reta e  $b$  ao coeficiente linear.

As isotermas adquiridas utilizando-se a técnica BET para as amostras PACo e PACo@Lys encontram-se na Figura 26 e para as amostras PACoM e PACoM@Lys na Figura 27. E os resultados da área superficial e do parâmetro  $C$  encontram-se na Tabela 4.



**Figura 26.** Isotermas BET para as amostras PACo@Lys e PACo.



**Figura 27.** Isotermas das amostras PACoM@Lys e PACoM.

**Tabela 4.** Resultados da  $S_{\text{BET}}$  e do parâmetro C para as amostras.

Amostra	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	C
PACo	88	64,9
PACo@Lys	103	99,2
PACoM	130	57,8
PACoM@Lys	154	96,6

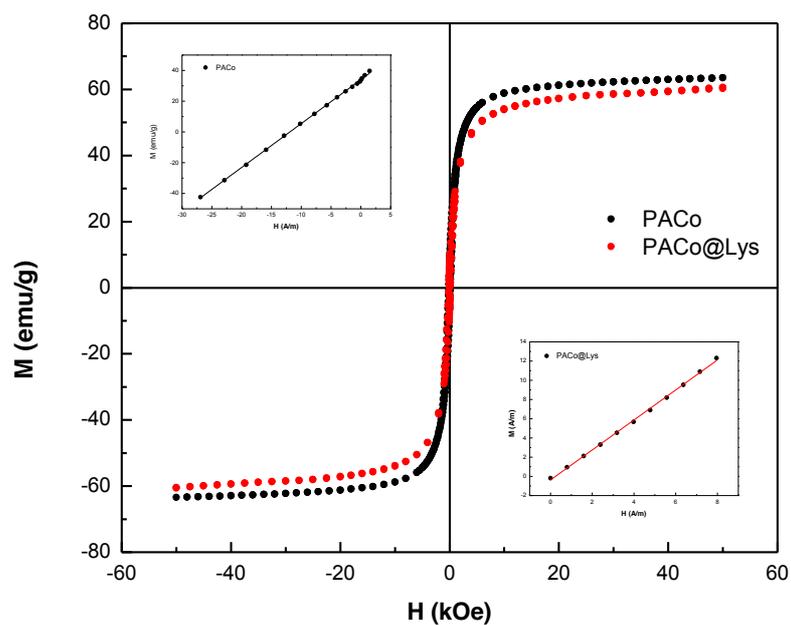
De acordo com a classificação da IUPAC<sup>65</sup>, as isotermas da Figura 26 podem ser classificadas como uma isoterma do tipo IV, indicando que a estrutura das nanopartículas apresentam mesoporos, ou seja, poros entre 2 e 50 nm. Comparando a área superficial das amostras PACo e PACo@Lys é possível notar um crescimento de aproximadamente 15% na área superficial e de 35% na magnitude da energia de interação adsorvente/adsorvato com a realização da funcionalização com L-lisina.

Já para a Figura 27, as isotermas apresentam classificação intermediária entre as isotermas do tipo II e do tipo IV. A isoterma do tipo II é característica de adsorventes não porosos ou macroporosos (poros > 50 nm) e a isoterma do tipo IV, conforme dito acima, indica a presença de mesoporosidade. Em relação a área superficial, nota-se um crescimento de cerca 15% na área superficial e de 40% no parâmetro C quando comparadas as amostras PACoM e PACoM@Lys, o que demonstra uma certa simetria nos efeitos superficiais advindos da funcionalização.

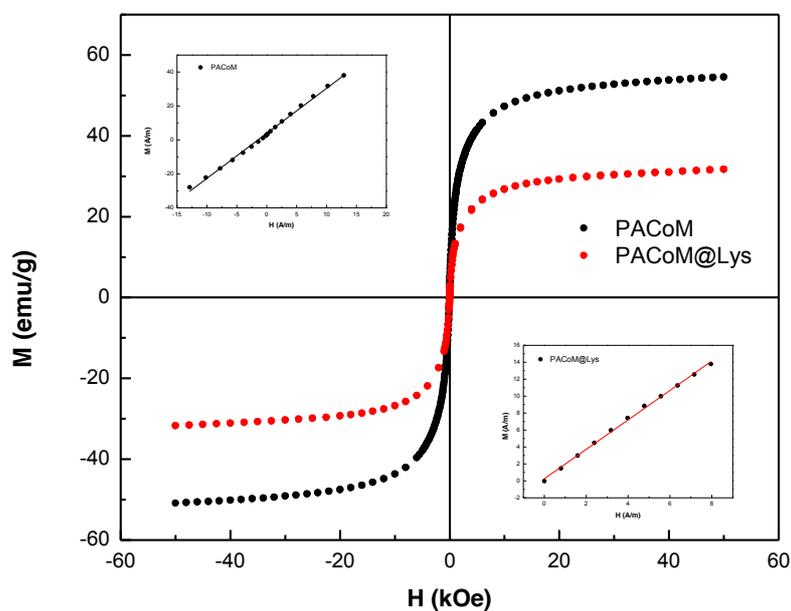
Contudo, é importante ressaltar que o diâmetro médio das nanopartículas PACoM é cerca de 8 nm (DRX), e por isso, seria impossível a presença de macroporosidade nessas partículas. Esse resultado se deve, provavelmente, à formação de poros entre as nanopartículas devido à agregação no processo de amostragem. Tal fato também inviabilizou a constatação do tipo/formato de poros encontrados nessas amostras.

### 5.1.6 Caracterização magnética

As figuras 28 e 29 apresentam as curvas de magnetização à temperatura ambiente dos nanomateriais estudados. Na Tabela 5 estão os valores obtidos de magnetização de saturação e susceptibilidade magnética.



**Figura 28.** Curvas de magnetização das amostras PACo e PACo@Lys. No *inset* estão as curvas de magnetização em baixo campo a fim de se determinar a susceptibilidade magnética.



**Figura 29.** Curvas de magnetização das amostras PACoM e PACoM@Lys. No *inset* estão as curvas de magnetização em baixo campo a fim de se determinar a susceptibilidade magnética.

**Tabela 5.** Parâmetros magnéticos obtidos experimentalmente.

<b>Amostra</b>	<b>PACo</b>	<b>PACo@Lys</b>	<b>PACoM</b>	<b>PACoM@Lys</b>
$M_s$ (emu/g)	63,4	60,5	54,8	31,7
$\chi$	2,8	1,6	2,6	1,7

A magnetização de saturação de um material corresponde ao valor máximo de magnetização obtido quando um campo magnético suficientemente alto é aplicado e estima o quanto um material é magnético<sup>53</sup>. As nanopartículas de maior diâmetro apresentaram valor de  $M_s$  por volta de 60 emu/g, enquanto as menores apresentaram valores de 54, 8 emu/g para a amostra PACoM e 31,7 para a PACoM@Lys. Esse comportamento decorre da diferença de tamanho médio das partículas, visto que o módulo de vetor momento magnético é diretamente proporcional ao volume da partícula<sup>66</sup>. Deve-se frisar ainda que as nanopartículas funcionalizadas apresentam valores de  $M_s$  inferiores aos das nanopartículas precursoras, o que confirma a presença de material orgânico nos nanoadsorventes.

Outro parâmetro magnético muito importante é a susceptibilidade magnética, calculado por meio do coeficiente angular da curva de magnetização em baixo campo, que corresponde à capacidade de um material de se magnetizar na presença de um campo magnético<sup>57</sup>. Portanto, materiais com susceptibilidade magnética expressivas são capazes de serem utilizados em processos de separação magnética de forma mais eficiente.

Dos resultados da Tabela 5, nota-se que a susceptibilidade magnética das nanopartículas funcionalizadas com L-lisina apresenta  $\chi$  menor, isso se deve ao fato de a camada superficial de L-lisina diminuir a proporção de material magnético, reduzindo assim sua susceptibilidade magnética. Apesar dessa diminuição, experimentalmente não foi constatado prejuízo à aplicação da separação química magneticamente assistida nos processos estudados.

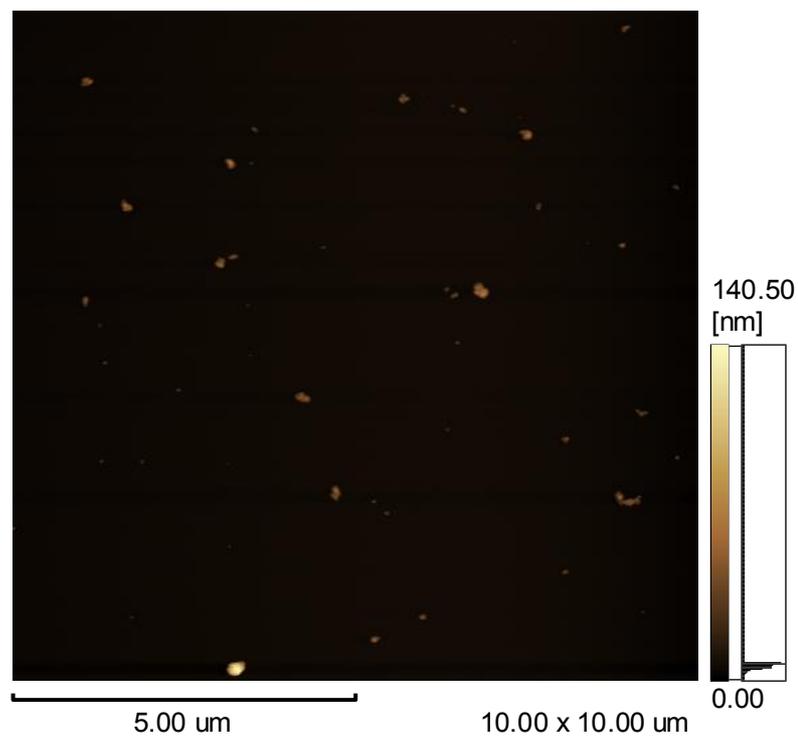
A partir da diferença de magnetização de saturação entre as partículas PACo e PACo@Lys, e, PACoM e PACoM@Lys, e da área superficial BET foi possível estimar a quantidade de moléculas de L-Lisina por metro quadrado presente nos nanoadsorventes funcionalizados. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 6. Como se pode verificar, o número de moléculas de L-Lisina por metro quadrado é maior na amostra PACoM@Lys, devido à sua maior área superficial.

**Tabela 6.** Número de moléculas de L-lisina por área superficial do nanoadsorvente.

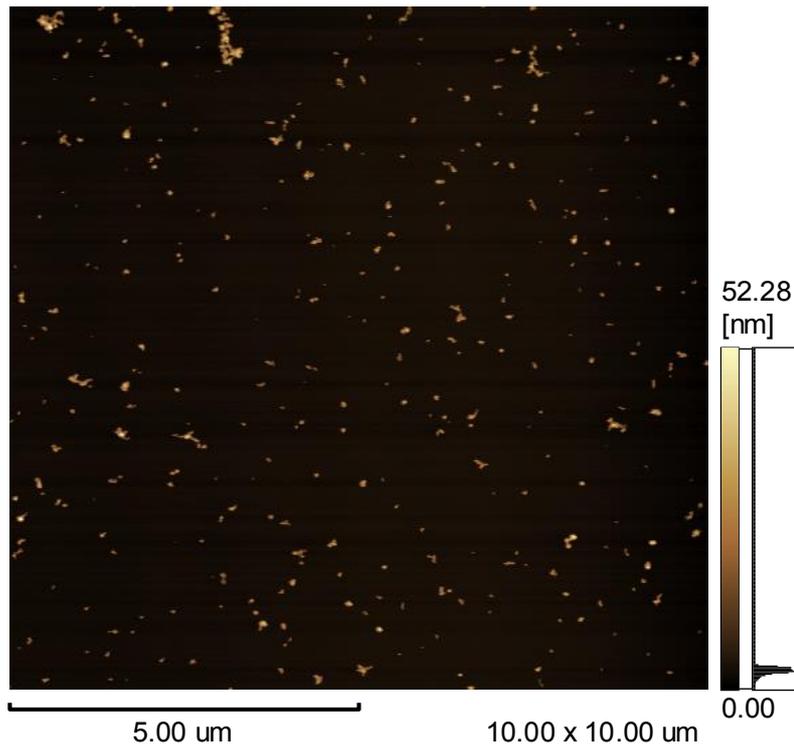
Amostra	Nº de moléculas de L-lisina/m <sup>2</sup>
PACo@Lys	$1,95 \times 10^{18}$
PACoM@Lys	$1,13 \times 10^{19}$

### 5.1.7 Microscopia de força atômica

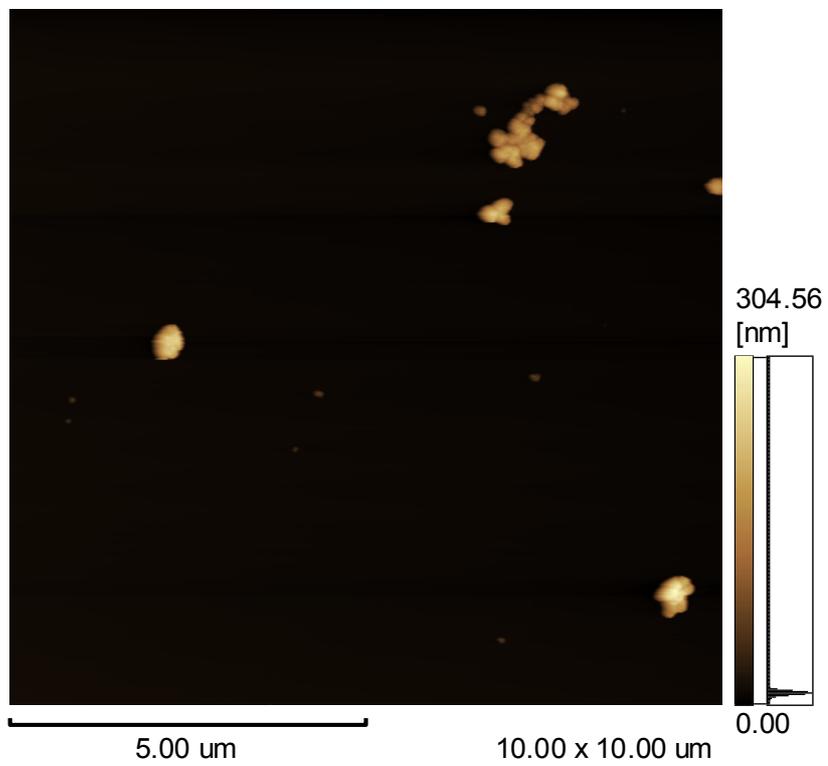
As Figuras 30 a 33 mostram imagens obtidas por meio da microscopia de força atômica. Essas imagens ajudam a elucidar a morfologia das partículas e também a forma como dispersam.



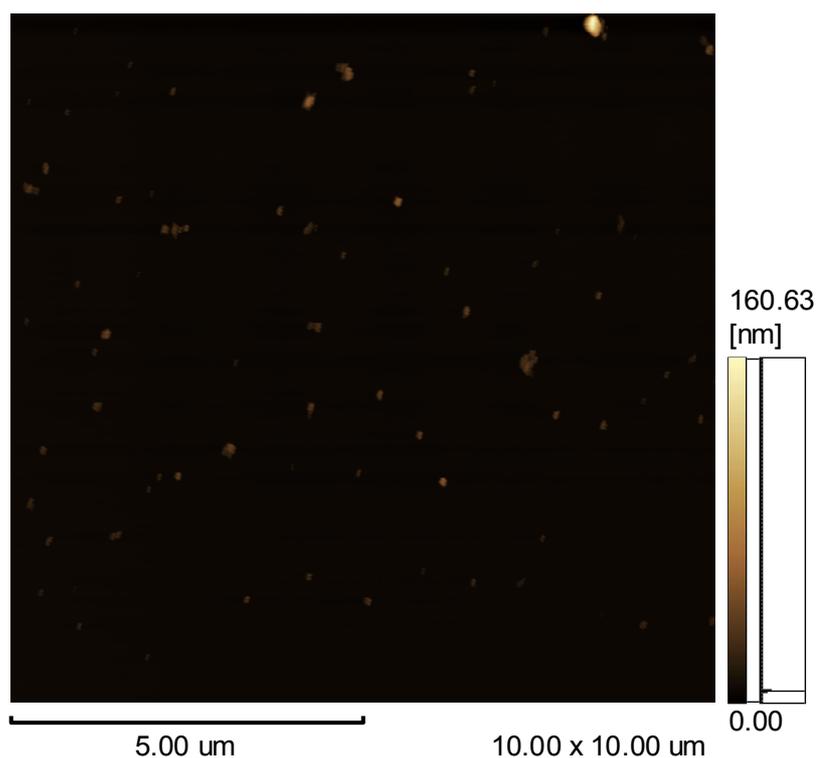
**Figura 30.** Imagem de MFA da amostra PACo.



**Figura 31.** Imagem de MFA da amostra PACo@Lys.



**Figura 32.** Imagem de MFA da amostra PACoM.



**Figura 33.** Imagem de MFA da amostra PACoM@Lys.

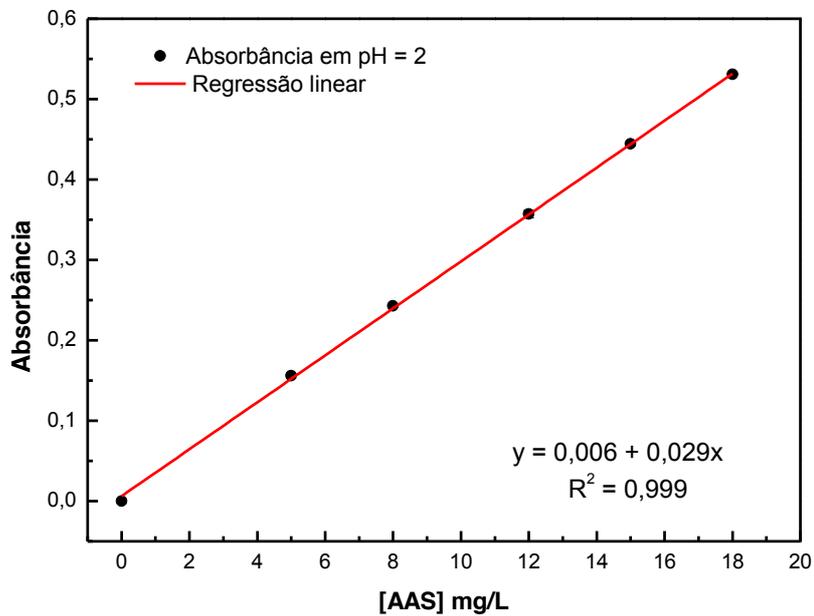
Comparando as imagens das partículas precursoras e funcionalizadas é possível perceber que a presença de L-lisina na superfície das nanopartículas foi capaz de conferir às mesmas maior dispersão, fato que pode resultar no aumento da capacidade de adsorção, uma vez que as nanopartículas passam a ter maior área superficial disponível para interagir com o substrato. Além disso, assim como se observa nas imagens de MET, as nanopartículas menores, PACoM e PACoM@Lys, apresentaram maior agregação, mesmo após a funcionalização, fato que impossibilitou a construção de histogramas de dispersão de diâmetro com essa técnica.

## 5.2 Estudo de adsorção

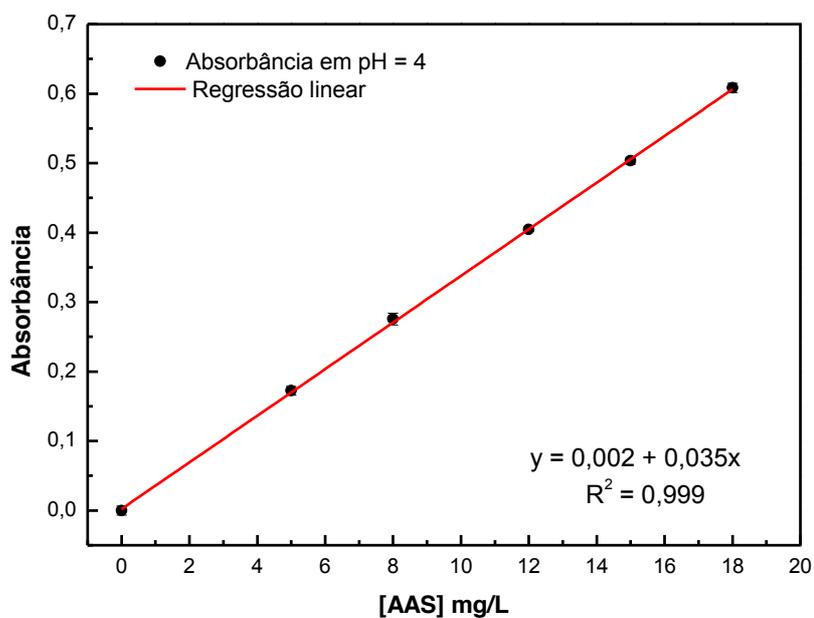
### 5.2.1 Quantificação do AAS

As figuras 34, 35, 36 e 37 representam as curvas de calibração com suas respectivas regressões lineares obtidas para a quantificação de AAS em diferentes pH. Na Tabela 7 estão

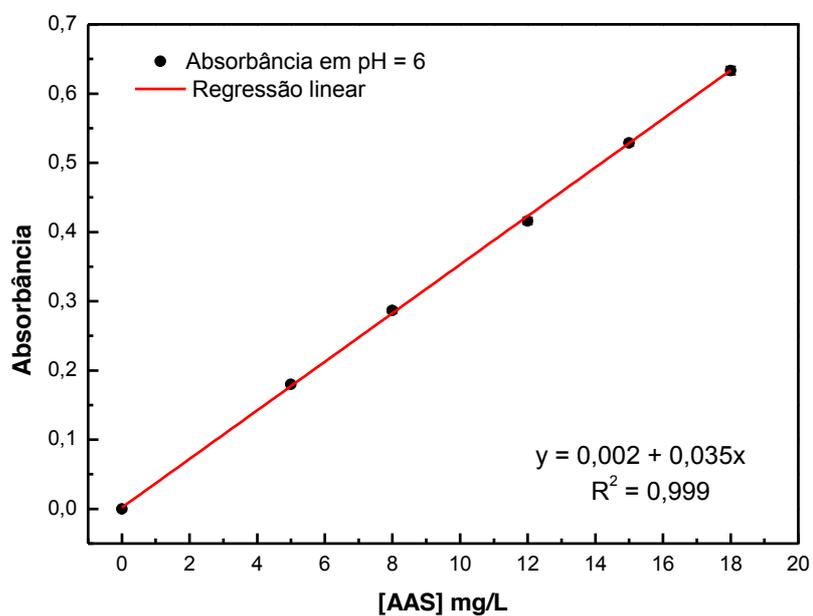
listados os valores das figuras de mérito limite de detecção (LD), limite quantificação (LQ) e faixa dinâmica linear (FDL) obtidos.



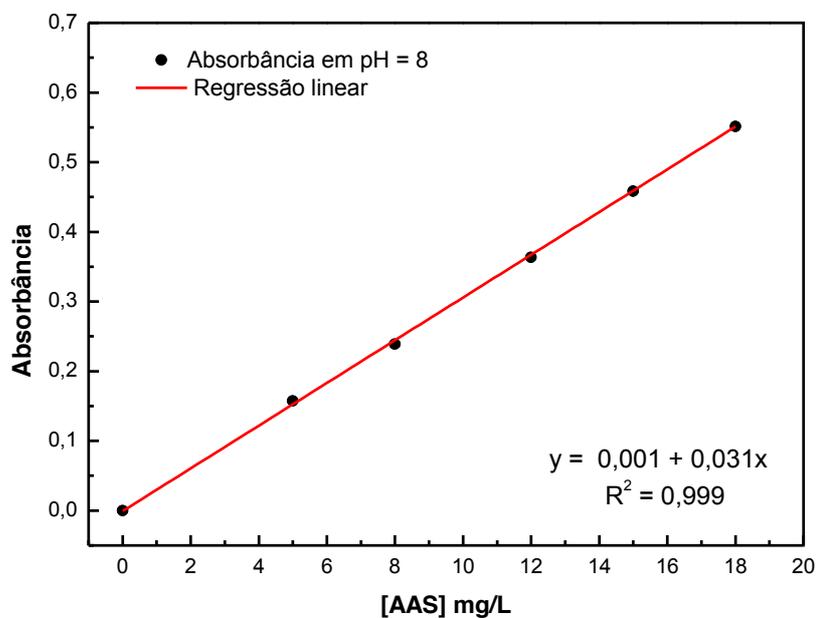
**Figura 34.** Curva de calibração do AAS em pH = 2,  $\lambda_{\max} = 223$  nm.



**Figura 35.** Curva de calibração do AAS em pH = 4,  $\lambda_{\max} = 221$  nm.



**Figura 36.** Curva de calibração do AAS em pH = 6,  $\lambda_{\max} = 218$  nm.



**Figura 37.** Curva de calibração do AAS em pH = 8,  $\lambda_{\max} = 225$  nm.

**Tabela 7.** Valores de LD, LQ e FDL para cada pH estudado.

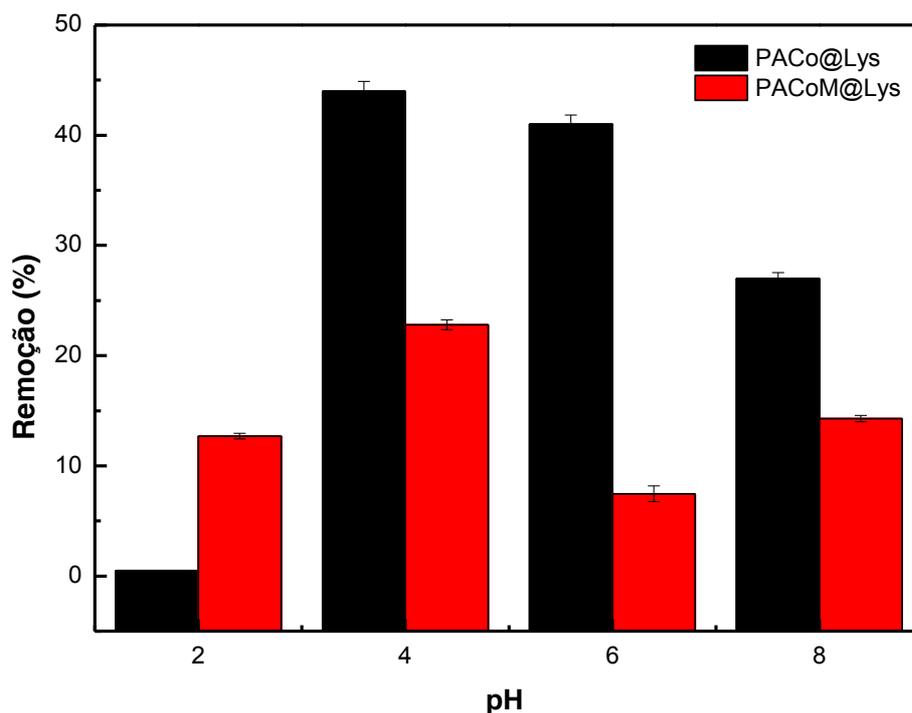
<b>pH</b>	<b>LD (mg/L)</b>	<b>LQ (mg/L)</b>	<b>FDL (mg/L)</b>
2	0,31	1,04	1,04 – 18
4	0,21	0,70	0,70 – 18
6	0,20	0,66	0,66 – 18
8	0,29	0,98	0,98 – 18

Todas as curvas de calibração obtiveram coeficiente de correlação igual a 0,999, mostrando um excelente ajuste linear. Além disso, a faixa dinâmica linear está dentro do intervalo de trabalho para todos os pH estudados, portanto, o método analítico escolhido foi satisfatório para a quantificação de AAS.

### **5.2.2 Influência do pH**

Conforme ilustra a Figura 38, o processo de adsorção realizado em pH 4 apresentou as melhores porcentagens de remoção do ASS, removendo aproximadamente 45% utilizando-se o nanoadsorvente PACo@Lys e 25% com o PACoM@Lys. Esse resultado pode ser explicado analisando-se os diagramas de especiação da L-lisina e do AAS (Figuras 3 e 9, respectivamente), no qual se pode observar que a desprotonação do AAS é favorecida em pH maior que 3,5 e que a L-lisina é protonada em pH ácido, favorecendo assim a interação eletrostática entre a forma aniônica do AAS e a forma catiônica da L-lisina.

Portanto, o processo de adsorção apresenta os melhores resultados em condições brandas de pH, o que torna a sua aplicação mais simples e segura. Além disso, esse processo dispensa o ajuste do pH para adequar o efluente às normas vigentes estabelecidas pela resolução CONAMA 430/2011<sup>13</sup>, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes e estabelece que os resíduos devem ter pH entre 5 e 9.



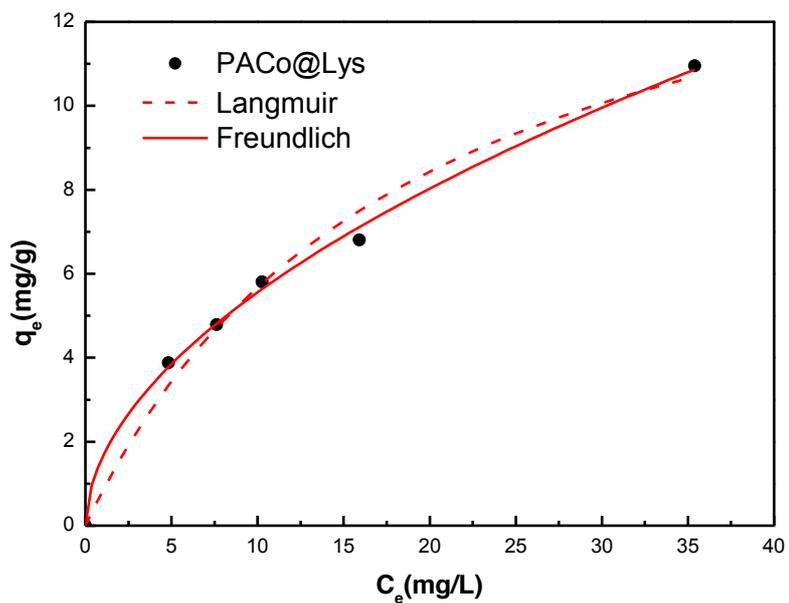
**Figura 38.** Porcentagem de remoção de AAS em função do pH.

### 5.2.3 Isotermas de adsorção

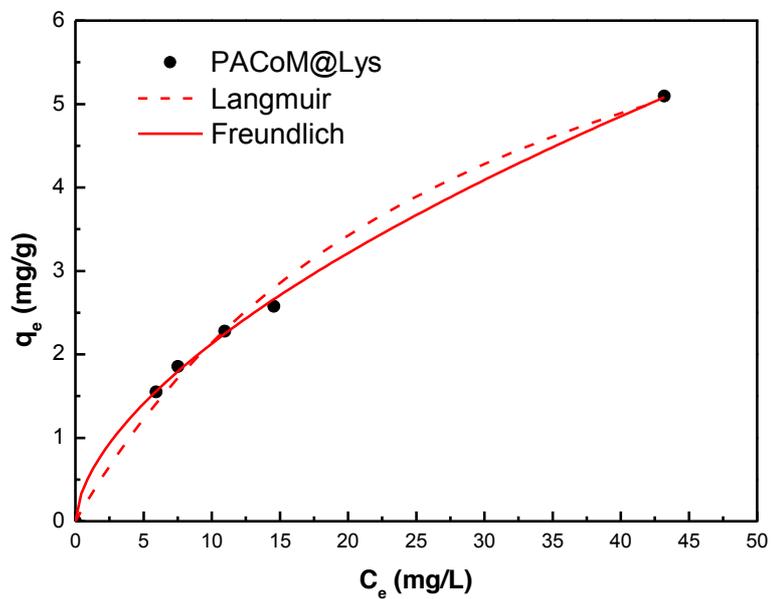
As Figuras 39 e 40 ilustram os resultados obtidos para o estudo de adsorção em diferentes concentrações de AAS e sua adequação aos modelos de Langmuir e Freundlich. A Tabela 8 apresenta os parâmetros calculados para ambos os modelos.

Conforme se pode observar dos resultados da Tabela 8, para os dois nanoadsorventes foi obtido um MAPE menor para o modelo de Freundlich, o que sugere que o processo de adsorção ocorra em superfície heterogênea, com a formação de multicamadas e interação entre as moléculas de adsorvato.

A amostra PACo@Lys apresentou valor de  $K_F$  3 vezes maior que o da PACoM@Lys e, portanto, possui capacidade de adsorção significativamente mais elevada. Em relação ao fator de heterogeneidade  $1/n$ , embora a amostra de maior diâmetro tenha apresentado valor ligeiramente menor, ambos nanoadsorventes possuem valores entre 1 e 2, característicos do processo de adsorção com intensidade moderada.



**Figura 39.** Isotermas de Langmuir e Freundlich para a amostra PACo@Lys.



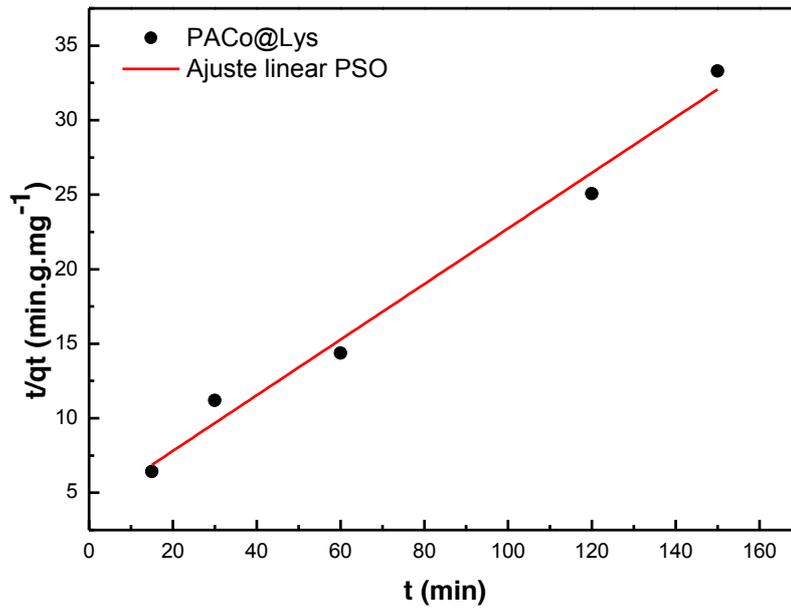
**Figura 40.** Isotermas de Langmuir e Freundlich para a amostra PACoM@Lys.

**Tabela 8.** Parâmetros calculados por meio dos modelos de Langmuir e Freundlich.

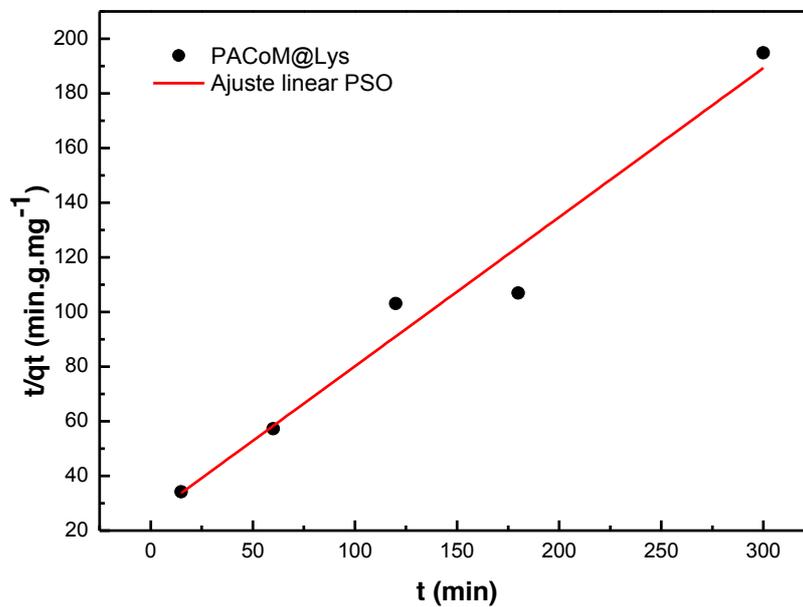
Isoterma	Parâmetro	PACo@Lys	PACoM@Lys	
<b>Langmuir</b>	$q_{\max}$ (mg/g)	16,4	8,5	
	$K_L$ (L/mg)	0,05	0,03	
	$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$R^2$	0,984	0,992
	$MAPE$ (%)	3,52	1,18	
<b>Freundlich</b>	$K_F$ (mg <sup>1-1/n</sup> g/L <sup>1/n</sup> )	1,6	0,5	
	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$1/n$	1,88	1,68
	$R^2$	0,997	0,999	
	$MAPE$ (%)	1,24	0,37	

#### 5.2.4 Cinética de adsorção

Para elucidar o mecanismo de adsorção, os resultados obtidos foram ajustados de acordo com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem linearizado, descrito na Equação 17. Os gráficos gerados encontram-se nas Figuras 41 e 42 e os parâmetros cinéticos calculados estão expressos na Tabela 10.



**Figura 41.** Ajuste dos dados com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem para o nanoadsorvente PACo@Lys.



**Figura 42.** Ajuste dos dados com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem para o nanoadsorvente PACoM@Lys.

**Tabela 9.** Parâmetros cinéticos obtidos por meio do ajuste dos dados com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

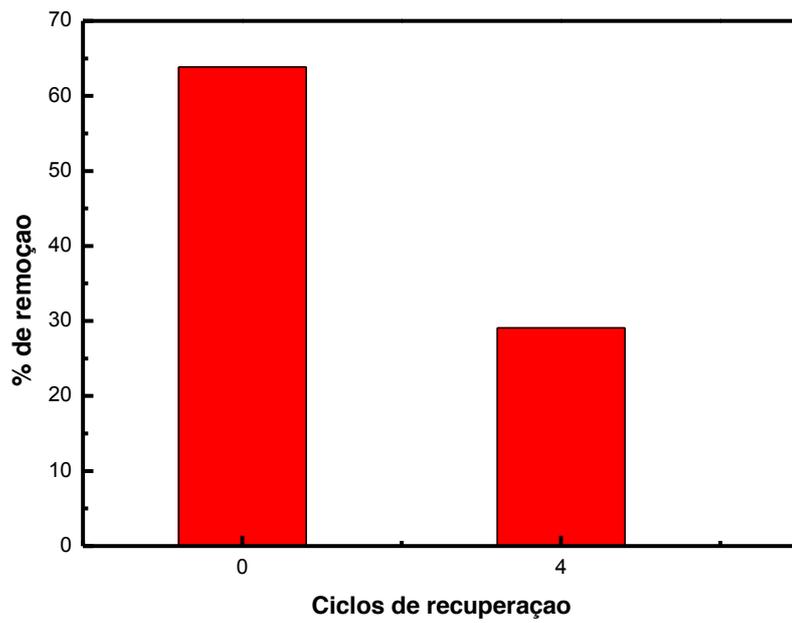
<b>Amostra</b>	$t_{eq}$ <b>(min)</b>	$k_2$ <b>(g/mg min)</b>	$q_e$ <b>(mg/g)</b>	$R^2$	$h$ <b>(min.mg/g)</b>	$t_{1/2}$ <b>(min)</b>
PACo@Lys	150	$8,55 \times 10^{-3}$	5,36	0,981	0,25	21,8
PACoM@Lys	300	$1,16 \times 10^{-2}$	1,83	0,960	0,04	47,0

As Figuras 41 e 42 evidenciam a influência do tempo de contato na adsorção do AAS pelos nanoadsorventes, apresentando um bom ajuste ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, com  $R^2$  de aproximadamente 0,983 para os dois processos estudados. Esse modelo tem sido utilizado de forma satisfatória para o estudo da adsorção de poluentes em soluções aquosas<sup>61</sup> e indica que a adsorção é influenciada pela quantidade de adsorvato adsorvido na superfície do adsorvente e pela quantidade adsorvida no equilíbrio. Isso significa que a velocidade da reação é diretamente proporcional ao número de sítios ativos presentes na superfície do adsorvente<sup>67</sup>.

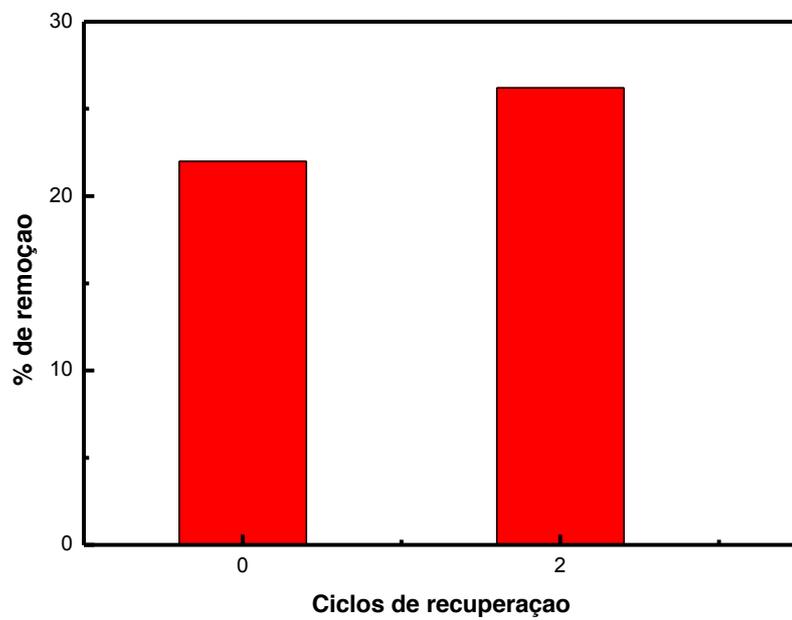
O nanoadsorvente PACo@Lys apresentou uma taxa de adsorção inicial 5 vezes maior que o PACoM@Lys, o que demonstra que a amostra de maior diâmetro possui mais sítios disponíveis para interagir com o substrato, corroborando sua maior capacidade de adsorção. Além disso, a amostra PACo@Lys possui tempo de meia vida consideravelmente menor que a amostra PACoM@Lys, logo, leva menos tempo para atingir o equilíbrio, de acordo com os resultados de tempo de equilíbrio ( $t_{eq}$ ) observados, em que a adsorção de AAS pela PACoM@Lys leva o dobro de tempo para atingir o equilíbrio.

### **5.3 Estudo de recuperação**

Os resultados de recuperação dos nanoadsorventes encontram-se nas Figuras 43 e 44. Nessas Figuras se pode observar a porcentagem de remoção utilizando-se a nanopartícula pela primeira vez e também o melhor resultado obtido após os ciclos de dessorção. Na Tabela 11 estão os resultados para a capacidade de recuperação calculada.



**Figura 43.** Porcentagem de remoção de AAS em função dos ciclos de recuperação da PACo@Lys.



**Figura 44.** Porcentagem de remoção de AAS em função dos ciclos de recuperação da PACoM@Lys.

**Tabela 10.** Capacidade de recuperação dos nanoadsorventes estudados.

<b>Amostra</b>	<b>C<sub>R</sub></b>
PACo@Lys	0,53
PACoM@Lys	1,18

A capacidade de recuperação é a fração da capacidade de adsorção do nanoadsorvente virgem pela capacidade de adsorção que o nanoadsorvente foi capaz de recuperar após ser utilizado e passar por um processo de dessorção dos poluentes adsorvidos (Equação 20). Conforme mostram os resultados, o nanoadsorvente PACo@Lys, em quatro ciclos de recuperação, apresentou capacidade de recuperação de apenas 53%, já o nanoadsorvente PACoM@Lys teve sua capacidade de adsorção totalmente recuperada em 2 ciclos.

Uma possível explicação para a queda na capacidade de adsorção após o processo de recuperação, para a amostra PACo@Lys, seria a perda de parte das moléculas de L-lisina ligadas aos nanoadsorventes durante o processo de dessorção. Apesar disso, os resultados indicam que há um potencial a ser explorado no diz respeito à recuperação e reutilização desses nanoadsorventes.

## **6. Conclusões e Perspectivas**

Nanoadsorventes magnéticos do tipo *core-shell* foram sintetizados utilizando-se o método de coprecipitação alcalina empregando-se duas bases, o hidróxido de sódio e a metilamina, para a obtenção de nanopartículas precursoras com dois diâmetros médios distintos. Essas nanopartículas foram submetidas à funcionalização com L-lisina para aumentar a capacidade de adsorção. A síntese empregada teve resultados satisfatórios, tendo-se obtido os nanoadsorventes PACo@Lys com aproximadamente 13,5 nm de diâmetro médio e PACoM@Lys com aproximadamente 8,5 nm de diâmetro médio, conforme mostram os resultados de DRX e MET.

Os demais experimentos de caracterização realizados foram capazes de elucidar diversas propriedades físico-químicas dos nanoadsorventes sintetizados. Por meio do FT-IR foi possível constatar a presença dos picos característicos das ferritas; no entanto, não foi possível

visualizar os picos relativos a L-lisina esperados nas amostras funcionalizadas. Por outro lado, os experimentos de espalhamento de luz eletroforético mostram que as nanopartículas funcionalizadas apresentam cargas mais positivas do que as nanopartículas precursoras, devido à protonação de grupos presentes na L-lisina, indicando a presença de L-lisina nas nanopartículas. Além disso, as medidas de magnetização mostraram valores de magnetização de saturação inferiores para as nanopartículas funcionalizadas, confirmando a presença da camada orgânica.

O experimento de BET mostrou que as nanopartículas funcionalizadas apresentam cerca de 15% de aumento de área superficial e 40% de aumento na energia de interação adsorvato/adsorvente em relação às nanopartículas precursoras, cumprindo o objetivo de aumento da capacidade de adsorção através da funcionalização com L-lisina, uma vez que o crescimento desses parâmetros indica maior potencial de interação com o substrato. Como planejado, os nanoadsorventes apresentam propriedades magnéticas eficientes para aplicação em processos de separação química magneticamente assistida.

Por meio dos testes de adsorção foram determinadas as condições otimizadas para o processo estudado, bem como a cinética e a natureza do processo de adsorção. Em pH 4 foram obtidas as maiores porcentagens de remoção de ASS, 45% para o PACo@Lys e 25% para o PACoM@Lys. O processo de adsorção para ambos nanoadsorventes ajustou-se melhor ao modelo de Freundlich, indicando que a adsorção ocorre em superfície heterogênea, com a formação de multicamadas e interação entre as moléculas de adsorvato. A amostra PACo@Lys apresentou valor de  $K_F$  3 vezes maior que o da PACoM@Lys e, portanto, possui capacidade de adsorção significativamente mais elevada.

Em relação à cinética, os resultados foram ajustados ao modelo de pseudo-segunda ordem, o que implica que a velocidade da reação é diretamente proporcional ao número de sítios ativos presentes na superfície do adsorvente. Por fim, foi realizado o estudo de recuperação dos nanoadsorventes para avaliar o seu comportamento após ciclos de adsorção/dessorção. Nesse caso, a nanopartícula PACoM@Lys apresentou o dobro de capacidade de recuperação em relação a PACo@Lys.

De acordo com os resultados supracitados, o nanoadsorvente PACo@Lys apresentou, em geral, os melhores resultados de capacidade de adsorção e tempo operacional em desacordo com o esperado, uma vez que o nanoadsorvente PACoM@Lys possui maior área superficial. Uma hipótese que pode explicar esse resultado inesperado, é o fato de que as nanopartículas de

PACoM@Lys apresentaram maior agregação, logo, a área superficial disponível para interação com o substrato é menor, conforme ilustram as imagens de MET e MFA.

Quando comparado com outros adsorventes presentes na literatura, o nanoadsorvente PACo@Lys apresenta  $q_{\max}$  baixo. Apesar disso, o PACo@Lys apresenta diversas vantagens, entre as quais se podem-se destacar: a síntese simples e de baixo custo dos adsorventes, as condições brandas de pH e temperatura utilizadas no processo de adsorção, o emprego da separação magnética e a capacidade de recuperação e reutilização.

O presente trabalho abre perspectivas para investigação de diversos outros aspectos dos processos de adsorção e dessorção como a influência da temperatura, da taxa de agitação, da presença de íons competidores, das possibilidades de recuperação e reutilização dos nanoadsorventes e a realização de testes em efluentes reais. Além disso, métodos mais eficientes para a funcionalização das nanopartículas com L-lisina podem ser investigados, bem como metodologias para a quantificação de L-lisina presente na nanopartícula após a funcionalização. Os nanoadsorventes sintetizados podem ainda ser estudados para adsorção de outras substâncias orgânicas presentes em águas residuais.

## 7. Referências

1. Bila, D. M. & Dezotti, M. Fármacos no meio ambiente. *Quim. Nova* **26**, 523–530 (2003).
2. Fent, K., Weston, A. A. & Caminada, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology* **76**, 122–159 (2006).
3. Beek, T. aus der, Weber, F.-A., Bergmann, A., Carius, A. & Grüttner, G. Pharmaceuticals in the environment: Global occurrence and potential cooperative action under the Strategic Approach to International Chemicals Management (SAICM). (2016).
4. Li, Y., Zhu, G., Ng, W. J. & Tan, S. K. A review on removing pharmaceutical contaminants from wastewater by constructed wetlands: Design, performance and mechanism. *Sci. Total Environ.* **468–469**, 908–932 (2014).
5. Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA. Anuário estatístico do mercado farmacêutico. 2017. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/documents/374947/3413536/Anu%C3%A1rio+Estat%C3%ADstico+do+Mercado+Farmac%C3%AAutico+-+2016/485ddf50-a37f-469f-89e5-29643c5c9df5>>. Acesso em 13 de dezembro de 20.
6. Jiang, J. Q., Zhou, Z. & Sharma, V. K. Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water - A review from global views. *Microchemical Journal* **110**, 292–300 (2013).
7. Colaço, R., Peralta-Zamora, P. G. & Gomes, E. C. Poluição por resíduos contendo compostos farmacologicamente ativos: Aspectos ambientais, geração a partir dos esgotos domésticos e a situação do Brasil. *Rev. Ciências Farm. Básica e Apl.* **35**, 539–548 (2014).
8. Mezzelani, M., Gorbi, S. & Regoli, F. Pharmaceuticals in the aquatic environments: Evidence of emerged threat and future challenges for marine organisms. *Mar. Environ. Res.* **140**, 41–60 (2018).
9. Uslu, M. O., Jasim, S., Arvai, A., Bewtra, J. & Biswas, N. A Survey of Occurrence and Risk Assessment of Pharmaceutical Substances in the Great Lakes Basin. *Ozone Sci. Eng.* **35**, 249–262 (2013).

10. Organização Mundial da Saúde. *Safe management of wastes from health-care activities - edited by CHARTIER, Yves et al. World Health Organization* (2014).
11. Brasil. Constituição da República Federativa do Brasil de 1988. Disponível em: <<http://www2.camara.leg.br/legin/fed/consti/1988/constituicao-1988-5-outubro-1988-322142-publicacaooriginal-1-pl.html>>. Acesso em 13 de dezembro de 2018.
12. Brasil. Lei 12.305/2010 - Política Nacional de Resíduos Sólidos - PNRS. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_Ato2007-2010/2010/Lei/L12305.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2010/Lei/L12305.htm)>. Acesso em 13 de dezembro de 2018.
13. Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA. Resolução N° 430, De 13 De Maio De 2011. 8 (2011).
14. Brasil. Ministério da Saúde. Política nacional de medicamentos, de maio de 2001. Disponível em: <[http://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/politica\\_medicamentos.pdf](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/politica_medicamentos.pdf)>. Acesso em 13 de dezembro de 2018.
15. Sadeh, H. *et al.* The role of nanomaterials as effective adsorbents and their applications in wastewater treatment. *J. Nanostructure Chem.* **7**, 1–14 (2017).
16. Ali, I. New generation adsorbents for water treatment. *Chemical Reviews* **112**, 5073–5091 (2012).
17. Ul-Islam, M. *et al.* Current advancements of magnetic nanoparticles in adsorption and degradation of organic pollutants. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **24**, 12713–12722 (2017).
18. Leong, S. S., Yeap, S. P. & Lim, J. K. Working principle and application of magnetic separation for biomedical diagnostic at high- and low-field gradients. *Interface Focus* **6**, (2016).
19. Rebodos, R. L. & Vikesland, P. J. Effects of oxidation on the magnetization of nanoparticulate magnetite. *Langmuir* **26**, 16745–16753 (2010).
20. Campos, A. F. C. *et al.* Removal of direct yellow 12 from water using CTAB-coated core-shell bimagnetic nanoadsorbents. *J. Environ. Chem. Eng.* **7**, 103031 (2019).
21. Sousa, M. H., Tourinho, F. A., Jose, G. & Lara, M. C. F. L. New Electric Double-Layered Magnetic Fluids Based on Copper , Nickel , and Zinc Ferrite Nanostructures. 1168–1175

- (2001). doi:10.1021/jp0039161
22. Tourinho, F. A., Frank, R. & Massart, R. Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites. *J. Mater. Sci.* **25**, 3249–3250 (1990).
  23. Fu, J. R. *et al.* Synthesis of porous magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe@ZnO core-shell heterostructure with superior capability for water treatment. *J. Alloys Compd.* **650**, 463–469 (2015).
  24. Campos, A. F. C. *et al.* Core-Shell Bimagnetic Nanoadsorbents for Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solutions. *J. Hazard. Mater.* **362**, 82–91 (2019).
  25. Gomes, J. D. A. *et al.* Synthesis of Core - Shell Ferrite Nanoparticles for Ferrofluids : Chemical and Magnetic Analysis. 6220–6227 (2008). doi:10.1021/jp7097608
  26. Jones, A. *Chemistry: An Introduction for Medical and Health Sciences*. (John Wiley & Sons Ltd, 2005).
  27. Stumpf, M., Ternes, T. A., Willken, R.-D., Rodrigues, S. V. & Baumann, W. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Science th Total Environ.* **225**, 135–141 (1999).
  28. Gumbi, B. P., Moodley, B., Birungi, G. & Ndungu, P. G. Chemosphere Detection and quanti fi cation of acidic drug residues in South African surface water using gas chromatography-mass spectrometry. *Chemosphere* (2016). doi:10.1016/j.chemosphere.2016.10.105
  29. Nannou, C. I. *et al.* Occurrence of pharmaceuticals in surface waters : analytical method development and environmental risk assessment. **7319**, (2015).
  30. Zhang, C., Shan, C., Jin, Y. & Tong, M. Enhanced removal of trace arsenate by magnetic nanoparticles modified with arginine and lysine. *Chem. Eng. J.* **254**, 340–348 (2014).
  31. Sangion, A. & Gramatica, P. PBT assessment and prioritization of contaminants of emerging concern: Pharmaceuticals. *Environ. Res.* **147**, 297–306 (2016).
  32. Rosi-Marshall, E. J. & Royer, T. V. Pharmaceutical Compounds and Ecosystem Function: An Emerging Research Challenge for Aquatic Ecologists. *Ecosystems* **15**, 867–880 (2012).
  33. Kidd, K. *et al.* Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen. *Environ. Sci.* (2007). doi:10.1073/pnas.0609568104

34. Allen, H. K. *et al.* Call of the wild: antibiotic resistance genes in natural environments. *Nat. Rev. Microbiol.* **8**, 251–259 (2010).
35. Sørum, H. *Antimicrobial Drug Resistance in Fish Pathogens. Antimicrobial Resistance in Bacteria of Animal Origin* (2006). doi:10.1128/microbiolspec.arba-0017-2017
36. Cabello, F. C. Heavy use of prophylactic antibiotics in aquaculture: A growing problem for human and animal health and for the environment. *Environ. Microbiol.* **8**, 1137–1144 (2006).
37. Deiminiat, B., Razavipanah, I. & Rounaghi, G. H. Sensors and Actuators B : Chemical A novel electrochemical imprinted sensor for acetylsalicylic acid based on polypyrrole , sol-gel and SiO<sub>2</sub> @ Au core-shell nanoparticles. *Sensors Actuators B. Chem.* **244**, 785–795 (2017).
38. Marques, C. R., Abrantes, N. & Gonc, F. Life-History Traits of Standard and Autochthonous Cladocerans : II . Acute and Chronic Effects of Acetylsalicylic Acid Metabolites. 527–540 (2004). doi:10.1002/tox.20060
39. Breton, R. & Boxall, A. Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment : Regulatory Drivers and Research Needs. **22**, 399–409 (2003).
40. Do, D. *Series on Chemical Engineering, Vol 2: Adsorption analysis Equilibria and kinetics.* (Imperial College press, 1998).
41. Salem Attia, T. M., Hu, X. L. & Yin, D. Q. Synthesized magnetic nanoparticles coated zeolite for the adsorption of pharmaceutical compounds from aqueous solution using batch and column studies. *Chemosphere* **93**, 2076–2085 (2013).
42. Moaca, E.-A. *et al.* Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C Matrix with Tailorable Adsorption Capacities for Paracetamol and Acetylsalicylic Acid: Synthesis, Characterization, and Kinetic Modeling. *Molecules* (2019).
43. Gadipelly, C. *et al.* Pharmaceutical industry wastewater: Review of the technologies for water treatment and reuse. *Ind. Eng. Chem. Res.* **53**, 11571–11592 (2014).
44. Basheer, A. A. New generation nano-adsorbents for the removal of emerging contaminants in water. *J. Mol. Liq.* **261**, 583–593 (2018).
45. Beninati, S., Semeraro, D. & Mastragostino, M. Adsorption of paracetamol and

- acetylsalicylic acid onto commercial activated carbons. *Adsorpt. Sci. Technol.* **26**, 721–734 (2008).
46. Al-Khateeb, L. A., Hakami, W. & Salam, M. A. *Removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs from water using high surface area nanographene: Kinetic and thermodynamic studies. Journal of Molecular Liquids* **241**, (Elsevier B.V, 2017).
  47. Dai, J. *et al.* Novel pitaya-inspired well-defined core-shell nanospheres with ultrathin surface imprinted nanofilm from magnetic mesoporous nanosilica for highly efficient chloramphenicol removal. *Chem. Eng. J.* **284**, 812–822 (2016).
  48. Huang, Y. & Keller, A. A. Magnetic nanoparticle adsorbents for emerging organic contaminants. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **1**, 731–736 (2013).
  49. Ou, J., Mei, M. & Xu, X. Magnetic adsorbent constructed from the loading of amino functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on coordination complex modified polyoxometalates nanoparticle and its tetracycline adsorption removal property study. *J. Solid State Chem.* **238**, 182–188 (2016).
  50. Aquino, R., Tourinho, F. A., Itri, R., Lara, M. C. F. L. & Depeyrot, J. Size control of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in electric double layered magnetic fluid synthesis. **252**, 23–25 (2002).
  51. Pusnik, K. *et al.* Adsorption of Amino Acids, Aspartic Acid, and Lysine onto Iron- Oxide Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* (2016). doi:10.1021/acs.jpcc.6b03180
  52. Krishna, R. *et al.* Wet-Chemical Green Synthesis of L-Lysine Amino Acid Stabilized Biocompatible Iron-Oxide Magnetic Nanoparticles. **12**, 6645–6651 (2012).
  53. Callister, W. & Rethwisch, D. *Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach.* (John Wiley & Sons Ltd, 2007).
  54. Pavia, D., Lampman, G., Kriz, G. & James, V. *Introdução à Espectroscopia.* (Cengage learning, 2011).
  55. Bhattacharjee, S. DLS and zeta potential - What they are and what they are not? *J. Control. Release* **235**, 337–351 (2016).
  56. Dollimore, D., Spooner, P. & Turner, A. The bet method of analysis of gas adsorption data and its relevance to the calculation of surface areas. *Surf. Technol.* **4**, 121–160

- (1976).
57. Collings, E. W. *Applied Superconductivity, Metallurgy, and Physics of Titanium Alloys*. **1**, (Springer, 1986).
  58. De Siqueira-Moura, M. P., Lira, M. C. B. & Santos-Magalhães, N. S. Validação de método analítico espectrofotométrico UV para determinação de ácido úsnico em lipossomas. *Rev. Bras. Ciências Farm. J. Pharm. Sci.* **44**, 621–628 (2008).
  59. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*. (2006).
  60. Jiang, W. *et al.* Chromium(VI) removal by maghemite nanoparticles. *Chem. Eng. J.* **222**, 527–533 (2013).
  61. Ho, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. *J. Hazard. Mater.* **136**, 681–689 (2006).
  62. Hu, B. Crystal growth of hexaferrite architecture for magnetoelectrically tunable microwave semiconductor integrated devices. (2016).
  63. Efimov, A. M., Pogareva, V. G. & Shashkin, A. V. Water-related bands in the IR absorption spectra of silicate glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **332**, 93–114 (2003).
  64. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. *Adsorption by powders and porous solids. Vakuuum in Forschung und Praxis* **11**, (Academic Press, 1999).
  65. Thommes, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **87**, 1051–1069 (2015).
  66. Lu, H. M., Zheng, W. T. & Jiang, Q. Saturation magnetization of ferromagnetic and ferrimagnetic nanocrystals at room temperature. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **40**, 320–325 (2007).
  67. Mohan, D., Rajput, S., Singh, V. K., Steele, P. H. & Pittman, C. U. Modeling and evaluation of chromium remediation from water using low cost bio-char, a green adsorbent. *J. Hazard. Mater.* **188**, 319–333 (2011).