

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS
QUÍMICA E BIOLÓGICA**

**Nanoadsorventes magnéticos *core@shell* para remoção
de espécies de As(V) e corante RBBR de soluções
aquosas: Síntese, Caracterização e Aplicação**

Helena Augusta Lisboa de Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Alex Fabiano Cortez Campos

Brasília, 22 de Fevereiro de 2021

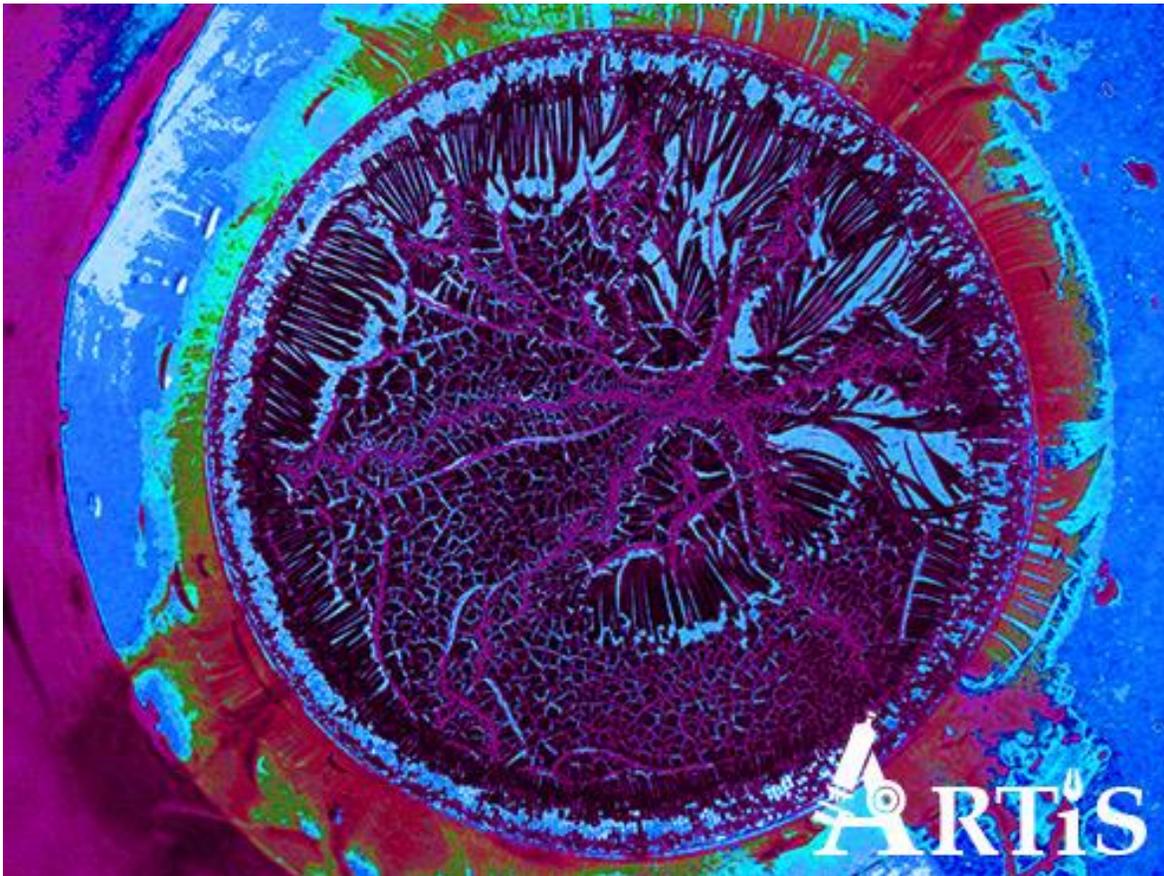
**Nanoadsorventes magnéticos *core@shell* para remoção
de espécies de As(V) e corante RBBR de soluções
aquosas: Síntese, Caracterização e Aplicação**

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade
de Brasília, como requisito parcial para obtenção do grau
de Doutora em Tecnologias Química e Biológica.
Orientador: Prof. Dr. Alex Fabiano Cortez Campos.

Brasília

O que você acha que faria a vida das pessoas mais plena?

Como é que podemos fazer isso se concretizar?



Magnetic Mandala.

Imagem vencedora do concurso Art in Science, na categoria *Facebook Prize*, promovido pelo *Bio-Nanotechnology Laboratory, Department of Chemistry* da *University of Copenhagen* em 2016. Fotografia de Helena Augusta Lisboa de Oliveira com edições de aumento de brilho e contraste e nas cores, com desvio para o magenta.



Precious bequer in flames.

Imagem vencedora do concurso Art in Science, nas categorias *Macro*, *Social Media* e *best instrument images*, promovido pelo *Bio-Nanotechnology Laboratory, Department of Chemistry* da *University of Copenhagen* em 2017. Fotografia de Helena Augusta Lisboa de Oliveira sem edições.

AGRADECIMENTO

Agradeço à minha família, especialmente à minha mãe Maria, meu pai Beto, e irmãs Aniger e Leny, que foram meus primeiros educadores, que tanto me ensinaram e me apoiaram, me estimulando sempre ao estudo, ao amor pela natureza, à valorização da criatividade, da ética e do cuidado com o próximo.

Agradeço ao Bruno por me lembrar dos roteiros para os mais sublimes horizontes evolutivos e por aceitar me acompanhar nessa e em futuras jornadas, empreendendo a vida comigo.

Agradeço ao Professor Alex, por toda a atenção, amparo e cuidado ao longo dos 7 anos sendo meu orientador. Além do amplo conhecimento intelectual que ele compartilhou comigo durante esse período, ele também me proporcionou outros conhecimentos, que normalmente não são valorizados, mas que fazem toda a diferença na formação de um profissional: o zelo na condução e análise de cada passo de um experimento, a preparação do ambiente a ser utilizado, a delicadeza e responsabilidade no manuseio dos materiais e equipamentos, e principalmente o cuidado, valorização e respeito para com as pessoas a sua volta. Ele é para mim, um exemplo vivo de Pestalozzi e Paulo Freire, em determinados contextos, demonstrando que “ensinar não é transferir conhecimento, mas criar as possibilidades para a sua própria produção ou a sua construção” (Paulo Freire), e me lembrando que “o aprendizado com amor implica não obrigar ninguém a nada, pois, de todos os sentimentos, o amor é, incontestavelmente, o que mais salvaguarda a liberdade individual e o que mais assegura a livre iniciativa” (Hammed). Agradeço e valorizo também todo o seu respeito aos meus manuscritos e falhas, com correções gentis, que contribuem rica e certamente, de forma inteligente e brilhante, e a sua disposição em me recomendar e me apoiar incansavelmente nas minhas empreitadas, sobretudo na comunicação com os grupos internacionais.

Agradeço aos meus colegas de laboratório e amigos físicos, químicos e cientistas naturais Lyvia, Deborah, Tati, Bárbara, Fabiana, Rachel, Ruth, Vanessa, Ana, Ayessa, Priscila, Larissa, Jéssica, Deisy, Nadine, Rayanne, Thiago, Gabriel, Márcio, Paulo, Lucas, Carlos, Sam, Vitinho, Will, João. Agradeço especialmente ao Guilherme e Clauber pelo trabalho com análises e escrita de artigos comigo. Agradeço também aos professores amigos Renata, Priscilla, Cynara, Otilie, Cristiana, Rosy, Dulce, Paulo, Danilo, Ismael, Rodrigo e Mikhael pela disposição em conversar e tirar dúvidas, me ajudando a realizar os meus projetos.

Agradeço aos meus ex-parceiros Pedro, David e Tony pelo suporte afetivo e intelectual para realização deste trabalho. E ao Estêvão pela inquebrantável amizade.

Agradeço também o suporte que recebi e recebo dos amigos da Engenharia Ambiental, do Educandário Eurípedes Barsanulfo e do Colégio Allan Kardec.

Agradeço ao Paulo, chefe de gabinete da reitoria, à reitora Márcia e aos amigos professores e psicólogos Inês, Larissa, Ileno, Jaciara, Eduardo, Graça e demais professores

e servidores por trabalharmos juntos na construção de uma universidade que promova saúde. Agradeço também aos colegas do DCE e da APG Ieda Delgado que contribuem nessa causa, e à ANPG por me permitir a defesa da educação junto a vocês, por uma educação de qualidade, que vise o bem coletivo, não mercantilizada e acessível a todos, que resulte numa sociedade saudável e pacífica.

Agradeço ao Professor Ghoshal e à Yanyan pela supervisão no período em que estagiei na McGill University. Agradeço ao Vinícius por me ajudar a matar a saudade do Brasil e demais colegas que compartilharam tempo e músicas comigo ali.

Agradeço aos professores convidados Ariuska, Sarah, Alexandre e Edson por aceitarem fazer parte da banca, cedendo seu precioso tempo, contribuindo para o aperfeiçoamento deste trabalho.

Agradeço a todos vocês a quem me referi e aos demais que contribuíram mas não nomeei, pelo apoio e por fortalecerem essa rede. Percebo-me acolhida, cuidada e valorizada, e me sinto contente por atenderem minhas necessidades de conhecimento, pertencimento e contribuição sempre que possível. Com a ajuda de vocês eu consigo cuidar da tese e também de outras coisas que também são importantes para mim. Meu tempo é otimizado. É vida o que nos damos nessa rede. Agradeço! E me coloco à disposição para contribuir.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal (FAP-DF) e do Global Affairs Canada.

Por fim, agradeço à espiritualidade superior que permanece me assistindo em cada passo, na minha busca pela ética e pelo bem-estar coletivo.

RESUMO

Metais tóxicos e corantes estão entre os poluentes perigosos mais comuns presentes em águas residuárias industriais. A adsorção é uma das técnicas de tratamento de efluentes mais empregadas, e pode ser aperfeiçoada ao utilizar-se adsorventes em escala nanométrica, os nanoadsorventes. Para lidar com a dificuldade de seu manuseio e separação química do meio aquoso, a filtração magnética para adsorventes magnéticos surge como uma promissora solução. Nesse cenário, o objetivo deste trabalho foi elaborar, caracterizar e avaliar a aplicação de novos nanoadsorventes magnéticos baseados em nanopartículas *core@shell* visando a remoção do corante têxtil Azul Brillhante de Remazol R (RBBR) e do metal tóxico arsênio (As(V)) de meios aquosos. Os nanoadsorventes foram constituídos por um núcleo de ferrita de cobalto, que promove eficiente separação magneticamente assistida, cobertas por uma casca de maghemita, que protege o núcleo contra oxidação e dissolução em meio fortemente ácido, além de possuir afinidade com o As(V), e recobertas superficialmente com o surfactante CTAB, no caso da remoção de RBBR, que permite a adsorção do corante em regiões polares e apolares. As amostras foram sintetizadas por coprecipitação, seguida de tratamento superficial e cobertura de CTAB, e passaram por caracterizações estrutural, morfológica, composicional, de carga e área superficiais e propriedades magnéticas, que mostraram sua aptidão em adsorver os poluentes e a viabilidade da separação química assistida magneticamente. Foram ainda investigadas as influências de diversas variáveis no processo de adsorção. O pH de melhor remoção foi igual a 2 para o As(V) e 3 para o RBBR. As isotermas seguiram os modelos de Freundlich e Langmuir na remoção de As(V) e RBBR, respectivamente, com $q_{m\acute{a}x}$ de 46,9 e até 56,3 mg/g, respectivamente. O tempo de equilíbrio para a adsorção do As(V) foi longo e do RBBR foi notavelmente curto, com $t_{1/2}$ de até 38 segundos. A cinética de adsorção seguiu os modelos de Elovich e o de Pseudo Segunda-Ordem para remoção de As(V) e RBBR respectivamente. A taxa de agitação atingiu um patamar ótimo de 400 RPM a partir do qual seu aumento influencia pouco na adsorção de RBBR. Os testes termodinâmicos da adsorção de RBBR indicam que a adsorção é um processo espontâneo e favorável, e que os nanoadsorventes possuem afinidade pelas moléculas de corante independentemente da temperatura. A presença dos interferentes Na_2SO_4 e PO_4^{3-} impactou negativamente a adsorção de RBBR, e As(V), respectivamente. A adsorção de As(V) foi indiferente na presença de ácido húmico e foi favorecida com NaCl. A amostra de menor tamanho médio cristalino para remoção de RBBR obteve desempenho superior, o que se relaciona à sua maior área superficial. As amostras passaram por 3 ciclos de reuso. Os nanoadsorventes propostos se mostraram potencialmente aplicáveis para remoção dos poluentes testados, com capacidade de reutilização das amostras, e potencial recuperação dos componentes de arsênio, sendo assim promissoras e sustentáveis opções para o tratamento de efluentes.

Palavras-chave: Nanoadsorventes magnéticos, remoção de corante, remoção de metal tóxico.

ABSTRACT

Toxic metals and dyes are among the most common hazardous pollutants present in industrial wastewater. Adsorption is one of the most used effluent treatment techniques, and can be improved by using nano-scale adsorbents, the nanoadsorbents. To deal with the difficulty of handling and chemical separation from the aqueous medium, magnetic filtration for magnetic adsorbents appears as a promising solution. In this scenario, the objective of this work was to elaborate, characterize and evaluate the application of new magnetic nanoadsorbents based on core@shell nanoparticles in order to remove the textile dye Remazol Brilliant Blue R (RBBR) and the toxic metal arsenic (As(V)) from aqueous media. The nanoadsorbents were constituted by a cobalt ferrite core, which promotes an efficient magnetically assisted separation, covered by a maghemite shell, which protects the core against oxidation and dissolution in a strongly acidic medium, besides having an affinity with As(V), and superficially covered with the CTAB surfactant, in the case of RBBR removal, which allows the adsorption of the dye in polar and nonpolar regions. The samples were synthesized by coprecipitation, followed by a surface treatment and CTAB coverage, and underwent structural, morphological, compositional, charge and surface area and magnetic properties characterizations, which showed their ability to adsorb pollutants and the viability of magnetically assisted chemical separation. The influence of several variables on the adsorption process was also investigated. The best removal was at pH 2 for As(V) and 3 for RBBR. The isotherms followed the Freundlich and Langmuir models to remove As(V) and RBBR, respectively, with a q_{\max} of 46.9 and up to 56.3 mg/g, respectively. The equilibrium time for As(V) adsorption was long, while for RBBR it was remarkably short, with $t_{1/2}$ of up to 38 seconds. The adsorption kinetics followed the Elovich and Pseudo Second-Order models for removing As(V) and RBBR respectively. The agitation rate reached an optimum level of 400 RPM, after which its increase had little influence on adsorption of RBBR. Thermodynamic tests of RBBR adsorption indicate that the adsorption is a spontaneous and favorable process, and that the nanoadsorbents have affinity for the dye molecules regardless of temperature. The presence of the interferents Na_2SO_4 and PO_4^{3-} negatively impacted the adsorption of RBBR and As(V), respectively. The adsorption of As(V) was indifferent in the presence of humic acid and was slightly favored with NaCl. The sample with the lowest average crystalline size obtained superior performance for RBBR removal, which is related to its larger surface area. The samples went through 3 reuse cycles. The proposed nanoadsorbents proved to be potentially applicable for removing the tested pollutants, with the ability to reuse the samples, thus being promising and sustainable options for the treatment of effluents.

Keywords: Magnetic nanoadsorbents, dye removal, toxic metal removal.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura do corante RBBR.	36
Figura 2: Diagrama de especiação do arsenato em função do pH. Adaptado de [9].	37
Figura 3: Representação dos diferentes estados de oxidação de arsenato com os pKas correspondentes.	38
Figura 4: Nanoadsorventes $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ utilizados para remoção de Cr(V) [45]. ...	39
Figura 5: Exemplos de dois tipos de estruturas resultantes de síntese de nanomaterial compósito de nanopartículas magnéticas com quitosana. (a) núcleo magnético e casca de quitosana; (b) Quitosana decorada com nanopartículas magnéticas. Adaptado de [97].	40
Figura 6: Caracterizações das amostras de nanoadsorventes e testes de adsorção realizados para cada poluente.	44
Figura 7: Estrutura do CTAB com destaque para parte hidrofóbica e parte hidrofílica.	48
Figura 8: (a) Representação das amostras preparadas e (b) esquema de síntese das amostras com seus respectivos nomes e poluentes alvo.	50
Figura 9: Esquema geral das etapas dos testes de adsorção realizados para remoção de RBBR e As(V). As amostras em pós são adicionadas à soluções com condições pré-estabelecidas. O sistema é mantido em agitação e em seguida é feita a separação magnética. O sobrenadante é coletado para dosagem e as amostras de nanoadsorventes utilizadas são conduzidas para testes de reuso.	55
Figura 10: (a) Etapa dos testes de adsorção em que é feita a separação química magneticamente assistida, com os recipientes sobre o ímã. (b) Sobrenadante sendo coletado. Pode-se notar a fase sólida (nanoadsorventes) acumulada no fundo do recipiente, sendo atraída pelo campo do ímã.	57
Figura 11: (a) Espectrofotômetro U2M Quimis e (b) exemplo de cubeta de caminho óptico de 1 cm utilizados para dosagem de RBBR.	57
Figura 12: ICP EOS utilizado para dosagem de As(V) na <i>McGill Univeristy</i>	58
Figura 13: Curvas de calibração para dosagem de RBBR.	60
Figura 14: Curva de calibração para dosagem de As(V).	60
Figura 15: Resultado obtido das sínteses das amostras (a) #As e (b) #Rp, #Rg. Pode-se observar na Figura (a) um ímã retido magneticamente ao frasco de vidro com as nanopartículas.	69
Figura 16: Difratoograma da amostra #pre-Rg (precursoras da #Rg, de maior tamanho cristalino médio).	70
Figura 17: Difratoograma da amostra #pre-Rp (precursoras da #Rp, de menor tamanho cristalino médio).	71
Figura 18: Difratoograma da amostra #As.	71
Figura 19:(a) Histograma de tamanhos das nanopartículas da amostra #As; (b) espectro de EDS experimental (cinza) com o evidenciamento dos picos de Fe e Co; (c) e (d) imagens obtidas por MET da amostra #As.	73

Figura 20: Histogramas das amostras #Rp (a) e #Rg (b) e MET das amostras #Rp (c) e #Rg (d).	74
Figura 21: Potencial zeta da amostra #As em função do pH, usando 0,01 mol/L de NaCl como eletrólito de fundo. O ponto isoelétrico (IEP) encontrado foi 7,2. A linha é desenhada para guiar os olhos.....	75
Figura 22: Curvas de magnetização a 5 K (quadrado preto) e a 300 K (círculos vermelhos) para a amostra #As. Vista detalhada da região de baixo campo a 300 K (a) evidenciando a presença de coercividade mesmo em temperatura ambiente. A inserção (b) mostra a primeira curva de magnetização de baixo campo com seu respectivo ajuste linear (linha preta).....	77
Figura 23: Curvas de magnetização das amostras #d-Rp e #d-Rg (precursoras da #Rg e #Rp, de maior e menor tamanho cristalino médio, respectivamente).	78
Figura 24: Comparação entre as curvas de magnetização a 300 K das amostras #pre-Rp e #Rp, e #pre-Rg e #Rg para verificar o efeito do recobrimento na magnetização. (#d-Rp e #d-Rg são precursoras da #Rg e #Rp, de maior e menor tamanho cristalino médio, respectivamente).....	79
Figura 25: Ajuste linear das curvas de magnetização a baixo campo para a determinação da susceptibilidade magnética das amostras (a) #pre-Rp e (b) #pre-Rg (#d-Rp e #d-Rg são precursoras da #Rg e #Rp, de maior e menor tamanho cristalino médio, respectivamente).	80
Figura 26: Espectro FT-IR das amostras #pre-Rp (nanopartícula sem recobrimento de CTAB), #Rp (amostra #pre-Rp com recobrimento de CTAB) e do CTAB (surfactante brometo de cetiltrimetilamônio utilizado no recobrimento das nanopartículas).....	81
Figura 27: FT-IR da amostra #As antes e depois da adsorção do As(V).	82
Figura 28: Isotermas de Freundlich e Langmuir para amostra #Rp (amostra de menor tamanho cristalino médio).	84
Figura 29: Isoterma de Freundlich e Langmuir para a amostra #Rg (amostra de maior tamanho cristalino médio).	84
Figura 30: Isoterma de adsorção de As(V) pela amostra #As com curvas de ajuste aos modelos de Freundlich e Langmuir. As barras de erro estão presentes mas são muito pequenas para visualização.....	85
Figura 31: Cinética de adsorção de RBBR pela amostra #Rp (amostra de menor tamanho cristalino médio), com ajustes aos modelos de Pseudo Primeira-Ordem (PPO), Pseudo Segunda-Ordem (PSO) e Elovich.....	88
Figura 32: Cinética de adsorção de RBBR pela amostra #Rg (amostra de maior tamanho cristalino médio), com ajustes aos modelos de Pseudo Primeira-Ordem (PPO), Pseudo Segunda-Ordem (PSO) e Elovich.....	89
Figura 33: Cinética de adsorção de RBBR pela amostra #Rp (amostra de menor tamanho cristalino médio), com ajustes ao modelo de difusão intrapartícula.....	89

Figura 34: Cinética de adsorção de RBBR pela amostra #Rg, com ajuste ao modelo de <i>Film Difusion</i>	90
Figura 35: Cinética de adsorção de As(V) pela amostra #As, com ajustes aos modelos de Pseudo Primeira-Ordem (PPO), Pseudo Segunda-Ordem (PSO) e Elovich. As barras de erro são apresentadas mas muito pequenas para serem vistas.....	91
Figura 36: Cinética de adsorção de As(V) pela amostra #As, com ajustes ao modelo de difusão intrapartícula.....	91
Figura 37: Ajuste ao modelo de van't Hoff para obtenção dos parâmetros termodinâmicos ΔS e ΔH (Tabela 8) da amostra #Rp (amostra de menor tamanho cristalino médio para remoção de RBBR).....	94
Figura 38: Ajuste ao modelo de Vant Hoff para obtenção dos parâmetros termodinâmicos ΔS e ΔH (Tabela 8) da amostra #Rg (amostra de maior tamanho cristalino médio para remoção de RBBR).....	94
Figura 39: Influência da taxa de agitação na adsorção na remoção de RBBR pelas amostras #Rp e #Rg (amostras de menor e maior tamanho cristalino médio para remoção de RBBR, respectivamente).....	96
Figura 40: Influência do pH na adsorção de RBBR pelas amostras #Rp e #Rg (amostras de menor e maior tamanho cristalino médio para remoção de RBBR, respectivamente).....	97
Figura 41: Influência do pH inicial na adsorção do As(V).....	98
Figura 42: Efeito do Na_2SO_4 na remoção de RBBR.....	100
Figura 43: Efeito do NaCl na remoção de RBBR.....	100
Figura 44: Efeito do NaCl na adsorsão do As(V) pela amostra #As.....	101
Figura 45: Efeito do ácido húmico na adsorção de As(V) pela amostra #As.....	102
Figura 46: Efeito do fosfato na adsorção de As(V) pela amostra #As.....	103
Figura 47: Reusabilidade da amostra #As para remoção de As(V).....	104
Figura 48: Reusabilidade das amostras #Rp e #Rg para remoção de RBBR (amostra de menor maior tamanho cristalino médio para remoção de RBBR).....	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros estatísticos de avaliação de qualidade para remoção de RBBR.	61
Tabela 2: Parâmetros estatísticos de avaliação de qualidade para remoção de As(V).	61
Tabela 3: Energias adsorptivas relacionadas aos parâmetros termodinâmicos ΔH e ΔG	65
Tabela 4: Parâmetros de caracterização das amostras #pre-Rp, #pre-Rg e #As: diâmetro médio obtido pela DRX (d_{RX}), tamanho da aresta da célula cúbica cristalina (α), fração volumétrica de maghemita (φ_s/φ_p), área superficial por BET (S_{BET}) e ponto isoelétrico (IEP), que será discutido juntamente com os resultados de influência do pH.	72
Tabela 5: Parâmetros de caracterização morfológicas obtidos por MET das amostras #Rp, #Rg e #As: medida de diâmetro médio por TEM (d_0) e polidispersão (s).	74
Tabela 6: Potencial Zeta das amostras #Rg e #Rp.	76
Tabela 7: Parâmetros magnéticos das amostras #pre-Rp, #pre-Rg e #As.	80
Tabela 8: Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção de RBBR (#Rg e #Rp) e As(V) (#As).	86
Tabela 9: Parâmetros cinéticos calculados para remoção de RBBR e As(V) com as amostras #Rg, #Rp e #As.	92
Tabela 10: Parâmetros termodinâmicos obtidos para remoção de RBBR pelas amostras #Rp e #Rg.	95

LISTA DE SÍMBOLOS/ABREVIATURAS

#As: amostra sintetizada para remoção de Arsênio

#Rp: amostra sintetizada para remoção de RBBR composta de nanopartículas de menor tamanho médio

#Rg: amostra sintetizada para remoção de RBBR composta de nanopartículas de maior tamanho médio

#pre-Rg: precursor da amostra #Rg

#pre-Rp: precursor da amostra #Rp

AAS: Espectroscopia de Absorção Atômica

α_1 : constante de taxa inicial de adsorção de Elovich (mg/g min)

α : tamanho da aresta da célula cúbica cristalina (nm)

BET: método Brunauer-Emmett-Teller

β_1 : constante de dessorção de Elovich (mg/g)

β : largura à meia altura (radianos)

C: constante associada a espessura da camada limite no modelo de difusão intrapartícula (mg/g)

C° : concentração molecular do solvente (mol/L)

C_0 : concentração inicial de poluente (mg/L)

CB: banda de condução

C_e : concentração do adsorvato em equilíbrio (mg/L)

core@shell: notação do modelo referente a um material compósito que contém um núcleo (*core*) recoberto por um material diferente (*shell*). O material que recobre fica após o sinal de “@”, que denota o limite entre um material e outro.

CTAB: *Cetyltrimethylammonium bromide* (brometo de cetiltrimetilamônio)

χ : susceptibilidade magnética

d_0 : medida de diâmetro médio por TEM (nm)

DLVO: Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek

DRX: Difração de Raios X

d_{RX} : diâmetro médio obtido pela DRX (nm)

δ : desvio padrão (para cálculo de LQ e LD)

ΔG : variação de energia livre (kJ/mol)
 ΔH : variação de entalpia (kJ/mol)
 ΔS : variação de entropia (J/mol K)
EDS: Espectroscopia de raios X por Dispersão em Energia
FOT: Faixa Ótima linear
FTIR: Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
FUP: Faculdade UnB Planaltina
 h_0 : taxa inicial de adsorção (mg (g min)⁻¹)
H: módulo do campo magnético externo aplicado
IEP: ponto isoelétrico (*isoelectric point*)
IF: Instituto de Física
IQ: Instituto de Química
 φ_s/φ_p : fração volumétrica de maghemita (%)
 k_1 : constante da reação de primeira-ordem (h⁻¹)
 k_2 : constante da reação de Pseudo Segunda-Ordem (g(mg min)⁻¹)
 K_c : constante termodinâmica de equilíbrio
 K_F : constante de Freundlich (mg^{1-1/n} g⁻¹ L^{1/n})
 K_L : constante de Langmuir (L/mg)
 K_p : constante de taxa do modelo de difusão intrapartícula (mg/g min^{1/2})
LD: Limite de Detecção
LFC: Laboratório de Fluidos Complexos
LNAA: Laboratório de Nanociência Ambiental e Aplicada
LQ: Limite de Quantificação
 λ : comprimento de onda (nm)
 m : massa (g)
M: magnetização
 $M_{adsorvato}$: massa molecular do poluente (mol/L)
MAPE: erro percentual absoluto médio
MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão
M(H): magnetização em função do campo magnético aplicado
 M_s : magnetização de saturação

n : fator de heterogeneidade do modelo de Freundlich
 N : número de medidas (para cálculo do MAPE)
PACl: cloreto de polialumínio
PAFCl: cloreto férrico de polialumínio
PDMDAAC: cloreto de polidimetildialilamônio
PFCl: cloreto poliférrico
PFS: sulfato poliferroso
PPO: Pseudo Primeira-Ordem
PSO: Pseudo Segunda-Ordem
 q_{cal} : capacidade de adsorção calculada no equilíbrio (mg/g)
 q_e : quantidade de adsorvato adsorvido (mg/g)
 q_{exp} : capacidade de adsorção experimental no equilíbrio (mg/g)
 $q_{máx}$: capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg/g)
 q_t : quantidade de soluto adsorvida (mg/g) no tempo t
 R : constante universal dos gases (8,31 J/mol K)
RBBR: Remazol Brilliant Blue R
 R_L : parâmetro de equilíbrio da isoterma de Langmuir
 R_w : fator de equilíbrio de adsorção do modelo de PSO
 s : polidispersão
 S : sensibilidade
 S_{BET} : análise de área superficial obtida por BET (m²/g)
SQUID: *Superconductor Quantum Interference Device- Quantum Design*
 t : tempo (min)
 T : temperatura absoluta (K)
 $t_{1/2}$: tempo de meia vida (tempo necessário para o adsorvente atingir 50% do q_e (min)
UnB: Universidade de Brasília
UV-VIS: ultravioleta e visível (faixa espectroscópica)
 V : volume (L)
VB: banda de valência
 ζ : Potencial Zeta (mV)

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	xvii
1 INTRODUÇÃO.....	19
2 OBJETIVOS.....	25
2.1 GERAL.....	25
2.2 ESPECÍFICOS.....	25
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	26
3.1 LEGISLAÇÃO BRASILEIRA.....	26
3.2 TRATAMENTOS ATUAIS.....	27
3.2.1 DEGRADAÇÃO.....	27
3.2.2 REMOÇÃO.....	30
3.3 APRESENTAÇÃO DOS POLUENTES-ALVO.....	35
3.3.1 RBBR.....	36
3.3.2 As(V).....	37
3.4 NANOADSORVENTES MAGNÉTICOS.....	38
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES.....	45
4.2 OBTENÇÃO DOS NANOADSORVENTES.....	46
4.2.1 SÍNTESE DAS AMOSTRAS #As, #pre-Rp e #pre-Rg.....	46
4.2.2 RECOBRIMENTO DAS NANOPARTÍCULAS #pre-Rp e #pre-Rg COM CTAB PARA OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS #Rp e #Rg.....	48
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOADSORVENTES.....	51
4.3.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, MORFOLÓGICA E COMPOSICIONAL.....	51
4.3.2 ÁREA SUPERFICIAL.....	52
4.3.3 POTENCIAL ZETA.....	52
4.3.4 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS.....	53
4.3.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	54
4.4 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO E FATORES QUE A INFLUENCIAM... 54	
4.4.1 TESTES DE ADSORÇÃO EM BATELADA.....	54

4.4.2	QUANTIFICAÇÃO DOS POLUENTES-ALVO.....	57
4.4.3	FIGURAS DE MÉRITO E PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DE AVALIAÇÃO DE QUALIDADE	58
4.4.2	MODELAGEM DOS DADOS DE ADSORÇÃO NO EQUILÍBRIO, CINÉTICA E TERMODINÂMICA	61
4.4.3	TAXA DE AGITAÇÃO.....	66
4.4.4	pH.....	66
4.4.5	INFLUÊNCIA DE INTERFERENTES E FORÇA IÔNICA	67
4.4.6	REUSABILIDADE.....	68
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
5.1	OBTENÇÃO DOS NANOADSORVENTES	69
5.2	CARACTERIZAÇÕES	69
5.2.1	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, MORFOLÓGICA E COMPOSICIONAL	69
5.2.2	ÁREA SUPERFICIAL.....	74
5.2.3	POTENCIAL ZETA	75
5.2.4	PROPRIEDADES MAGNÉTICAS.....	76
5.2.5	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO	81
5.3	EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO.....	83
5.3.1	ISOTERMAS	83
5.3.2	INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONTATO E CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	86
5.3.3	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E ESTUDO TERMODINÂMICO.....	93
5.3.4	INFLUÊNCIA DA TAXA DE AGITAÇÃO.....	95
5.3.5	INFLUÊNCIA DO pH	96
5.3.6	INFLUÊNCIA DE INTERFERENTES E FORÇA IÔNICA	99
5.3.7	REUSO DOS NANOADSORVENTES	103
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	106
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108

1 INTRODUÇÃO

A água sustenta a vida dos seres vivos, incluindo o ser humano. Porém, a disponibilidade de água doce para o homem é limitada, e pode ser reduzida com a poluição gerada por atividades humanas, como por exemplo pelas indústrias [1].

Íons metálicos e corantes estão entre os poluentes mais comuns presentes em águas residuárias industriais, além de fenóis, agrotóxicos, detergentes e um amplo espectro de compostos aromáticos [2]. Esses poluentes estão presentes em efluentes de diversas indústrias, tais como de tintas, galvanoplastia, papel, plástico e têxteis, que consomem grandes quantidades de água em seus processos [3,4].

Tratando-se particularmente do problema ambiental causado por corantes, é estimado que até 50% dos corantes utilizados na indústria sejam desperdiçados, contaminando o ambiente. O volume de 100 L de água aproximadamente é utilizado para o processamento de 1 kg de material têxtil [5,6]. Esses efluentes, quando coloridos, são prejudiciais ao ambiente por reduzirem a penetração da luz do sol na água, inviabilizando a ação de organismos autótrofos, diminuindo assim a produção de oxigênio e desequilibrando o ecossistema local [3]. Também podem atravessar toda a cadeia alimentar, levando à biomagnificação [5]. O Remazol Brilliant Blue R (RBBR) é um dos corantes mais importantes e amplamente aplicados na indústria têxtil. É ainda utilizado como precursor na produção de outros corantes. É derivado do antraceno. Representa, enfim, uma importante classe de poluentes orgânicos e recalcitrantes, de difícil degradação [7].

No caso dos metais tóxicos, além da bioacumulação [8], alguns causam diversas alterações em sistemas biológicos, como doenças de pele e alterações genéticas como o câncer [9]. O chumbo, por exemplo, causa sérios danos ao fígado e aos rins, retardo mental e anormalidade de fetos em mulheres grávidas [10]. O cromo é cancerígeno ao ser inalado e corrosivo para a pele [11]. O cádmio pode causar morte celular dos rins, doenças ósseas e danos à função pulmonar [12]. O arsênio em suas formas trivalente As(III) e pentavalente As(V) é uma das principais preocupações ambientais no mundo, sendo agente de envenenamento de milhões de pessoas, quando presente em águas de consumo. A contaminação pode ter origem geológica, já que as principais fontes de arsênio são

formações geológicas (solo e rochas como a arsenopirita), intemperismo de rochas, ou provocadas indiretamente pelo ser humano, através de descarga de resíduos industriais, rejeitos de minas, fertilizantes, uso agrícola de agrotóxicos e queima de combustíveis fósseis, entre outros [13–15]. A Organização Mundial da Saúde [16] e as Diretrizes Globais de Efluentes [17] propõem a concentração máxima de arsênio de 10 µg/L em efluentes industriais liberados diretamente para o ambiente.

Dado o alto risco para o ambiente e para o ser humano causado pela toxicidade [13,18,19] de substâncias presentes nos efluentes citados e em ambientes aquáticos, diversas técnicas de tratamento avançado de efluentes são desenvolvidas e utilizadas. Algumas das técnicas utilizadas são o aprimoramento de degradação biológica, processos de oxidação avançados, coagulação e floculação, eletrocoagulação, membranas de filtração, precipitação química, adsorção e técnicas combinadas [4,6,19–32].

Diversas variáveis, tais como a composição do efluente, seu volume e características físico-químicas, sua vazão, as características climáticas locais, as características finais do efluente desejadas, o relevo local, a disponibilidade de área para se fazer o tratamento, a eficiência do tratamento e a necessidade de manutenção do mesmo, e o aspecto econômico, são levadas em consideração para a escolha da técnica mais adequada para cada situação. Ainda não há uma solução genérica aplicável a todos os casos para tratamento de efluentes complexos com poluentes recalcitrantes e de difícil degradação, mas o avanço da ciência de materiais e da sua aplicabilidade no tratamento de efluentes possibilita o desenvolvimento de soluções inovadoras para problemas específicos.

Entre as diversas técnicas, uma das que possui mais vantagens e versatilidade é a adsorção [3,27]. É um método relativamente econômico, pois podem ser utilizados materiais de baixo custo como adsorventes, tais como argilas, sílicas e rejeitos orgânicos diversos. Outros atributos dessa técnica são: fácil operação, alta confiabilidade, eficiência energética, independência da gravidade, flexibilidade de design e maturidade tecnológica [3,6,8,27,33,34]. Por isso é um processo amplamente utilizado na remoção de poluentes. Os adsorventes convencionais utilizados para adsorção de metais tóxicos e corantes são carvões ativados convencionais (madeira, turfa, cascas de coco), resinas de troca iônica (resinas orgânicas de polímero, resinas não porosas, polímeros reticulados porosos) e materiais inorgânicos (alumina ativada, sílica, zeólitas). As maiores dificuldades dessa

técnica são que, em muitos casos, os materiais podem ter baixa capacidade adsorptiva e possuem difícil separação do meio [35–37]. Esses problemas podem ser contornados conforme parágrafos seguintes.

Visando aumentar a capacidade adsorptiva, são desenvolvidos materiais adsorventes com grande razão entre área superficial e volume. Adsorventes em escala nanométrica – os nanoadsorventes – podem possuir área superficial centenas de vezes superior à área superficial encontrada em uma mesma quantidade de massa de um adsorvente convencional, ampliando a possibilidade de sítios ativos disponíveis para ocorrer a adsorção. Porém, quanto menores os adsorventes, mais difícil é seu manuseio e separação química do meio aquoso. Nesses casos, o processo de adsorção é combinado a técnicas de filtração por membrana e colunas, que possuem suas limitações de eficiência, custo, manutenção e geração de resíduos secundários.

A filtração magnética para adsorventes magnéticos surge como uma promissora solução para esse problema [38–40]. Nanoadsorventes magnéticos têm sido estudados e desenvolvidos nos últimos anos visando a remoção de poluentes de meios aquosos [2,38–41]. São nanoadsorventes susceptíveis a serem espacialmente controlados por campos magnéticos.

Além de possuírem a grande vantagem referida de estarem em escala nanométrica, podem ser ainda facilmente separados do meio líquido, após a adsorção, por meio de um campo magnético externo, devido a sua susceptibilidade magnética, que permite que a separação seja rápida e eficiente, utilizando-se campos magnéticos externos. Outra grande vantagem é a sua possibilidade de adsorver uma ampla gama de poluentes, por meio da combinação de diferentes materiais adsorventes com materiais magnéticos, formulados e sintetizados visando a adsorção seletiva de um poluente específico desejado. Essas características fazem dos nanoadsorventes magnéticos únicos em comparação com outros nanomateriais, oferecendo grande potencial para o tratamento de efluentes em escala industrial, sendo também reutilizáveis, não tóxicos e econômicos [42].

Para isso são utilizados materiais que possuem em sua composição óxidos de ferro, tais como Fe_2O_3 ou Fe_3O_4 por terem alta magnetização de saturação [42,43]. Khosshesab et al [44], por exemplo, usaram Fe_3O_4 para remoção de RBBR. Outros exemplos são: nanopartículas *core@shell* (núcleo@casca) bímagnéticas [45],

nanopartículas de magnetita revestidas por ácido oleico polimerizadas [46], esferas de quitosana retidas em nanopartículas magnéticas funcionalizadas com arginina [41], nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas por meio de biomoléculas presentes no sobrenadante de cultura produzido por *S.thermolineatus* utilizando o resíduo de processamento de peixe como substrato [47], $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2\text{-NH}_2$ [48], biomassa de carvão ativado contendo nanopartículas magnéticas [49] e acrilato de sódio funcionalizado com polímero hipercrossado (HCPs) com Fe_3O_4 magnético [50].

Entre os nanoadsorventes mais recentes aplicados especificamente para remoção de arsênio podemos citar magnetitas recobertas com brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CTAB}$) [51], MnFe_2O_4 mesoporoso [52], MnFe_2O_4 [53,54], nanopartículas ocas de Fe_3O_4 [55], amido- Fe_3O_4 [56], CoFe_2O_4 e Fe_3O [53], *nanoclusters* de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mesoporosos [57], e *akaganeite* misturada com Fe_3O_4 [58]. Outros exemplos são o nanocompósito $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{carvão}$ ativado [59] e material macro-reticular híbrido magnético sintético-natural com quitosana [60], que foram utilizados para remoção de RBBR. Outros trabalhos com nanoadsorventes constituídos de nanopartículas magnéticas modificadas para adsorção de RBBR são Fe_3O_4 nanopartículas modificadas por pirrol [61] e nanocompósito de óxido de magnetita/grafeno [62].

Em geral, muitos nanoadsorventes contém magnetita [35,51,55,56,58,63–66], que além de ser facilmente separada da fase aquosa devido a suas propriedades magnéticas, também tem elevada capacidade adsorptiva. Porém, ela tende a ser facilmente oxidada na água ou no ar [67], de forma heterogênea, e sofre dissolução em condições ácidas [68]. A oxidação da magnetita resulta em maghemita, que é um material com maior estabilidade frente à oxidação e tem dissolução muito mais lenta em meio fortemente ácido. Porém, como sua formação natural não é direcionada e controlada, a oxidação ocorre de forma heterogênea e aleatória, e o nanomaterial resultante fica com sua estrutura desuniforme e sua susceptibilidade magnética é significativamente reduzida, diminuindo assim não somente a eficiência de sua separação química do meio aquoso, mas também a possibilidade de reuso prolongado. A casca de maghemita, no entanto, se feita de forma direcionada, controlada e homogênea, proveria a qualquer outra ferrita uma estabilidade a longo-prazo, pois ela evitaria sua oxidação e dissolução em meio fortemente ácido [45]. A

formação controlada de casca de maghemita foi feita em trabalhos anteriores em ferritas de cobalto [45] e de manganês [69].

A superfície de um material pode ainda ser funcionalizada ou recoberta para proporcionar maior afinidade entre o adsorvente e poluente alvo. *Cetyltrimethylammonium bromide* (CTAB) é um surfactante que possui uma cabeça catiônica e cauda hidrofóbica, e foi utilizado para recobrir nanopartículas magnéticas em dupla camada, visando maximizar o desempenho do adsorvente, fornecendo sítios de adsorção hidrofóbicos e carga superficial positiva para remoção de *Direct Yellow* 12 [69], arsenato [70] e amaranço [71].

Dependendo das condições do meio em que o nanoadsorvente é aplicado, sua capacidade de adsorção pode variar. Exemplos dessas condições são: o pH, o tempo de contato entre o adsorvente e o poluente, a temperatura, a presença de outras substâncias em solução como íons competidores, e a força iônica do meio. A capacidade de adsorção também depende da quantidade de sítios ativos no nanoadsorvente [72], que é influenciada por sua composição, tamanho e forma. Para um dado material, ensaios laboratoriais de caracterização de sua aplicabilidade são realizados previamente, em pequena escala, obtendo-se subsídio para avaliação do seu desempenho em condições específicas. Assim, é produzido um conjunto de conhecimentos do desempenho de um nanoadsorvente magnético e ele faz-se mais uma opção possível para tratamento de efluentes em condições específicas, disponível na busca por opções mais vantajosas para a indústria, para a sociedade e para o ambiente.

No presente trabalho serão abordadas a síntese, caracterização e aplicação de amostras de nanoadsorventes magnéticos para remoção de um corante têxtil e arsênio pentavalente de soluções aquosas. Para isso, foram preparadas 3 amostras diferentes de nanoadsorventes. Duas delas foram sintetizadas e utilizadas para remoção do corante têxtil Remazol Brilliant Blue R (RBBR), e a outra foi sintetizada e utilizada para remoção de As(V).

Essas amostras foram desenhadas de forma a aglutinar diferentes materiais com propriedades pertinentes para exercerem funções específicas em um único adsorvente, otimizando o processo de remoção dos poluentes-alvo de soluções aquosas. Os nanoadsorventes propostos possuem o núcleo de ferrita de cobalto, que, por ser um material com alta susceptibilidade magnética, proporciona uma eficiente separação

magneticamente assistida do meio aquoso. O núcleo é envolvido por uma casca de maghemita, que o protege contra oxidação e dissolução em meio fortemente ácido. A maghemita possui ainda a potencial capacidade de adsorção de As(V). Portanto, assim foi composto o nanoadsorvente para remoção de As(V): $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Para remoção de RBBR, os nanoadsorventes foram elaborados de forma que possuíssem as mesmas características de núcleo fortemente magnético protegido por uma casca, mas que adicionalmente possuíssem uma cobertura superficial, que permitissem a adsorção do corante em suas regiões tanto polares quanto apolares. O recobridor escolhido foi o surfactante CTAB, que é um surfactante catiônico, derivado de sal quaternário de amônio de longa cadeia carbônica. Ele propicia a adsorção do corante por meio de interações entre a região apolar do RBBR e a cadeia hidrofóbica do CTAB, além de possibilitar interações entre a região aniônica do corante e a cabeça catiônica do CTAB. Em vista disso, o adsorvente proposto para remoção do corante RBBR possui a composição $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{CTAB}$. Ele foi sintetizado em duas amostras de tamanhos diferentes.

As amostras de nanoadsorventes foram caracterizadas estruturalmente, morfologicamente e magneticamente e submetidos a testes de adsorção para investigar sua eficiência e a influência de diversos fatores na adsorção de As(V) e RBBR. Os testes e as caracterizações realizados no Brasil para remoção de corante não foram os mesmos realizados no Canadá para remoção de As(V), devido às diferenças de disponibilidade de equipamento e de tempo. De forma geral, os testes realizados avaliaram a influência do pH, tempo de contato, temperatura, força iônica, concentração inicial do poluente, presença de íons competidores e matéria orgânica, taxa de agitação e reusabilidade das amostras de nanoadsorventes sintetizados.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Elaborar, caracterizar e avaliar a aplicação de amostras de nanoadsorventes magnéticos baseados em nanopartículas *core@shell* na remoção de As(V) e do corante têxtil RBBR de meios aquosos.

2.2 ESPECÍFICOS

- Sintetizar, pelo método de coprecipitação, amostras de nanoadsorventes magnéticos baseados em nanopartículas de ferrita *core@shell*, sendo um do tipo $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, e outro do tipo $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{CTAB}$.

- Caracterizar as amostras de nanoadsorventes sintetizados em termos de composição (EDS, dosagem química), estrutura (DRX), tamanho (DRX e MET), morfologia (MET), carga elétrica (potencial zeta) e áreas superficiais (BET) e propriedades magnéticas (medidas de magnetização).

- Investigar a influência de diversas variáveis no processo de adsorção, tais como: pH, concentração inicial de poluente, taxa de agitação da solução em contato com as amostras de nanoadsorventes, força iônica do meio e presença de íons competidores e ácido húmico;

- Investigar a cinética de adsorção dos poluentes, por meio da aplicação de modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula;

- Investigar a termodinâmica de adsorção dos poluentes, por meio da determinação da variação de entalpia, entropia e energia livre nas condições padrão.

- Avaliar a influência do tamanho cristalino as amostras de nanoadsorventes na capacidade de adsorção dos poluentes;

- Testar a reusabilidade das amostras de nanoadsorventes.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 LEGISLAÇÃO BRASILEIRA

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é o órgão responsável por determinar a concentração limite de poluentes em efluentes industriais.

Considerando que a saúde e o bem-estar humano, bem como o equilíbrio ecológico aquático, não devem ser afetados pela deterioração da qualidade das águas [73], a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005 dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes [73]. Nela, os padrões de lançamento de efluentes estabelecidos definem que corantes provenientes de fontes antrópicas sejam virtualmente ausentes nos seguintes corpos receptores: águas doces de classe 1, águas salinas de classe 1, 2 e 3, e águas salobras de classe 1, 2 e 3. Nas águas doces de classes 2 e 3 não será permitida a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais. Para o arsênio total em efluente, delimitou-se a concentração de 0,5 mg/L. Em 2011, essa Resolução foi alterada e complementada pela Resolução 410/2009 e pela 430/2011. Nessas novas resoluções, vigentes atualmente, as condições dos poluentes referidos não foram alteradas.

Em nível mundial, a *World Health Organization* [16] e o *Global Effluent Guidelines* [17] estabelecem a concentração máxima de arsênio em efluentes industriais de 0,010 mg/L.

É necessário então que as indústrias que utilizem em seus processos essas substâncias nocivas ao ambiente e ao ser humano façam o tratamento de seus efluentes, de forma a enquadrá-los nas legislações, antes de liberá-lo para o ambiente.

3.2 TRATAMENTOS ATUAIS

As remoções de metais tóxicos e de cor de soluções se enquadram em tratamentos avançados, por serem constituintes refratários aos processos convencionais de tratamento, conferindo à água características de cor e atividade tóxica [73]. É especialmente difícil remover a cor de efluentes contendo corantes solúveis em água, pois eles possuem estruturas complexas e são formulados para serem estáveis, exibindo assim uma baixa biodegradabilidade [21,74]. O arsênio inorgânico é tóxico e danoso aos seres vivos no ambiente [13]. Na busca em remover a cor de soluções aquosas provenientes de efluentes têxteis, e de remover arsênio de soluções aquosas, diversas técnicas e processos, utilizando energia, materiais sintéticos e naturais, vêm sendo desenvolvidas. A seguir serão descritos tratamentos atuais e em desenvolvimento para degradação desses poluentes. Também serão descritos em seguida métodos de remoção de corantes e de arsênio de soluções aquosas.

3.2.1 DEGRADAÇÃO

Uma das formas de se alcançar a remoção da cor de uma solução aquosa é através da degradação do corante. Os métodos de degradação do corante geram moléculas intermediárias de reação que permanecem no efluente, e podem apresentar toxicidade superior ou inferior a do corante [28]. Por isso os testes com essas técnicas devem ser acompanhados por testes de toxicidade.

No caso de compostos com arsênio, a degradação via processos de oxidação avançados não são recomendados pois os compostos inorgânicos de arsênio são 100 vezes mais tóxicos do que as formas parcialmente metiladas [75]. Na natureza, os compostos inorgânicos podem diminuir sua toxicidade ao serem metilados.

A seguir serão descritas tecnologias atuais para degradação de corantes.

3.2.1.a Biodegradação

Os métodos biológicos para o tratamento de efluentes são muito explorados [20]. A biodegradação consiste na utilização de microrganismos versáteis, como fungos e bactérias, capazes de degradar de maneira eficiente um grande número de poluentes. Bactérias possuem ciclo de vida mais curto e são mais fáceis de cultivar do que fungos, além de serem mais propensas a modificações genéticas [4]. A digestão anaeróbica tem o potencial de quebrar compostos orgânicos complexos. A principal vantagem da técnica é seu baixo custo operacional.

Os tratamentos biológicos convencionais de efluente são insatisfatórios na biodegradação de corantes, devido a sua estabilidade e complexidade molecular [28,76]. Por isso são investigadas outras alternativas para tratamento desse tipo de efluente, entre elas a capacidade de biodegradação de organismos como culturas de *Pseudomonas putida* e *Serratia proteamaculans* [20]. Culturas de bactérias halofílicas e halotolerantes também são investigadas como potencial alternativa para biodegradação de corantes, pois suportam grande faixa de temperatura e pH, e grandes concentrações de NaCl [4].

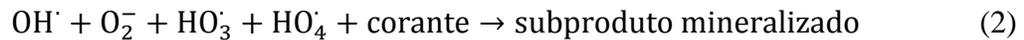
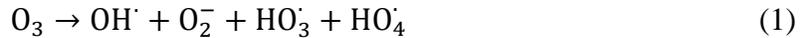
A grande desvantagem da biodegradação é sua duração, ou mesmo ausência de degradação por dias, além da dificuldade prática em permanecer em processo contínuo [20].

3.2.1.b Processos de oxidação avançados (POA's)

Os POA's têm recebido considerável atenção como sendo uma alternativa para redução de subprodutos e cor de efluentes contendo corantes [28,77]. Os principais agentes oxidantes são o ozônio (O_3), permanganato (MnO_4^-) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) [21]. Eles geram o radical hidroxila $OH\cdot$, que é altamente reativo e possui grande potencial de oxidação. Uma cascata de reações de oxidação é iniciada, que podem converter a matéria orgânica em água, dióxido de carbono e compostos inorgânicos. Ele ataca as duplas ligações dos corantes, quebrando-as, e gradualmente descolore o líquido.

3.2.1.c Ozonização

A ozonização é um dos principais processos de oxidação avançados. Ela ocorre conforme a Equação 1, em que o ozônio promove a geração do radical hidroxila. A ozonização sozinha é suficiente para eliminar totalmente a cor e reduzir a turbidez apenas de efluentes com resíduos de corantes de baixa resistência à degradação [28]. É um processo caro [76], demorado e funciona melhor em altos valores de pH [21].

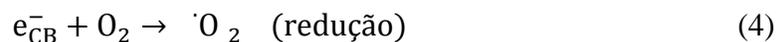


3.2.1.d Fotocatálise heterogênea

A degradação de compostos orgânicos através de fotocatalise heterogênea têm sido bastante estudada, pela sua facilidade em degradar poluentes e seu baixo consumo energético. Permite uma rápida mineralização de inúmeras espécies químicas.

Quando materiais fotocatalíticos são expostos à radiação, elétrons da banda de valência (VB) são excitados para a banda de condução (CB), deixando um buraco na banda de valência. Os buracos são espécies oxidativas que capturam elétrons diretamente ou indiretamente de compostos orgânicos e os degradam [27].

O principal fotocatalisador estudado é o TiO_2 , por ser fortemente reativo, de baixo custo, ser estável e não tóxico [25,27]:



As limitações dessa tecnologia são: a dificuldade na penetração da radiação no efluente contaminado, dificuldade de implementação em larga escala e necessidade de fontes artificiais de radiação, visto que grande parte dos fotocatalisadores possuem *gap* entre as bandas de valência e de condução com energias na faixa do ultravioleta.

3.2.2 REMOÇÃO

Ao contrário da degradação, a remoção remove o poluente do meio aquoso ao invés de degradá-lo. Nesta sessão serão descritas técnicas atuais de tratamento de efluentes para remover o poluente, separando-o efetivamente do efluente.

A remoção do corante possui vantagens em relação a degradação por não produzir moléculas intermediárias da degradação que podem ser tóxicas. As técnicas de remoção são também as mais recomendadas para tratamento de As(V) [29,31].

3.2.2.a Coagulação e floculação

A coagulação é o processo de aproximação espacial entre as partículas coloidais, por meio da adição de um coagulante [22], e a floculação é o processo de aglutinação dos conjuntos formados. É uma das técnicas mais comuns presentes no tratamento de efluentes contendo corante [74] devido ao seu baixo custo. A coagulação das partículas coloidais é explicada pela teoria de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (teoria de DLVO), em que coagulante é aplicado para aumentar a força iônica, desestabilizando o colóide [24], possibilitando a formação de aglomerados propiciados pelas forças de Van der Waals [21,74]. Os coagulantes mais amplamente utilizados são o cloreto de polialumínio (PACl), o cloreto férrico de polialumínio (PAFCl), o sulfato poliférrico (PFS) e o cloreto poliférrico (PFCl) [21–23]. Atualmente tem-se investigado o uso de polímeros híbridos por apontarem ter maior eficiência do que os coagulantes tradicionais [18]. Outra alternativa é o uso de hidróxido de magnésio, por poder ser separado da lama e reutilizado [22].

A função do floculante é fazer pontes entre os flocos para formar grúmulos maiores, para que assim haja a decantação dos mesmos [24]. O fator chave na eficiência da técnica de coagulação e floculação é a escolha do floculante. O floculante é um polímero de cadeia longa, que interage em várias regiões com os flocos. O mais utilizado é a poliácridamida. Para remoção de corantes aniônicos, é utilizada a poliácridamida catiônica. Mas a força eletrostática de interação é relativamente fraca e não há remoção eficiente. Outra desvantagem é a toxicidade causada pelos monômeros residuais desse floculante, que geram uma poluição secundária [74].

Entre os floculantes desenvolvidos recentemente para superar esses problemas, pode-se citar materiais compósitos [24] e cloreto de polidimetildialilamônio (PDMDAAC) [74], que, além de possuir grupos catiônicos mais fortes, tem se mostrado não tóxico, podendo ser utilizado inclusive em água potável. Polieletrólitos também são uma alternativa por formarem floculações maciças que permitem aumentar as taxas de remoção e diminuir o volume de lodo [23]. Este processo, apesar de economicamente mais barato, possui lento tempo de floculação, de 48h [74]. Outra desvantagem é a grande geração de lama. Isso pode ser evitado com a diminuição de aditivos químicos presentes no efluente além dos corantes [21]. A presença de aditivos é ausente na técnica de eletrocoagulação [19].

3.2.2.b Eletrocoagulação

Outro tratamento bastante utilizado é o eletroquímico [76], especialmente para remoção de As, por sua relação custo-benefício, por ser um processo rápido, sem poluição adicional, eficiente, de fácil operação e compacto [19,25,76,78]. No processo de eletrocoagulação, a aplicação de uma corrente direta provoca a dissolução de alumínio ou ferro do ânodo de sacrifício, que gera os coagulantes. Simultaneamente, o cátodo libera íons hidroxilas e gás hidrogênio pela redução das moléculas de água. O gás hidrogênio terá o papel de flotar os aglomerados, dependendo de seu peso molecular [19]. Reações eletroquímicas levam à produção de várias espécies de hidróxidos e polihidróxidos de ferro ou alumínio (dependendo do eletrodo), que irão interagir com o poluente e formar flocos. Esse é o principal mecanismo de remoção de As por eletrocoagulação com eletrodo de Fe, em que os íons As(III) são oxidados para As(V), e em seguida são complexados com os hidróxidos metálicos poliméricos [30].

Esse processo é dependente do pH, natureza, concentração e área exposta do eletrólito, número e configuração espacial dos eletrodos e temperatura, entre outros [19].

3.2.2.c Precipitação química

Sulfetos, hidróxidos e carbonatos reagem com substâncias orgânicas e inorgânicas, formando precipitados insolúveis. Apesar de não produzir tóxicos, é um processo caro e com alta geração de lama [25]. É um método comumente utilizado para tratamento de efluente contendo arsênio [8,13].

3.2.2.d Membranas de filtração

As membranas de filtração (que incluem ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa), são outro processo de remoção de corante e arsênio em que a membrana atua como uma barreira seletiva do poluente de interesse, onde o alvo pode ser recuperado [21]. A osmose reversa também é utilizada para remoção de arsênio, porém tem um alto consumo de energia [8]. Suas principais limitações são: elevado custo, possibilidade de entupimento da membrana e necessidade de pré-tratamentos [21,76].

Recentes membranas têm sido desenvolvidas baseadas em poliuretano para separação e adsorção de diversos corantes [6] e arsênio [79].

3.2.2.e Adsorção

É uma das operações mais simples, versáteis e eficientes [8] utilizadas na indústria [3,27]. Os átomos na superfície de um material inorgânico possuem menor número de coordenação do que os átomos no interior do material. Essa quebra de simetria gera energia resultante no limite do material adsorvente, tornando propícia a adsorção. A adsorção de um poluente em solução aquosa é um processo no qual o soluto de uma solução - o adsorvato - irá interagir e se acumular na interface entre a fase fluida e a fase sólida (adsorvente) [34], de forma que ao se separar o adsorvente da fase fluida, o adsorvato seja removido junto, por estar adsorvido, no adsorvente.

O processo de adsorção oferece muitas vantagens em relação às outras técnicas, como por exemplo disponibilidade de material e rentabilidade, pois podem ser utilizados como adsorventes rejeitos industriais abundantes, como serragem; facilidade de operação e

eficiência energética, quando o adsorvato tem elevada capacidade de adsorção, como carvão ativado, quitosana, casca de frutos e sementes. Outras vantagens da adsorção são independência da gravidade, alta confiabilidade, flexibilidade de design, e maturidade tecnológica [6,33,34,80]. Por isso é um processo amplamente utilizado na remoção de poluentes.

As limitações dessa tecnologia são a eliminação segura de adsorventes utilizados, ou sua cara regeneração; custos e necessidade de manutenção excessivos (nos casos de coluna de adsorção) e o pré-tratamento do efluente para reduzir a quantidade de sólidos suspensos antes de ser alimentado na coluna de adsorção [21].

O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado para o tratamento de águas residuárias da indústria têxtil, devido a sua alta capacidade de adsorção. Materiais poliméricos como polieletrólitos são uma alternativa viável para substituir o carvão ativado como material adsorvente com a possibilidade de serem regenerados [23]. Para o arsênio, o mais utilizado é a alumina ativada [36]. Além desses adsorventes, nanotubos de carbono têm sido estudados recentemente por possuírem boa capacidade de adsorção de corantes, devido à sua estrutura nanométrica oca e em camadas que garante grande área superficial, mas seu alto custo e dificuldade de separação restringem seu uso em aplicações industriais. O problema da separatividade pode ser atenuado sintetizando-se compósitos de nanotubos de carbono com matrizes estáveis, tais como polímeros, carbono ou óxidos metálicos [81]. Outro material promissor é o biochar. É uma biomassa de origem vegetal que tem capacidade de troca iônica e sua área superficial amplificadas pois passou por um processo de pirólise [20]. Outra alternativa é o uso de poliuretano simples e modificado como adsorventes eficientes e econômicos para corantes [6].

Como potencial alternativa aos adsorventes tradicionais [3], os materiais magnéticos com a superfície modificada têm emergido. Eles possuem grande capacidade de remover diferentes poluentes, orgânicos e inorgânicos. São promissores principalmente pela facilidade na sua separação do meio líquido, através de um campo magnético externo. Outras vantagens são sua eficiência, preço e baixa geração de resíduos, além de proporcionar a possibilidade de recuperação do corante e do adsorvente. Trata-se de uma tecnologia moderna em foco pelos seus impactos positivos ambientais, econômicos e legais [33].

3.2.2.f Técnicas combinadas

Como as técnicas têm suas vantagens e desvantagens, elas podem ser combinadas para otimizar o tratamento do efluente [25]. A adsorção é frequentemente combinada com a técnica de filtração, como no caso deste trabalho. Serão citadas a seguir algumas técnicas combinadas e outras técnicas.

- O poliuretano, como já citado anteriormente, é um material de uso flexível. Uma das utilizações para tratamento de efluente, é seu uso como suporte para formação de biofilmes, pois proporciona ótimas condições de crescimento celular, ou para células mortas como absorvedoras. Pode ainda ser sintetizado contendo nanopartículas fotocatalíticas, combinando adsorção e oxidação fotocatalítica [6].

- Por ambos serem processos de superfície, materiais com grande área superficial têm sido desenvolvidos para combinar adsorção e fotocatalise, como por exemplo produtos nanoestruturados como trititanato de sódio hidratado com nanotubos de carbono [27].

- A ozonização sozinha não é capaz de remover a turbidez do efluente, mas pode ser aplicada como processo combinado eficientemente com a coagulação com sulfato de alumínio e polímeros [28].

- Processo de adsorção em que o adsorvente não é magnético são combinados com filtração [80].

A comparação entre as técnicas de remoção de cor de soluções aquosas é complexa, dadas as vantagens e desvantagens e condições de aplicabilidade de cada uma. Por exemplo, métodos como adsorção, oxidação e membranas de filtração podem ser mais caros do que o tratamento biológico, porém o tratamento biológico é menos eficiente para poluentes sintéticos. Os métodos de degradação do corante para descoloração podem alcançar a descoloração aparente do corante. Mas isso não significa que o corante esteja completamente degradado. Além disso, existe a possibilidade de moléculas não totalmente degradadas serem mais tóxicas do que o próprio corante que as gerou.

No caso do arsênio, as técnicas de precipitação química e eletrocoagulação são mais convencionais, porém a técnica de adsorção tem sido mais estudada por oferecer maiores vantagens [8,80].

Considerando as vantagens e desvantagens gerais de cada técnica, conclui-se que a adsorção é um meio flexível, adaptável e relativamente barato para a efetiva remoção de poluentes recalcitrantes de difícil degradação de efluentes. Mas é importante lembrar que a escolha da técnica mais adequada para cada caso dependerá de estudos de diversas variáveis, tais como a composição do efluente, seu volume e características físico-químicas, sua vazão, as características climáticas locais, as características finais do efluente desejadas – seja para a liberação para o ambiente ou seja para o reaproveitamento em outros processos industriais –, o relevo local, a disponibilidade de área para se fazer o tratamento, a eficiência do tratamento e a necessidade de manutenção do mesmo. O aspecto econômico conduzirá à escolha da técnica. Dependendo do caso, deve-se levar em consideração também o impacto social, necessitando-se de consulta a comunidades próximas, caso elas venham a ser impactadas de alguma forma, como por exemplo sendo expostas a maus odores. Além disso, a decisão por se fazer o tratamento de efluente deve estar sobre as leis de uso e ocupação do solo, no caso do Brasil. Ensaios laboratoriais de caracterização das técnicas são realizados previamente, em pequena escala, obtendo-se subsídio para avaliação das técnicas. Assim, considerando esses fatores, é escolhida a opção mais vantajosa para a indústria, para a sociedade e para o ambiente.

3.3 APRESENTAÇÃO DOS POLUENTES-ALVO

Optou-se por estudar neste trabalho a remoção de dois tipos diferentes de poluentes: um corante têxtil (RBBR) e um metal tóxico (As(V)). Os ensaios de remoção foram conduzidos separadamente, cada um com seu respectivo tipo de adsorvente. Todos os testes com As(V) foram realizados na *McGill University*, e os com RBBR foram realizados na Universidade de Brasília.

3.3.1 RBBR

O Azul Brillhante de Remazol R, ou Remazol Brilliant Blue R (RBBR), também conhecido como Reactive Blue 19, foi escolhido para representar os corantes têxteis. Ele é um dos corantes mais importantes e amplamente aplicados na indústria têxtil. É ainda utilizado como precursor na produção de outros corantes. É derivado do antraceno. Representa, enfim, uma importante classe de poluentes orgânicos e recalcitrantes [7].

É classificado como antraquinônico quanto ao grupo cromóforo (grupo de átomos que atribuem a cor ao material) (Figura 1), e quanto ao tipo de fixação é um corante reativo – possui um grupo eletrofílico que forma ligações covalentes com os diferentes materiais têxteis. Esse grupo é chamado também de auxocromo, que pode alterar a intensidade e a cor do material [82]. É solúvel em água, e em meio aquoso apresenta carga resultante negativa devido a grupos sulfonatos aniônicos (SO_3^-) com a dissociação do Na^+ . Na faixa de pH investigada, os grupos sulfonato do corante RBBR ($-\text{SO}_3^-$) exibem carga negativa mesmo em mais ácidas soluções, devido a seus valores baixos de pKa (2,0). O pico de absorção máxima desse corante em solução medido foi de 591 nm.

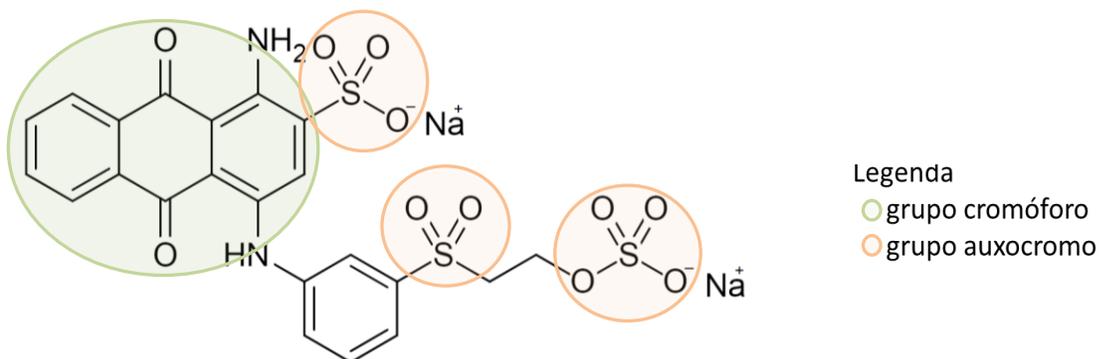


Figura 1: Estrutura do corante RBBR.

3.3.2 As(V)

Como dito anteriormente, o arsênio é uma das principais preocupações ambientais do mundo. Ele se torna disponível no organismo humano proveniente da cadeia alimentar, sendo o metal solubilizado assimilado pela vegetação ou bebido por animais, ou assimilado e ingerido pela biota aquática. A poluição por metais tóxicos tem origem natural, como resultado de processos geológicos, hidrológicos e processos biogeoquímicos de formação de solos e origem antropomórfica por rejeitos industriais, rejeitos de minas, inseticidas, desertificação e outros. É abundante na crosta e presente em ambientes aquáticos. O (As(V)) é uma das formas mais abundantemente encontradas de arsênio em minerais. Também é a forma mais termodinamicamente estável em solos e na água. Sua forma iônica é presente mesmo em meios com baixos valores de pH [9]. A forma trivalente, (As(III)), também é abundante e é mais tóxica do que o As(V). Por não possuir carga abaixo do pH 9,2, grande parte dos tratamentos para remediação de As(III) envolve um processo prévio de oxidação para transformá-lo em As(V). O As(V) possui $pK_a = 2,26$ (Figura 3), o que significa que acima desse pH ele aparecerá predominantemente como íon negativo. Assim, a maioria das tecnologias para efetiva remoção de arsênio são eficientemente aplicadas para o As(V) [31,32,52,83]. Por isso, neste trabalho, optou-se apenas por trabalhar com o As(V).

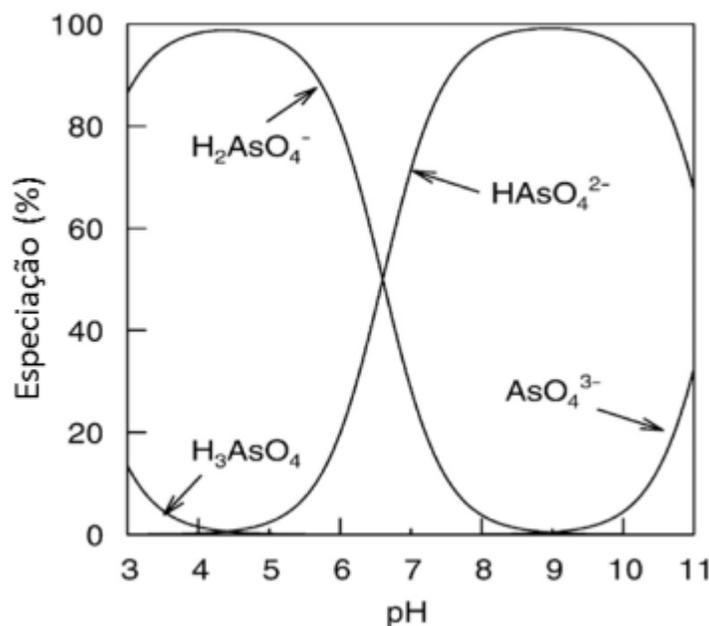


Figura 2: Diagrama de especiação do arsenato em função do pH. Adaptado de [9].

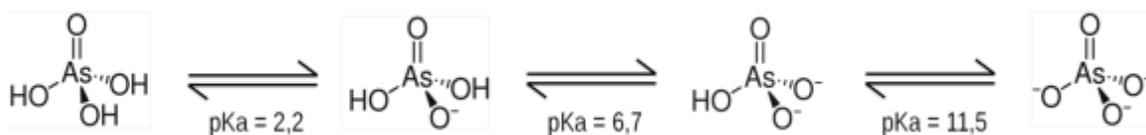


Figura 3: Representação dos diferentes estados de oxidação de arsenato com os pKas correspondentes.

3.4 NANOADSORVENTES MAGNÉTICOS

Nanoadsorventes magnéticos são adsorventes que possuem propriedades magnéticas que permitem que eles sejam separados de um meio aquoso por meio de um campo magnético externo.

Para este fim, são utilizados materiais que possuem em sua composição óxidos de ferro. Magnetita, Fe_3O_4 , é o mineral magnético de maior ocorrência natural no planeta. Junto a ela, Fe_2O_3 e outros materiais de óxidos de ferro são aplicados para diversos fins além do tratamento de efluentes, tais como em dispositivos de memória, fotocatalise, armazenamento de energia, aplicações biomédicas e biosensores, dadas suas características de estabilidade, biocompatibilidade e semicondutividade de alguns [42,43]. Especificamente como adsorventes magnéticos, além do tratamento de efluentes, esses materiais são usados para adsorver, marcando células alvo e permitindo sua captura, de forma altamente eficaz a partir de suspensões celulares que contêm mais células que não são marcadas e podem passar livremente pelo separador magnético [84]. A sua fácil separação química assistida por um campo magnético externo e sua alta capacidade adsortiva, fazem dos nanoadsorventes magnéticos únicos em comparação com outros nanomateriais, oferecendo grande potencial para o tratamento de efluentes em escala industrial, sendo também reutilizáveis, não tóxicos e econômicos [42].

Esses materiais podem ser aplicados como adsorventes de forma pura, como por exemplo nos trabalhos de Hu [85,86] em que foram testados diversos tipos de nanopartículas magnéticas (Fe_2O_3 , MnFe_2O_4 , MgFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , CuFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4) ou de Jiang [87] que usou Fe_2O_3 para remoção de Cr(VI) . Outros autores utilizaram Fe_3O_4 [53,88], MnFe_2O_4 [53,54], $\text{Mg}_{0,27}\text{Fe}_{2,50}\text{O}_4$ [89], CuFe_2O_4 [90] e CoFe_2O_4 [53] para remoção de arsênio. Fe_3O_4 também foi utilizado para remoção de RBBR [44].

CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 e MnFe_2O_4 foram utilizadas para remoção de selênio [91], e MnFe_2O_4 [92] para remoção de Pb(II) and Cu(II) de soluções aquosas. O método de síntese de óxidos de ferro mais empregado nas últimas décadas é o de coprecipitação, devido à sua efetividade, simplicidade, e por ser barato em síntese em larga escala. Ele se resume na mistura de soluções de Fe(III) e de um metal divalente em meio altamente básico, em temperatura elevada ou ambiente. É possível a obtenção de nanopartículas com diferentes tamanhos e formas variando-se a temperatura, a agitação, o tipo de base, a rapidez e a forma de inserção das soluções iônicas na base.

Essas nanopartículas magnéticas podem ser funcionalizadas, recobertas ou ganharem uma casca, para conservar seu núcleo magnético, ou aumentar seu poder adsorativo ou sua seletividade para um determinado adsorvato. Por exemplo, nanopartículas de magnetita recobertas por CTAB ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CTAB}$) foram usadas para remoção de As(V) [70], e Campos et al utilizaram uma casca de maghemita em ferritas de cobalto (Figura 4) [45] e de manganês [69] para remoção de Cr(VI) e de corante *direct yellow* 12 de soluções aquosas, respectivamente. No último caso, além da casca a nanopartículas foi recoberta com CTAB. CTAB é um surfactante que possui uma cabeça catiônica e cauda hidrofóbica, e foi utilizado para recobrir nanopartículas magnéticas em dupla camada, visando maximizar o desempenho do adsorvente, fornecendo sítios de adsorção hidrofóbicos e carga superficial positiva para remoção de *Direct Yellow* 12 [69], arsenato [70] e amaranato [71].

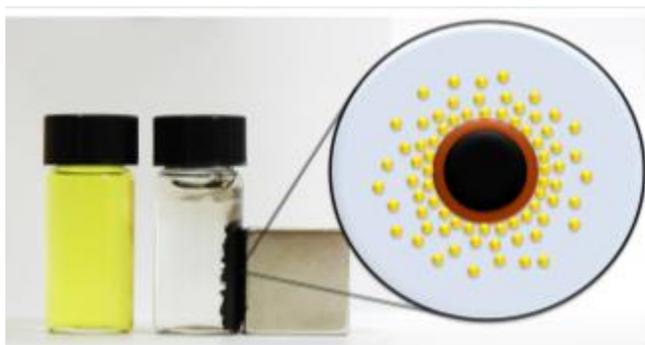


Figura 4: Nanoadsorventes $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ utilizados para remoção de Cr(V) [45].

A utilização de nanopartículas magnéticas combinadas a outros materiais não magnéticos adsorventes tem sido amplamente investigada. Os principais materiais

utilizados para formação desses compósitos são: zeólitas, sílicas, *metal-organic frameworks*, argilas, carvões ativados, quitosana (Figura 5), nanotubos e *nano-onions* de carbono, grafenos e óxidos de grafeno, devido a suas grandes áreas superficiais e vasta disponibilidade para tratamento de efluentes (no caso dos materiais naturais). A sua combinação com materiais magnéticos evitaria a atual e trabalhosa separação química desses adsorventes por centrifugação ou filtração, que possuem suas limitações de eficiência, custo, manutenção e geração de resíduos secundários. Para eficiência e obtenção de um efluente com alta pureza é necessária boa coesão do material compósito [42,93–96].

Para sintetizar nanoadsorventes compósitos magnéticos, são apontadas rotas de um ou dois passos. A síntese de um passo envolveria a produção dos óxidos de ferro instantaneamente na presença do compósito. Na síntese de dois passos, os óxidos de ferro seriam produzidos antes e em seguida misturados em solução com a matriz [42].

Alguns exemplos de materiais nanocompósitos magnéticos utilizados para remoção de RBBR são o nanocompósito Fe_2O_3 @carvão ativado [59] e material magnético macro-reticular híbrido sintético-natural com quitosana [60]. Outros trabalhos com nanoadsorventes constituídos de nanopartículas magnéticas modificadas para adsorção de RBBR são Fe_3O_4 nanopartículas modificadas por pirrol [61] e nanocompósito de óxido de magnetita/grafeno [62].

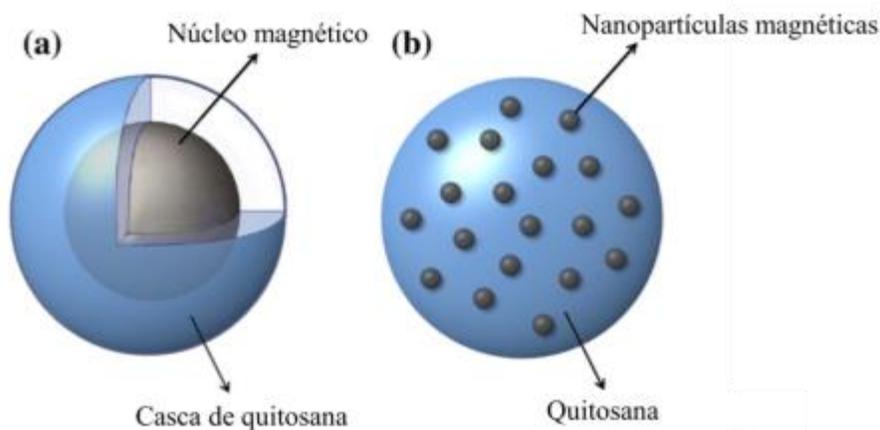


Figura 5: Exemplos de dois tipos de estruturas resultantes de síntese de nanomaterial compósito de nanopartículas magnéticas com quitosana. (a) núcleo magnético e casca de quitosana; (b) Quitosana decorada com nanopartículas magnéticas. Adaptado de [97].

Apesar dos nanocompósitos magnéticos possuírem grande capacidade adsortiva, é necessário que haja estudos a respeito da sua separabilidade por campo magnético externo,

pois ao se incluir grande carga de adsorvato chegando a mais de 1 grama por grama de adsorvente é possível que a separação química assistida magneticamente precise ser ajustada, especialmente se o composto for composto por mais material orgânico do que por nanopartículas magnéticas. Outra desvantagem é que alguns processos de funcionalização podem ser caros e ter procedimentos de preparação tediosos [97].

A aplicação de um nanoadsorvente pode ser influenciada por diversos fatores, como por exemplo o pH da solução, a quantidade inicial de poluente, a temperatura e o tempo de contato do adsorvente na solução contaminada. São necessários, portanto, diversos testes para alcançar-se condições de uso ótimas de cada parâmetro [98]. Em seguida ao processo de adsorção, os nanoadsorventes sofrem a separação magneticamente assistida da solução.

Os artigos sobre adsorventes magnéticos, em sua quase totalidade apresentam testes feitos em escala laboratorial, com a separação magnética sendo conduzida por ímãs permanentes de mão, assim como no presente trabalho. A literatura a respeito de testes em escala piloto, que seria o passo seguinte, e industrial da tecnologia de separação magnética para purificação de águas residuais municipais e industriais, ainda é escassa. Entre os testes em escala piloto reportados, os adsorventes são da ordem de 10 μm de diâmetro, e há uma perda de 1% durante o tratamento, o que é aceitável caso o adsorvente seja barato. Para adsorventes de menor tamanho, sua captura deve ser aprimorada e a rapidez do fluxo ser reduzida.

Outra possibilidade para melhorar a separação, é a extração das nanopartículas por solvente em vez da separação magnética clássica. Em vez de serem separadas por uma matriz sólida, elas seriam capturadas por gotículas imiscíveis de um segundo líquido, que se coagulariam em uma fase única, separada da solução aquosa. A alteração entre os estados monofásico e bifásico seria acionada com uma pequena variação de temperatura. Esse é um processo que pode ser feito com materiais não magnéticos, mas que é extremamente facilitado com nanopartículas magnéticas. Quanto aos reatores, os adsorventes magnéticos podem ser utilizados em reatores de batelada, continuamente misturados, tubulares abertos ou similares, tendo a separação sólido-líquido feita por campo magnético externo. Podem ainda ser mantidos continuamente em um estado

fluidizado, enquanto o leito adsorvente fluidizado é passado pela solução de alimentação [84].

Espera-se que para aplicações futuras, num mesmo efluente contendo diversos poluentes, possam ser inseridos diferentes nanoadsorventes que sejam seletivos para cada poluente, e por diferença em suas características eles possam ser separados quimicamente da solução de forma seletiva. Assim, cada poluente poderia ter uma destinação distinta.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta sessão, são apresentados os materiais e métodos utilizados para síntese e caracterização das amostras de nanoadsorventes e testes de adsorção realizados para remoção de RBBR e As(V), todos apresentados na figura 6. Os testes e caracterizações realizados foram diferentes entre as amostras #Rp e #Rg e a amostra #As, devido às diferenças na viabilidade de condições, no tempo e equipamentos disponíveis na UnB e na *McGill University*. As amostras de nanoadsorventes foram nomeadas como **#As (amostra para remoção de Arsênio)**, **#Rp (amostra para remoção de RBBR composta de nanopartículas de menor tamanho médio)** e **#Rg (amostra para remoção de RBBR composta de nanopartículas de maior tamanho médio)** (Figura 8(a)). Outros nomes encontrados no texto são **#pre-Rp** e **#pre-Rg**, que correspondem às amostras precursoras de #Rp e #Rg, respectivamente, antes de serem recobertas com CTAB, conforme Figura 8(b).

Remoção de RBBR

Síntese das amostras #Rp e #Rg

Caracterizações

- DRX (#pre-Rp e #pre-Rg)
- MET (#Rg e #Rp)
- Dosagem química (#pre-Rp e #pre-Rg)
- BET (#pre-Rp e #pre-Rg)
- Potencial Zeta (#Rp e #Rg)
- Magnetização (#pre-Rp, #pre-Rg, #Rp e #Rg)
- FTIR (#pre-Rp e #Rp)

Testes de adsorção (#Rp e #Rg)

- Isoterma
- Cinética
- Termodinâmica
- Taxa de agitação
- pH
- Influência de interferentes e força iônica
- Reusabilidade

Remoção de As(V)

Síntese da amostra #As

Caracterizações (#As)

- DRX
- MET
- EDS
- BET
- Potencial Zeta
- Magnetização
- FTIR

Testes de adsorção (#As)

- Isoterma
- Cinética
- pH
- Influência de interferentes e força iônica
- Reusabilidade

Figura 6: Caracterizações das amostras de nanoadsorventes e testes de adsorção realizados para cada poluente.

4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Síntese dos adsorventes

- Solução de hidróxido de sódio (NaOH) 2 mol/L
- Solução de cloreto de ferro (III) ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0,5 mol/L
- Solução de nitrato de cobalto (II) ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0,5 mol/L
- Solução de cloreto de cobalto (II) CoCl_2 0,5 mol/L
- Solução de ácido clorídrico (HCl) 2 mol/L
- Solução de ácido nítrico (HNO_3) 2 mol/L
- Solução de nitrato de ferro (III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) 0,5 mol/L
- Metilamina a 40% (CH_3NH_2)
- Acetona P.A (CH_3)₂CO
- Água deionizada Tipo 1 (obtida da purificadora Elga Modelo Option - 7BP)
- Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB)

FT-IR

- Brometo de Potássio (KBr)

Bateria de Testes de Adsorção em Batelada

- Solução de corante Remazol Brilliant Blue R (Sigma-Aldrich) 500 mg/L
- Solução de ácido nítrico (HNO_3)
- Solução padrão de hidróxido de sódio (NaOH)
- Água do Tipo 2 (obtida do Sistema de Osmose Reversa da marca Quimis)
- Água do Tipo 1
- Solução de As(V) ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (Sigma-Aldrich) 1000 mg/L

Influência de interferentes e força iônica

- Cloreto de Sódio (NaCl)
- Sulfato de Sódio anidro (Na_2SO_4)
- Água do Tipo 1
- Solução de ácido húmico 1 g/L
- Solução de fosfato dissódico 0,1 mol/L (Na_2HPO_4)

4.2 OBTENÇÃO DOS NANOADSORVENTES

Foram preparados dois tipos de nanoadsorventes diferentes: um para remoção de As(V) e outro para remoção de RBBR. Para esse segundo, foram preparadas amostras de nanoadsorventes de 2 tamanhos médios diferentes.

As amostras de nanoadsorventes para o As(V) foram obtidas com a síntese de nanopartículas de ferrita de cobalto, que sofreram tratamento superficial para formação de uma casca de maghemita. O mesmo procedimento foi seguido para a síntese das amostras de nanoadsorventes para remoção do RBBR, adicionando-se uma etapa final para o recobrimento das nanopartículas precursoras com CTAB.

4.2.1 SÍNTESE DAS AMOSTRAS #As, #pre-Rp e #pre-Rg

Os núcleos (*cores*) dos nanoadsorventes foram sintetizados empregando-se o método hidrotérmico baseado em reações de policondensação já bem descrito na literatura [99,100], que envolve a coprecipitação de íons metálicos em meio alcalino [101,102]. Algumas vantagens desse método são a baixa temperatura de síntese em relação a outros métodos, baixo custo de equipamento para produção e possibilidade de sintetizar grandes quantidades.

Neste método, a supersaturação das espécies iniciais leva a condensação química dos íons Co^{2+} e Fe^{3+} em meio alcalino, ou coprecipitação, formando pequenos sólidos estáveis. A Equação 6 apresenta o balanço global da coprecipitação:



Esse mecanismo é conhecido como nucleação. A esse "núcleo" ou germe cristalino formado, os íons da solução são associados, aumentando o tamanho do germe. Esse fenômeno é conhecido como crescimento cristalino [103]. Tanto a nucleação quanto o crescimento cristalino são fenômenos que acontecem simultaneamente, e um ou outro pode ser favorecido dependendo de fatores como a taxa de agitação e a natureza da base utilizada. Quanto maior a força da base, maior será sua capacidade de desprotonar os aquocátions metálicos da solução para que possam ligar-se, promovendo-se reações de polimerização inorgânica, e o crescimento cristalino será favorecido. Logo, mantendo-se

constantes os demais parâmetros, quanto maior for a força da base, maiores serão as partículas formadas [104]. No presente trabalho, foram usados dois tipos de bases para obtenção de nanopartículas de diferentes tamanhos médios descritos a seguir.

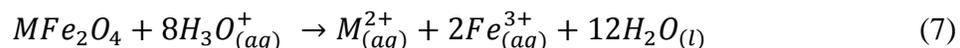
Para preparar as amostras #As e #Rg, aqueceu-se uma solução de 2 L de NaOH a 2 mol/L até a fervura no agitador magnético. Em seguida, adicionou-se rapidamente uma mistura das seguintes soluções: FeCl₃ e CoCl₂ (Co(NO₃)₂ para #Rg), ambas a 0,5 mol/L em uma proporção de 2:1. O sistema permaneceu em agitação (velocidade nº 9~10 do *dial*) e fervura durante 30 minutos (Figura 8(b)).

Para a síntese da amostra #pre-Rp, de menor tamanho médio, o procedimento foi o mesmo, com a diferença que a base utilizada foi a metilamina (CH₃NH₂) [105–107], e por ser mais volátil, ferveu-se a mistura das soluções de FeCl₃ e Co(NO₃)₂ primeiramente, para então se adicionar a base (Figura 8(b)).

Em seguida, em todos os casos, os sistemas permaneceram em repouso até atingirem temperatura ambiente. Posteriormente o sobrenadante foi retirado, foram feitas duas lavagens, e adicionada uma solução de HNO₃ a 2 mol/L até cobrir as partículas, permanecendo assim por cerca de 12 h (Figura 8(b)). Finalmente, mais uma lavagem foi feita. A adição de um ácido neste estágio teve a função de degradar as partículas menores e outros óxidos e materiais secundários, além de reduzir o pH e permitir a troca de íons, para que pudessem ser feitos tratamentos superficiais nas nanopartículas.

O tratamento superficial, que gerou a substituição de átomos de Co por Fe, para produzir a camada externa de maghemita, resumiu-se na adição de solução 0,5 mol/L de Fe(NO₃)₃ [105–107]. O sistema foi deixado em fervura por 15 minutos, e em seguida foram feitas sucessivas lavagens com água destilada e acetona. As nanopartículas formadas podem ter sua composição descrita usando o modelo *core@shell* como CoFe₂O₄@γ-Fe₂O₃ [108] (Figura 8(b)). Após esse processo, o precipitado foi seco e macerado com auxílio do almofariz e pistilo.

Essa casca de maghemita é estável em baixos valores de pH, o que propicia um aumento nas possibilidades de condições de aplicação do nanoadsorvente. Se não fosse esse tratamento superficial, as partículas se degradariam naturalmente em meio ácido, como na Equação a seguir.



Alguns autores escolheram, no estágio do precipitado de ferritas, liofilizá-las e, dependendo do íon bivalente escolhido, calciná-las, para então utilizá-las como adsorventes [85]. Esses são processos caros e possuem a desvantagem de não terem a casca como o dos nanoadsorventes propostos neste trabalho.

4.2.2 RECOBRIMENTO DAS NANOPARTÍCULAS #pre-Rp e #pre-Rg COM CTAB PARA OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS #Rp e #Rg

O surfactante é um composto formado por duas regiões com características diferentes. Uma é a parte polar, que tem afinidade com a água, por isso é chamada de hidrofílica, e cadeia apolar, também chamada de parte hidrofóbica. Os surfactantes se organizam de maneira a formar estruturas. Surfactantes, tais como o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), são recobertos utilizados em nanoadsorventes por sua estrutura química permitir a formação de uma dupla camada de surfactação sobre a nanopartícula, propiciando uma carga superficial constante para o nanoadsorvente em uma ampla faixa de valores de pH. Além disso, com ele a adsorção pode ocorrer tanto em setores hidrofílicos quanto hidrofóbicos do poluente (Figura 7). Sua solubilidade é de 36.4 g/L a 20° C.

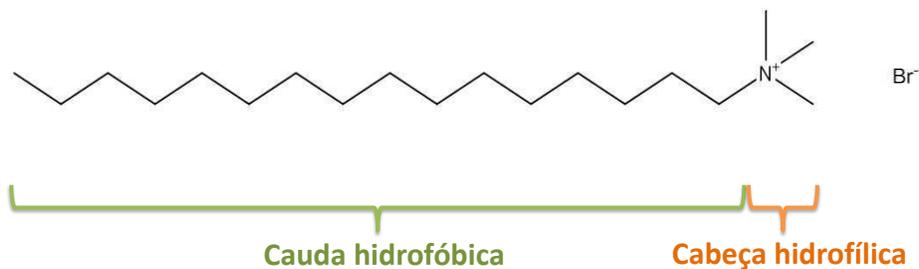


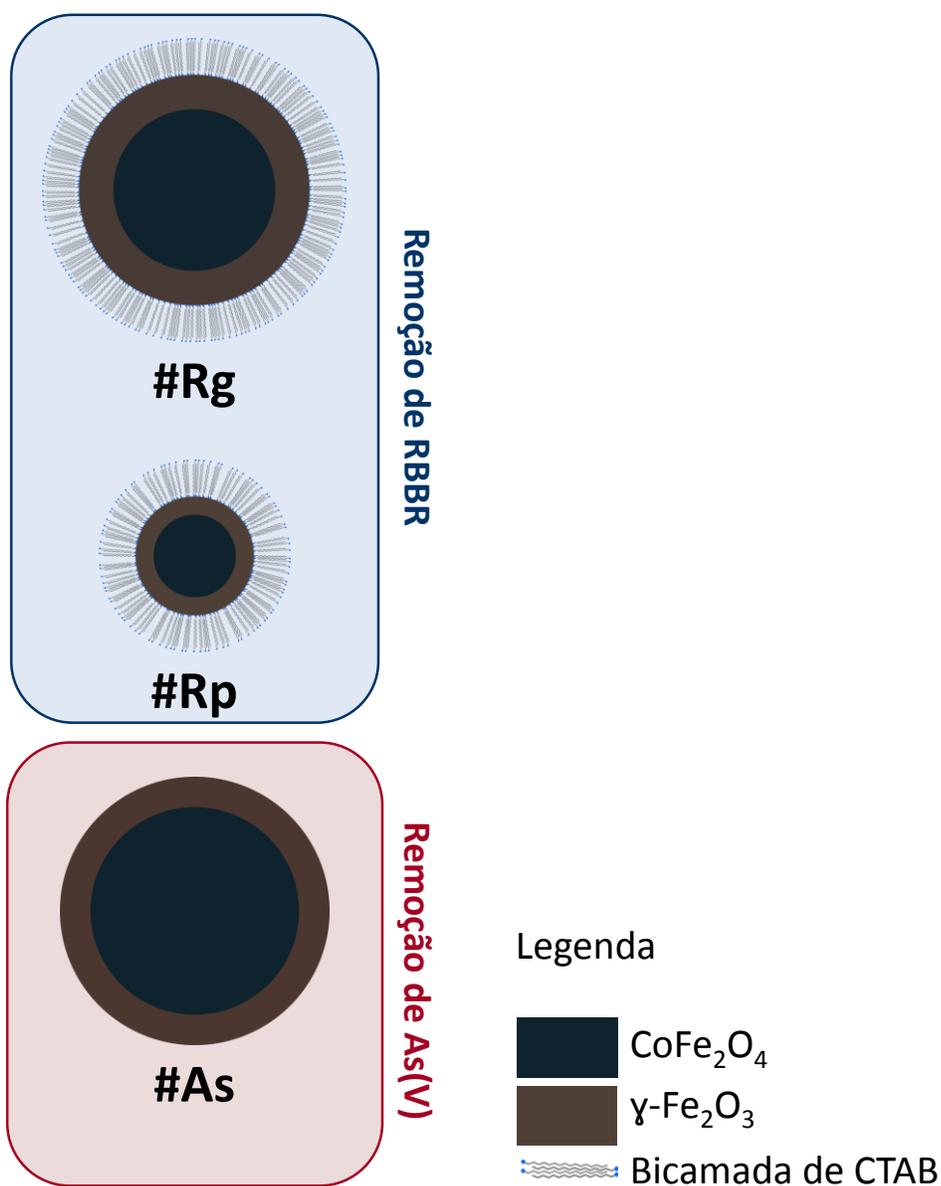
Figura 7: Estrutura do CTAB com destaque para parte hidrofóbica e parte hidrofílica.

A síntese dos nanoadsorventes para remoção de RBBR (#Rg e #Rp) foi feita a partir do recobrimento superficial das nanopartículas #pre-Rg e #pre-Rp com CTAB (Figura 8(b)). A recobertura foi feita a temperatura ambiente seguindo-se os seguintes procedimentos: as nanopartículas previamente preparadas foram adicionadas juntamente com o CTAB numa proporção de 2:1 a 100 mL de solução de NaOH a pH = 10 [109]. O sistema foi mantido sob sonicação por 10 minutos, utilizando-se como sonicador o

dispersor (Gehaka, modelo DU-15), e em seguida foi levado ao agitador orbital por 30 minutos a 400 RPM. Foram feitas então ligeiras lavagens e ao final as nanopartículas foram secas. É importante destacar que a quantidade de CTAB adicionada no procedimento de recobrimento corresponde a quase duas vezes a sua concentração micelar crítica, de 0,0009 mol/L em água, para se obter bicamadas de surfactante, conhecidas como admicelas [109,110].

Amostras finais de nanoadsorvente

(a)



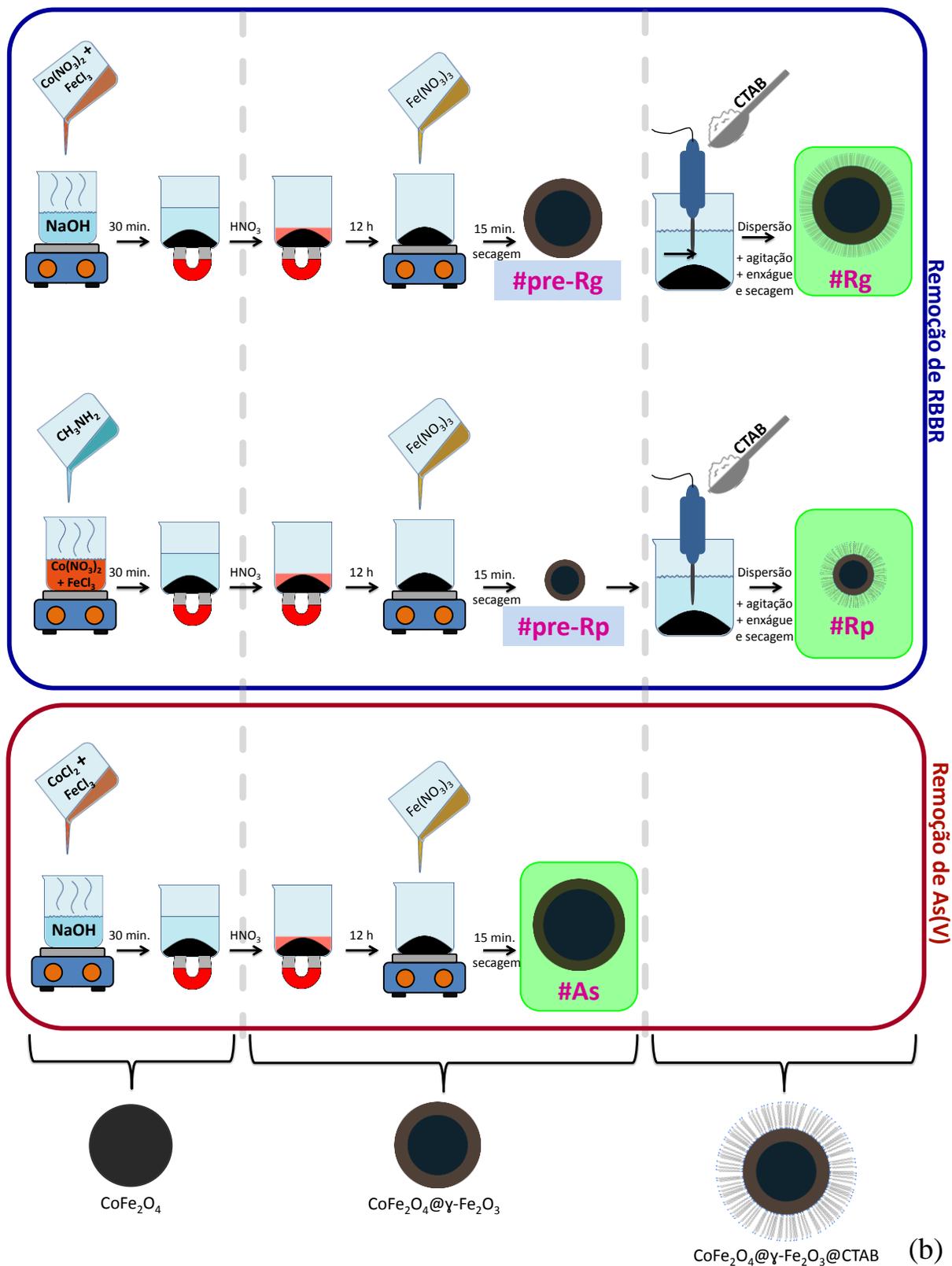


Figura 8: (a) Representação das amostras preparadas e (b) esquema de síntese das amostras com seus respectivos nomes e poluentes alvo.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOADSORVENTES

As amostras não tiveram as mesmas caracterizações, pois algumas foram feitas no Canadá e outras no Brasil, de acordo com a disponibilidade de equipamento de cada lugar e do limite de tempo disponível para realização dos experimentos. A amostra #As foi caracterizada por Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia de raios X por Dispersão em Energia (EDS) e área de superfície específica do nanoadsorvente pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET) nos laboratórios do departamento de química da Faculté des Sciences da Université du Québec à Montréal. As análises de potencial zeta, medidas de magnetização e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) foram feitas nos Laboratório de Nanociência Ambiental e Aplicada (LNAA) na Faculdade UnB Planaltina (FUP), Laboratório de Fluidos Complexos (LFC) no Instituto de Física (IF), e na Central Analítica do Instituto de Química (IQ), respectivamente, na Universidade de Brasília (UnB).

A amostra #Rp foi caracterizada por FT-IR no LNAA na FUP para confirmação de seu recobrimento. Caracterizações das nanopartículas #pre-Rp e #pre-Rg foram: DRX pelo LNAA, medidas de magnetização pelo LFC, área de superfície específica do nanoadsorvente pelo método BET no IQ e dosagem química das amostras, no LFC.

4.3.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, MORFOLÓGICA E COMPOSICIONAL

Os nanoadsorventes foram caracterizados estruturalmente utilizando a técnica de Difração de Raios X (DRX). A Equação de Scherrer (08) foi empregada para determinar o diâmetro médio das partículas [111]. Para as caracterizações das amostras, utilizou-se o difratômetro D8 Advance-Bruker, operado a 40kV/30mA com radiação Cu-K α ($\lambda = 0,1541$ nm) e monocromador de Ge 111. A varredura foi realizada com taxa de 0,1 ° por minuto, no intervalo de $10^\circ < 2\theta < 100^\circ$ e com passo de $0,05^\circ$ para as amostras #pre-Rp e #pre-Rg. Para a amostra #As, a varredura foi realizada com taxa de 0,1 ° por minuto, no intervalo de $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$ e com passo de $0,05^\circ$.

As amostras #Rp, #Rg e #As tiveram sua morfologia e dispersão de tamanho caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). As microscopias foram feitas utilizando-se um FEI Tecnai G2 F20 S/TEM equipado com Gatan Ultrascan 4000 4k × 4k CCD Camera System (Modelo 895). Medidas de Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) foram realizadas com o *Octane Silicon Drift Detector* (EDAX, modelo T Ultra W/Apollo XL T2) para a #As.

A dosagem química das amostras #pre-Rp e #pre-Rg foi feita a partir da dosagem de Co^{2+} e Fe^{3+} por Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS), por meio do equipamento espectrômetro modelo *Thermo Scientific S Series* com chama de ar/acetileno e fluxo mantido em 1 L/min. Comprimentos de ondas característicos e altura do queimador foram selecionados para a determinação das concentrações de ferro (372 nm e 6,2 mm) e cobalto (240,7 nm e 7,8 mm). As amostras foram abertas com ácido clorídrico concentrado. O sistema foi fervido, resfriado, e transferido para um balão volumétrico de 100 mL, que teve seu volume completado com solução HNO_3 a 2%. Em seguida as amostras foram diluídas em triplicata numa razão total de 1:100.000 para então serem analisadas.

4.3.2 ÁREA SUPERFICIAL

O método Brunauer-Emmett-Teller (BET) de determinação de área superficial foi utilizado para determinação da área superficial das amostras. Foi utilizado o *Surface Area Analyzer* (Quantachrome, modelo Autosorb-1), com isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K.

4.3.3 POTENCIAL ZETA

O tipo de carga superficial (positiva ou negativa) em função do pH foi avaliado por meio de medidas de espalhamento de luz eletroforético. Para a análise, 10 mg/L de nanopartículas foram dispersas em solução de NaCl 0,01 mol/L e sonicadas por 15 minutos. Os experimentos foram realizados em um ZetaSizer (Malvern, modelo NanoZS 90) e os resultados de mobilidades eletroforéticas foram convertidos em valores de potencial zeta usando a equação de Henry [112].

4.3.4 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

A magnetizações de saturação e susceptibilidade magnética são importantes propriedades consideradas em casos de separação química assistida magneticamente dos nanoadsorventes, pois elas governam a interação das partículas com o gradiente de campo. Elas são obtidas a partir de medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado ($M(H)$). A magnetização de saturação (M_S) é a máxima magnetização de um material ao se aplicar um campo magnético externo. A susceptibilidade magnética (χ) é a capacidade dos nanoadsorventes em se magnetizarem na presença de um campo magnético externo, e é diretamente proporcional à magnetização de saturação. χ pode ser obtida a partir de medidas de $M(H)$ em baixo campo até 250 Oe, intervalo em que a magnetização é linearmente dependente do campo magnético aplicado. A susceptibilidade magnética pode ser calculada a partir de dados obtidos do ajuste linear de $M(H)$ por meio da Equação

$$\chi = \frac{M}{H}, \quad (8)$$

onde M corresponde à magnetização e H é o módulo do campo magnético externo aplicado.

As nanopartículas #pre-Rg, #Rg, #pre-Rp e #Rp foram caracterizadas magneticamente por medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado ($M(H)$) em temperatura de 300K com um campo máximo aplicado de 50 kOe utilizando-se magnetômetros do tipo SQUID (*Superconductor Quantum Interference Device- Quantum Design*), do *Istituto di Struttura della Materia* localizado na Area della Ricerca di Roma 1 na Itália (para as amostras #pre-Rg e #pre-Rp) e o SQUID Cryogenic do Grupo de Fluidos Complexos (GFC) na Universidade de Brasília (para as amostras #Rp e #Rg). Já a amostra #As foi caracterizada magneticamente pelo magnetômetro Cryogenic S700X-R SQUID. *Loops* de histerese magnética foram registrados em 5 K e 300 K, com um campo máximo de 70 kOe, enquanto que as medidas de baixo campo foram feitas a 300 K para obtenção de χ .

4.3.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

As análises por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foram realizadas com diferentes objetivos para os casos de remoção de RBBR e As(V).

RBBR. A análise foi feita com o objetivo de verificar o recobrimento da amostra #pre-Rp com CTAB (tornando-se #Rp) utilizando o espectrômetro FT-IR (PerkinElmer, modelo Frontier), com espectro de 4000 a 400 cm^{-1} (modo de transmitância), com 8 varreduras à resolução de 4 cm^{-1} .

As(V). O objetivo foi a verificação da adsorção de As(V) na amostra #As. Foi utilizado o espectrofotômetro (Varian, modelo 640-IR), com espectro de 1000 a 500 cm^{-1} (modo de transmitância), com 8 varreduras à resolução de 4 cm^{-1} .

4.4 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO E FATORES QUE A INFLUENCIAM

4.4.1 TESTES DE ADSORÇÃO EM BATELADA

Alguns dos fatores que influenciam o desempenho de um adsorvente são a quantidade de sítios de adsorção disponíveis, a temperatura, o valor do pH, a presença de íons competidores e o tempo de contato [21,27,34]. Foram realizados diversos testes para avaliar o desempenho das amostras #Rp e #Rg na remoção de RBBR e da amostra #As na remoção de As(V). Um esquema geral é apresentado na Figura 9.

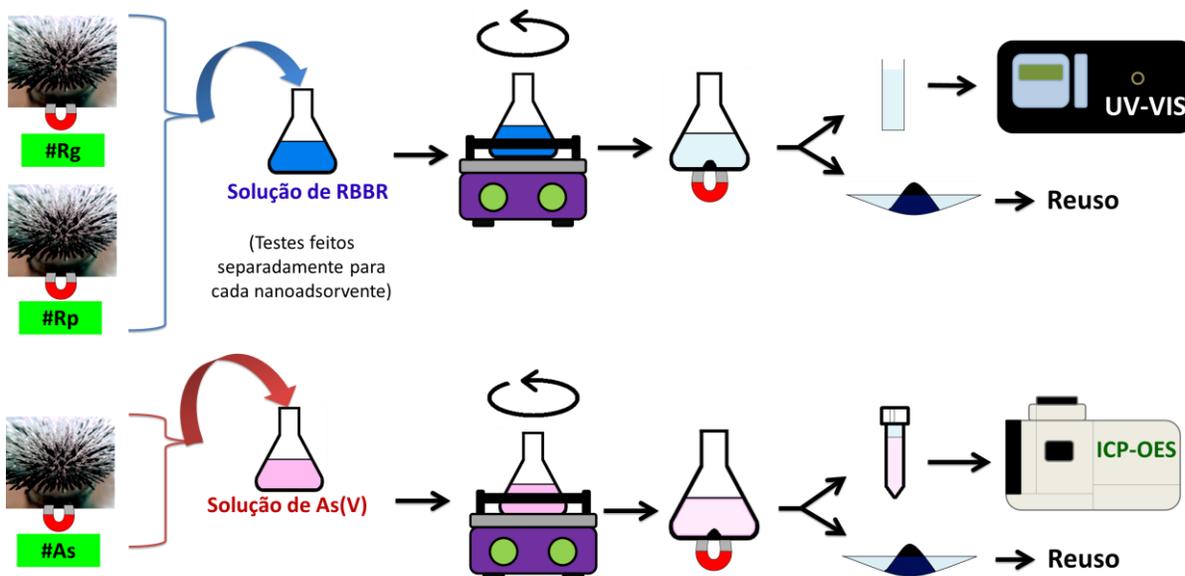


Figura 9: Esquema geral das etapas dos testes de adsorção realizados para remoção de RBBR e As(V). As amostras em pó são adicionadas à soluções com condições pré-estabelecidas. O sistema é mantido em agitação e em seguida é feita a separação magnética. O sobrenadante é coletado para dosagem e as amostras de nanoadsorventes utilizadas são conduzidas para testes de reuso.

4.4.1.a Soluções e concentração de nanoadsorvente para remoção de RBBR

Foi inicialmente preparada solução mãe de 500 mg/L de RBBR. Em seguida, foram preparadas soluções aquosas em 4 diferentes valores de pH: 3, 5, 8 e 10, a partir das quais o corante foi diluído em concentrações determinadas para cada teste. Todos os testes foram realizados a uma concentração de 1 grama de nanoadsorvente por litro de solução aquosa com corante, exceto o estudo termodinâmico em que foi utilizado 0,67 g de nanopartículas por litro de solução.

4.4.1.b Soluções e concentração de nanoadsorvente para remoção de As(V)

Foi preparada uma solução mãe de 1000 mg/L a partir da qual foram preparadas as soluções com concentrações específicas para cada teste. Todos os testes foram realizados a uma concentração de 0,67 grama de nanoadsorvente por litro de solução de As(V) aquosa e 1 mmol/L de NaCl como eletrólito de fundo.

4.4.1.c Agitação

O conjunto solução + adsorvente em ambos os casos foi colocado em frascos de vidro ou poliestireno e agitado em:

- uma Mesa Agitadora Orbital (Gehaka, modelo AO-370) para os testes de remoção de **RBBR** em temperatura ambiente. A taxa de agitação foi de 400 RPM para todos os testes, exceto o teste de variação dessa taxa;
- Incubadora Shaker (Nova, modelo Banc 220V) para os testes de remoção de **RBBR** com variação de temperatura (25 – 55° C). A taxa de agitação foi de 240 RPM, a máxima do equipamento;
- e mesas agitadoras orbitais (New Brunswick Scientific, modelo Edison, N.J.), (Infors HT, modelo Labotron) e (Infors HT, modelo Multitron Standard) para os testes de remoção de **As(V)**, sempre a 350 RPM e temperatura ambiente (23±2 °C) (máxima permitida em um dos agitadores).

4.4.1.d Coleta

Após o tempo e a taxa de agitação determinados para cada teste, cada frasco foi deixado em repouso por cerca de 10 minutos sobre um ímã permanente (Nd-Fe-B) para fazer a separação química dos nanoadsorventes da solução aquosa (Figura 10(a)). Após o repouso, uma alíquota do sobrenadante foi retirada para ser feita a dosagem do corante e do As(V) (Figura 10(b)).

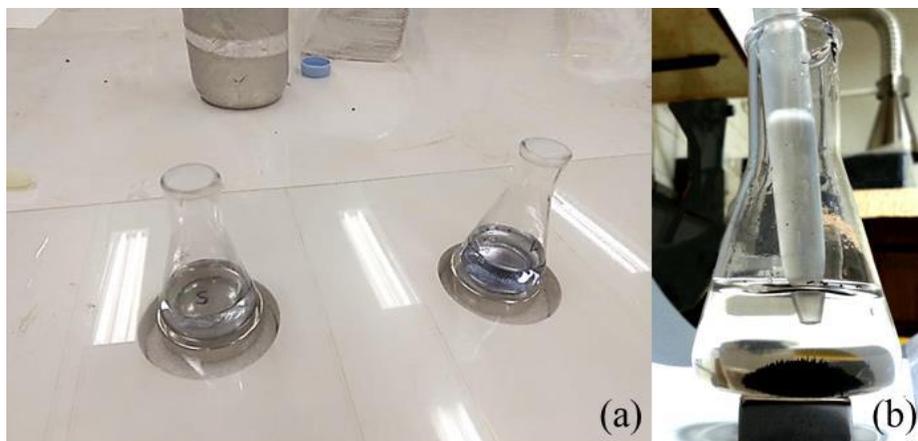


Figura 10: (a) Etapa dos testes de adsorção em que é feita a separação química magneticamente assistida, com os recipientes sobre o ímã. (b) Sobrenadante sendo coletado. Pode-se notar a fase sólida (nanoadsorventes) acumulada no fundo do recipiente, sendo atraída pelo campo do ímã.

4.4.2 QUANTIFICAÇÃO DOS POLUENTES-ALVO

As dosagens de RBBR foram feitas por espectroscopia UV-VIS (espectrômetro Quimis, modelo U2M) (Figura 11(a)) em triplicata em cubetas de acrílico com caminho óptico de 1 cm (Figura 11(b)).

As dosagens de As(V) foram realizadas por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma (ICP-OES) (Perkin Elmer, modelo Optima 8300) (Figura 12), com digestão ácida com HNO₃ 1% e diluições de 10–100 vezes. Todos os testes foram feitos em triplicata.

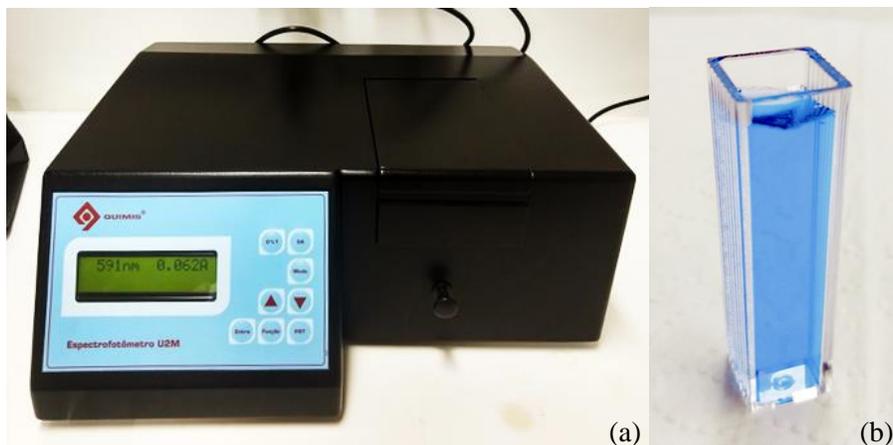


Figura 11: (a) Espectrofotômetro U2M Quimis e (b) exemplo de cubeta de caminho óptico de 1 cm utilizados para dosagem de RBBR.



Figura 12: ICP EOS utilizado para dosagem de As(V) na McGill Univeristy.

As dosagens foram calculadas utilizando-se curvas de calibração e a Equação

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad (9)$$

em que q_e é quantidade de adsorvato adsorvido (mg/g), C_0 é a concentração inicial de poluente, conhecida e determinada para cada teste (mg/L), C_e é a concentração do adsorvato em equilíbrio, dosada após a adsorção (mg/L). V é o volume (L) da solução e m é a massa (g) de nanoadsorvente utilizada para cada amostra.

A porcentagem de remoção foi calculada pela Equação 10.

$$\%Remoção = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100 \quad (10)$$

4.4.3 FIGURAS DE MÉRITO E PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DE AVALIAÇÃO DE QUALIDADE

O parâmetro de validação Limite de Detecção (LD) é a menor quantidade de analito em uma amostra que pode ser quantificado com um nível aceitável de precisão [113]. Ele é calculado pela Equação 11 [114], em que δ é o desvio padrão do intercepto com o eixo Y e S (sensibilidade) é a inclinação da curva padrão.

O Limite de Quantificação (LQ) é a menor quantidade do analito em uma amostra possível de ser detectado mas, não necessariamente, quantificado [113]. Ele é calculado pela Equação 12 [114].

$$LD = 3 \frac{\delta}{S} \quad (11)$$

$$LQ = 10 \frac{\delta}{S} \quad (12)$$

Para a avaliação da correlação entre os resultados experimentais e calculados, foram utilizados o coeficiente de determinação R^2 , que avalia a qualidade da regressão, indicando o quanto da variação total é comum aos elementos que constituem os pares analisados,

$$R^2 = \text{Variação explicada de Y} / \text{Variação total de Y} \quad (13)$$

O erro percentual absoluto médio (MAPE), que considera desvios relativos ou percentuais no cálculo do erro, é calculado pela Equação 14,

$$MAPE(\%) = \frac{\sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{exp} - q_{calc}}{q_{exp}} \right|}{N} \times 100, \quad (14)$$

onde q_{cal} (mg/g) é a capacidade de adsorção calculada no equilíbrio, q_{exp} (mg/g) é capacidade de adsorção experimental no equilíbrio e N é o número de medidas.

A Faixa Ótima linear (FOT) é a faixa que compreende o limite de quantificação até o último ponto da curva de calibração.

Foram preparadas 5 soluções de concentrações iguais a 0,5, 5, 10, 30 e 50 mg/L para os valores de pH iguais a 3, 5, 8 e 10, totalizando 20 soluções. A partir das medidas de absorbância das mesmas, foi possível obter curvas de calibração para calcular o LQ e LD e a concentração de RBBR das futuras leituras de absorbância deste trabalho nos diferentes valores de pH. Para dosagem de As(V), foram preparadas soluções de As(V) nas concentrações de 10, 50, 100, 250, 500, 1000 e 5000 $\mu\text{g/L}$.

As curvas de concentração de RBBR em cada valor de pH e de As(V) geradas são apresentadas nas Figuras 13 e 14, respectivamente, a partir das quais foram calculados o LQ, o LD (Tabela 1 e Tabela 2) e as concentrações de poluentes-alvo do presente trabalho.

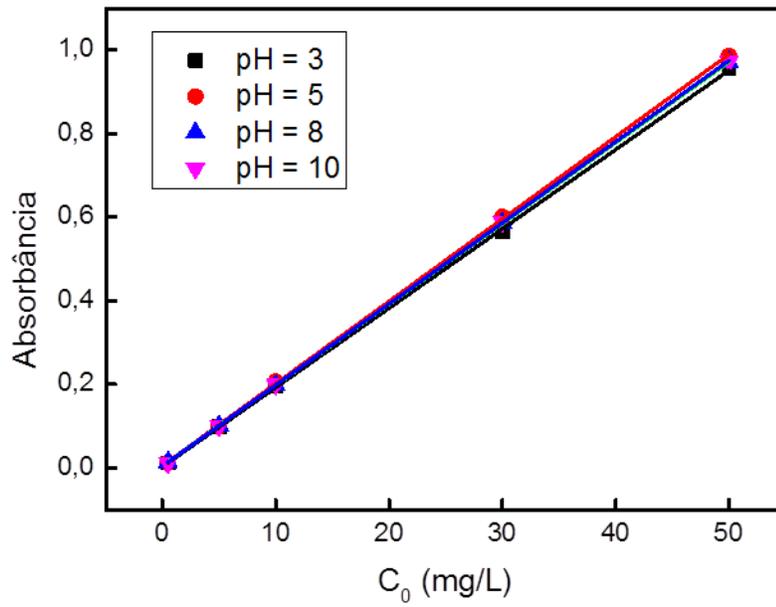


Figura 13: Curvas de calibração para dosagem de RBBR.

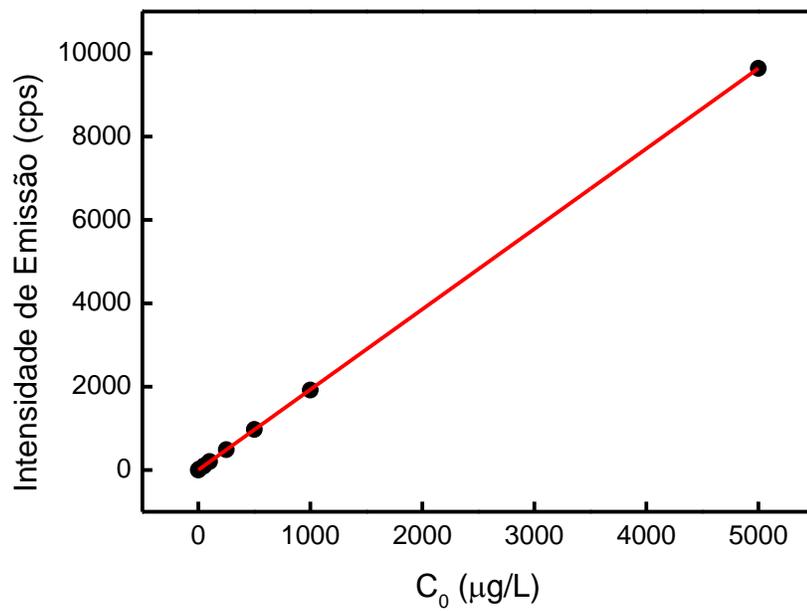


Figura 14: Curva de calibração para dosagem de As(V).

Tabela 1: Parâmetros estatísticos de avaliação de qualidade para remoção de RBBR.

	pH=10	pH=8	pH=5	pH=3
<i>LD</i> (mg/L)	0,131	0,152	0,278	0,125
<i>LQ</i> (mg/L)	0,436	0,506	0,927	0,418
<i>FOT</i> (mg/L)	0,435 – 50,000	0,506 – 50,000	0,927 – 50,000	0,418 – 50,000
<i>S</i> (L/mg)	0,019	0,020	0,020	0,020
<i>R</i> ²	1,000	1,000	1,000	1,000

Tabela 2: Parâmetros estatísticos de avaliação de qualidade para remoção de As(V).

<i>LD</i> (µg/L)	3,355
<i>LQ</i> (µg/L)	11,182
<i>FOT</i> (µg/L)	11,182 – 5000,000
<i>S</i> (L/µg)	1,956
<i>R</i> ²	1,000

4.4.2 MODELAGEM DOS DADOS DE ADSORÇÃO NO EQUILÍBRIO, CINÉTICA E TERMODINÂMICA

4.4.2.a Isotermas

A adsorção pode ser classificada como adsorção química e adsorção física [34]. Os modelos de isotermas de adsorção mais utilizados para remoção de corante e arsênio por nanoadsorventes são os modelos de Langmuir e Freundlich. O modelo de adsorção de Langmuir assume que o adsorvente possui uma superfície homogênea, que contém sítios equivalentes que o adsorvato ocupará [87,115]. A adsorção é específica e as forças que a regem são semelhantes às que atuam em uma reação. Todos os sítios são considerados equivalentes e possuem a mesma energia de ligação com o adsorvato, independentemente da ocupação ou não dos sítios vizinhos. As moléculas ou íons metálicos do adsorvato estariam continuamente colidindo com o adsorvente e ao colidir com um sítio livre, ocorreria a ocupação desse sítio. Uma monocamada ocorre quando todos os sítios estão preenchidos, e não pode haver mais ligações. O modelo de Langmuir é descrito pela Equação:

$$q_e = \frac{K_L q_{m\acute{a}x} C_e}{1 + K_L C_e} \quad (15)$$

em que K_L , é a constante de Langmuir, relacionada à energia de ligação (L/mg), q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido (mg/g), e $q_{m\acute{a}x}$, é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg/g).

O parâmetro de equilíbrio da isoterma de Langmuir, R_L , adimensional, exprime a viabilidade do processo de adsorção, calculado pela Equação

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (16)$$

onde R_L indica se a adsorção é irreversível ($R_L = 0$), favorável ($0 < R_L < 1$), desfavorável ($R_L = 1$) ou linear ($R_L > 1$) [41,59,60,116–119].

A isoterma de Freundlich é adequadamente plicada em situações em que a superfície do adsorvente é heterogênea, permitindo a formação de multicamadas [87] com adsorção física. Na adsorção física, ou fisissorção, o adsorvato interage eletrostaticamente com o adsorvente, mediado por forças de van der Waals. Ela é rápida, reversível e não específica. A Equação correspondente à isoterma de Freundlich é:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}, \quad (17)$$

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 adsorção e n , é o fator de heterogeneidade do adsorvente, que reflete a intensidade da adsorção. Valores elevados de K_F indicam maior capacidade de adsorção. No caso do fator de heterogeneidade [87,120,121]:

- se $n < 1 \Rightarrow$ adsorção fraca;
- se $1 < n < 2 \Rightarrow$ adsorção moderadamente difícil; e
- se $2 < n < 10 \Rightarrow$ adsorção favorável.

O cálculo da capacidade máxima $q_{m\acute{a}x}$ para testes que melhor se ajustam ao modelo de Freundlich é feito utilizando-se o formalismo de Helsey [122–124]

$$q_{\max} = \lim_{C_e \rightarrow C_0} K_F C_e^{1/n}. \quad (18)$$

O estudo de isoterma foi feito para a remoção de RBBR em testes de adsorção em batelada com um conjunto de 8 amostras para cada nanoadsorvente em pH 3, tempo de contato de 50 min., taxa de agitação de 400 RPM, com as concentrações iniciais de corante:

20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90 mg/L. Para remoção de As(V), o pH inicial foi 4,5, o tempo de contato das amostras com as soluções foi de 7 dias, à taxa de agitação de 350 RPM e as concentrações iniciais de As(V) foram: 1, 5, 10, 30, 50, 100, 150 e 200 mg/L.

4.4.2.b Estudo Cinético

A taxa em que a adsorção ocorre é um importante indicativo da eficiência de um adsorvente [125]. Modelos de cinética de adsorção são utilizados para a determinação dessa taxa. Esses modelos relacionam a quantidade de poluente adsorvida com o tempo decorrido e assim é possível prever a rapidez em que ocorre uma reação. Os modelos de Pseudo Primeira-Ordem, de Pseudo Segunda-Ordem, de Elovich e de Difusão intrapartícula, Equações (19), (20), (21) e (22) respectivamente, são amplamente difundidos na literatura na descrição de sistemas de adsorção com particulados em solução. São elas:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (10)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (20)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta_1} \ln(1 + \alpha_1 \beta_1 t) \quad (21)$$

$$q_t = k_p \sqrt{t} + C \quad (22)$$

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_1 é a constante da reação de primeira-ordem (h^{-1}). k_2 é a constante da reação de Pseudo Segunda-Ordem ($\text{g}(\text{mg min})^{-1}$), $q_e^2 k_2$ ($\text{mg}(\text{g min})^{-1}$) é a taxa inicial de adsorção (também conhecida como h_0), β_1 (mg/g) é a constante de dessorção de Elovich e α_1 (mg/g min) é a constante de taxa inicial. K_p ($\text{mg/g min}^{1/2}$) é a constante de taxa do modelo de difusão intrapartícula e C (mg/g) é uma constante associada a espessura da camada limite [126–128]. A partir dessas constantes é possível se comparar diferentes adsorventes e avaliar sua adequação ou não ao sistema de tratamento adotado em cada caso.

A cinética de adsorção de adsorvatos em soluções líquidas costuma ser mais bem descrita pelo modelo de Pseudo Primeira-Ordem a concentrações iniciais maiores de adsorvatos (com relação a um mesmo adsorvente), enquanto que o modelo de cinética de

Pseudo Segunda-Ordem é melhor aplicado quando há baixa concentração inicial relativa [129]. Já o modelo de Elovich descreve bem sistemas em que há uma diminuição gradual na taxa de remoção com o aumento da concentração de adsorção e em que a superfície do adsorvente é energeticamente heterogênea [130–133]. Além disso, ele descreve bem a faixa mais longa do estágio de adsorção lenta, falhando somente após o final do processo em que a operação se torna excessivamente lenta e é comumente usado para determinar a cinética dos processos de quimisorção [130,131,133–135]. O modelo de difusão intrapartícula ajuda na identificação dos mecanismos de adsorção, facilitando a previsão da etapa determinante do processo. Em suma, a adsorção é inteiramente governada pela difusão intrapartícula se a curva de $q_t \times t^{0.5}$ é linear e passa pela origem. Mas, se o gráfico de difusão intrapartícula tem várias regiões lineares, o processo de adsorção é controlado por um mecanismo de várias etapas [126].

A partir de testes experimentais encontra-se o tempo de meia vida, que é o tempo necessário para o adsorvente atingir 50% de sua capacidade ($t_{1/2}$). Essa é uma informação de grande relevância em aplicações industriais. Ele é obtido pela Equação

$$t_{1/2} = \frac{1}{kq_e} \quad (23)$$

Os testes de adsorção em batelada para estudos cinéticos para remoção de RBBR foram feitos com volume de 100 mL, concentração inicial igual a 30 mg/L, pH = 3 e taxa de agitação de 400 RPM. Em determinados intervalos de tempo durante a agitação, o conjunto foi colocado em repouso e foram colhidas alíquotas de sobrenadante para dosagem de corante, que logo em seguida foram devolvidas à solução e a agitação retomada. Os intervalos de tempo foram: 2, 5, 10, 15, 20, 30 e 60 minutos. Para remoção de As(V), os testes foram feitos nas mesmas condições descritas para o RBBR, mas com volume inicial de 250 mL, e agitação de 350 RPM. Os intervalos de tempo de contato em que amostras foram coletadas foram: 2 min., 5 min., 10 min., 30 min., 1h, 2h, 4h, 7h, 24h, 2 dias, 3 dias, 4 dias, 5 dias, 6 dias, 7 dias, 8 dias, 9 dias, 10 dias e 11 dias.

4.4.2.c Estudo Termodinâmico

O estudo termodinâmico foi feito apenas para as amostras #Rg e #Rp, por motivos de indisponibilidade de equipamento nos laboratórios da *McGill University*. A temperatura

é um importante fator que influencia a adsorção [2,132,136]. As mudanças energéticas inerentes a um sistema adsorptivo podem ser exploradas por meio do estudo dos parâmetros termodinâmicos variação de energia livre ΔG , variação de entropia ΔS e variação de entalpia ΔH [132].

Esses parâmetros [38,40,137–139] podem ser calculados pelas Equações 24 e 25,

$$\Delta G = -RT \ln K_c, \quad (24)$$

$$\ln(K_c) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}, \quad (25)$$

$$K_c = K_L M_{adsorvato} 10^3 C^\circ \quad (26)$$

em que K_c (adimensional) é a constante termodinâmica de equilíbrio (equação 26) [140], T é a temperatura absoluta (K) e R é a constante universal dos gases (8,31 J/mol K). K_L é a constante de Langmuir, $M_{adsorvato}$ é a massa molecular do poluente e C° é a concentração molecular do solvente (mol/L), que, no caso da água, é 55,5. ΔH e ΔS foram obtidos pela equação de van't Hoff (Equação 25), plotando-se de $\ln(K_c)$ versus $\frac{1}{T}$ [49,141,142]. Dependendo do valor de ΔH e ΔG , a adsorção pode ser classificada como adsorção química ou física, conforme a tabela a seguir.

Tabela 3: Energias adsorptivas relacionadas aos parâmetros termodinâmicos ΔH e ΔG .

$\Delta H < 84 \text{ kJ/mol}$ – adsorção física [137]
$84 < \Delta H < 420$ – adsorção química [137]
$20 < \Delta G < 0 \text{ kJ/mol}$ – adsorção física [138,141,143–145]
$-400 < \Delta G < -80 \text{ kJ/mol}$ – adsorção química [138,141,143–145]

Os testes de adsorção em batelada foram feitos em 4 temperaturas, utilizando a Incubadora Shaker (Nova, modelo Banc 220V). Cada teste contou com 8 amostras para cada amostra de nanoadsorvente (#Rg e #Rp). As amostras continham concentração inicial de corante de 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 90 mg/L cada, em pH = 3 e o tempo de contato foi de 60 minutos.

4.4.3 TAXA DE AGITAÇÃO

O estudo da influência da taxa de agitação foi feito apenas para as amostras #Rg e #Rp na remoção de RBBR, por motivos de não ter sido considerado prioritário para realização durante o limitado período de estágio na *McGill University*.

A velocidade ou taxa de agitação interfere no estudo da eficiência da adsorção pois a agitação do sistema influencia na área exposta do adsorvente onde ocorre adsorção. Quanto menor a taxa de agitação, menos o sistema está homogêneo, e a dispersão dos adsorventes na solução é menor, existindo menos superfícies para ocorrer adsorção [60,85]. No caso de nanoadsorventes magnéticos, é necessária maior agitação mecânica para vencer a força magnética natural entre eles [85].

Os testes de adsorção em batelada foram feitos com 5 amostras iguais para cada amostra de nanoadsorvente (#Rg e #Rp) para remoção de RBBR, de 30 mg/L de corante a pH = 3, que permaneceram em agitação durante 50 min. a 100, 200, 300, 400 e 500 RPM cada uma.

4.4.4 pH

O pH é um importante fator que determina a eficiência de um nanoadsorvente magnético [39,41,146], dependendo de sua natureza e da do adsorvato. No caso de nanopartículas de ferrita, a sua carga superficial é responsável pela adsorção, e pode sofrer alterações com o pH [2,86]. É possível que os íons hidroxila ou hidrônio possuam maior afinidade com os sítios ativos do que o poluente alvo [59,116,136,137,147]. A aplicação do nanoadsorvente será favorecida em uma determinada faixa de pH, acima ou abaixo (conforme natureza do poluente) do pH em que a concentração de sítios superficiais é praticamente nula (ponto de carga nula) ou do ponto isoelétrico (IEP), pH em que há a mesma concentração de sítios superficiais carregados positiva e negativamente.

O estudo da influência do pH foi feito com testes de adsorção em batelada para remoção de RBBR com um conjunto de 4 amostras para cada amostra de nanoadsorvente (#Rp e #Rg), de 30 mg/L de corante, com tempo de contato de 40 min. e taxa de agitação de 400 RPM, cada amostra com pH igual a 3, 5, 8 e 10, enquanto que para a remoção de

As(V) as condições foram: $C_0 = 20$ mg/L, tempo de contato de 7 dias, taxa de agitação de 350 RPM, com amostras de pH inicial de 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11.

4.4.5 INFLUÊNCIA DE INTERFERENTES E FORÇA IÔNICA

Íons competidores podem estar presentes em águas residuárias de efluentes, podendo influenciar a eficiência e a taxa de adsorção dos nanoadsorventes [2]. Como a composição do efluente é complexa, podem existir diversas substâncias que podem competir com o poluente alvo pelos sítios ativos adsorventes [39,148], e caso a adsorção seja mais favorável para os íons ou moléculas competidores, a adsorção do poluente alvo será reduzida. A presença de outros íons pode, além de ocupar os sítios de adsorção, repulsar eletrostaticamente os poluentes desejados [25].

Íons comumente presentes em efluentes têxteis e que podem competir com o corante pelos sítios ativos explorados no presente trabalho são o NaCl e o Na₂SO₄. Além disso eles influenciam na força iônica do meio. Para avaliar essa influência, foram preparados testes de adsorção em batelada com 4 amostras para as amostras #Rp e #Rg, com concentração inicial de RBBR de 30 mg/L, pH = 3, taxa de agitação de 400 RPM e tempo de contato igual a 60 minutos. A cada uma delas, foi adicionado quantidades de sais de íons competidores. Os íons competidores testados foram o NaCl, com concentrações de 2,40 e 48,00 g/L, e Na₂SO₄, com concentrações de 0,60 e 60,00 g/L.

No caso da remoção de As(V) pela amostra #As, com as condições iniciais de pH = 4,5, concentração inicial de As(V) de 20 mg/L, tempo de contato de 7 dias a 350 RPM, foram realizados testes de adsorção em batelada para avaliar:

- o efeito da força iônica e da presença de NaCl, com concentrações de NaCl de 0, 1, 10, 100, 250 e 500 mmol/L,
- a seletividade do nanoadsorvente na presença de PO₄³⁻, com concentrações de 0,1, 0,5, 1,0, 2,5, 5,0 e 10,0 mmol/L e
- a influência da presença de ácido húmico, com concentrações de 0,5, 2,5, 5,0, 25,0, 50,0 mg/L.

4.4.6 REUSABILIDADE

Os testes de reuso foram realizados por meio de duas etapas, a recuperação e o reuso.

4.4.6.a Recuperação (lavagem)

Os nanoadsorventes usados em outros testes de adsorção passaram por banhos de dessorção de 30 minutos a 350 RPM para a amostra #As (devido à disponibilidade de equipamento na *McGill University*) e 400 RPM para as amostras #Rp e #Rg com solução de NaOH a 0,01 mol/L. Em seguida, as amostras foram enxaguadas com água e secas.

4.4.6.b Reuso

O reuso foi realizado por meio de novos testes de adsorção nas seguintes condições:

- #As: solução de 20 mg/L de As(V) em pH inicial de 4,5 a 350 RPM por 7 dias;
- #Rp e #Rg (separadamente): solução de 30 mg/L de RBBR em pH = 3 a 400 RPM por 50 minutos.

O ciclo de lavagem e reuso se repetiu por três vezes. Ao final de cada ciclo, foi dosada a concentração resultante e calculada a quantidade de poluente adsorvida pelos nanoadsorventes reutilizados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo contém todos os resultados experimentais da caracterização dos nanoadsorventes e dos testes de adsorção de As(V) e RBBR.

5.1 OBTENÇÃO DOS NANOADSORVENTES

O resultado das sínteses das nanopartículas após a secagem do precipitado e maceração é um pó de cor preta de alta resposta magnética. A Figura 15(a) apresenta o resultado da síntese da amostra #As e a Figura 15(b) apresenta as amostras #Rp e #Rg.



Figura 15: Resultado obtido das sínteses das amostras (a) #As e (b) #Rp, #Rg. Pode-se observar na Figura (a) um ímã retido magneticamente ao frasco de vidro com as nanopartículas.

5.2 CARACTERIZAÇÕES

5.2.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, MORFOLÓGICA E COMPOSICIONAL

As Figuras 16, 17 e 18 apresentam os difratogramas das amostras #pre-Rg, #pre-Rp e #As, respectivamente. Os difratogramas obtidos são característicos da estrutura espinélio das ferritas. Deles, foram extraídos os valores de largura à meia altura (β), a partir dos quais obteve-se o diâmetro médio das nanopartículas de cada amostra com a

equação de Scherrer (Equação 8). Os valores encontrados das arestas das amostras 0,828, 0,830 e 0,833 nm para as nanopartículas #pre-Rp, #pre-Rg e #As respectivamente se mostram compatíveis com o da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), de 0,833 nm para ferritas espinélio. A Tabela 4 apresenta os parâmetros de caracterização das amostras #pre-Rp, #pre-Rg e #As.

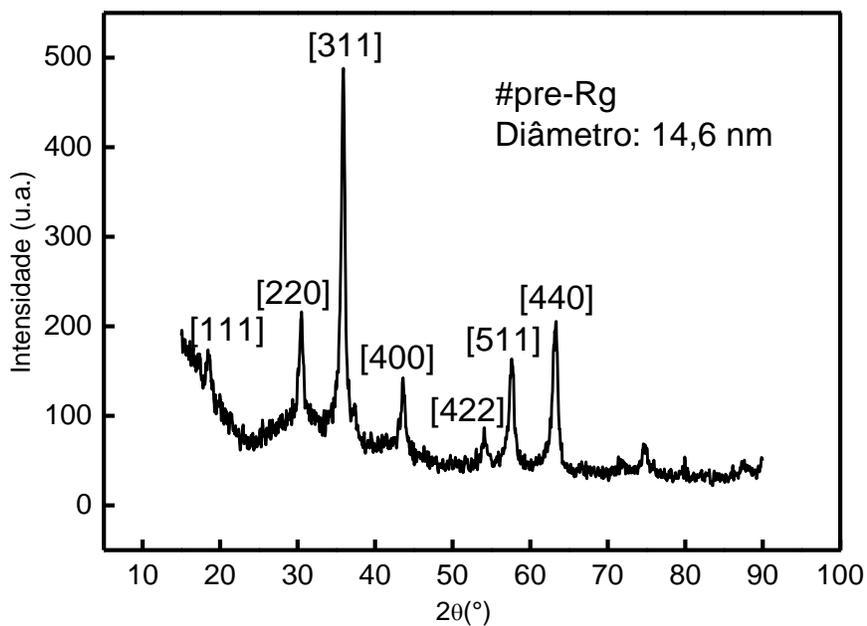


Figura 16: Difratograma da amostra #pre-Rg (precursores da #Rg, de maior tamanho cristalino médio).

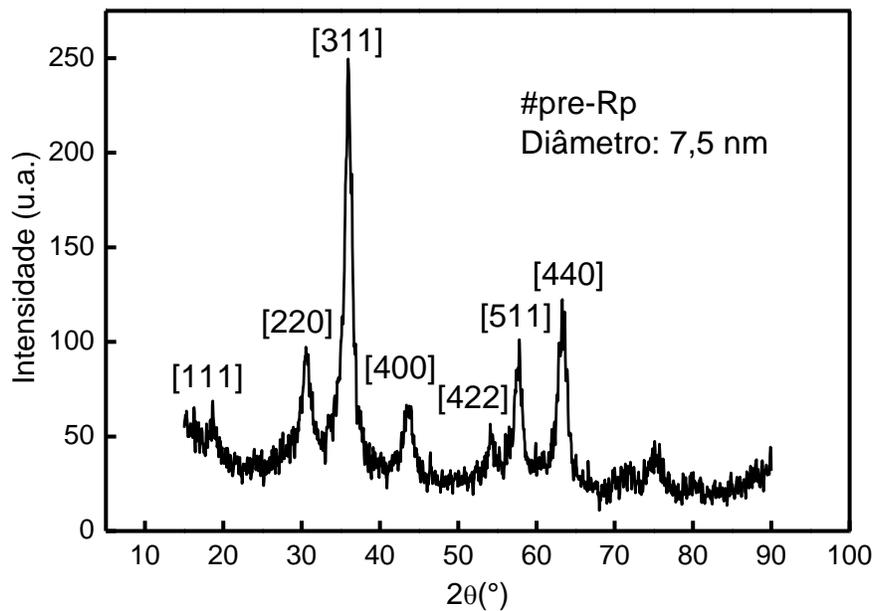


Figura 17: Difratoograma da amostra #pre-Rp (precursores da #Rp, de menor tamanho cristalino médio)..

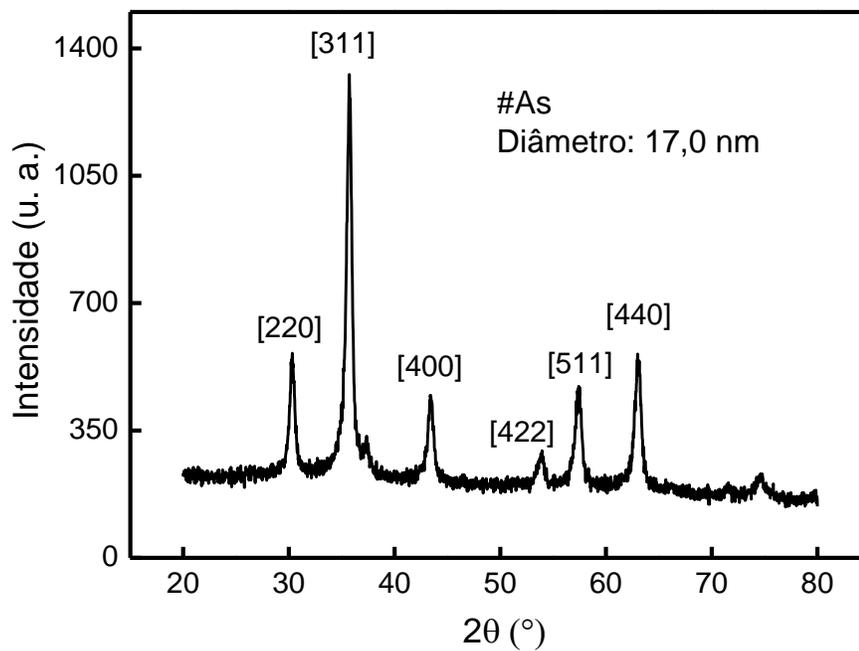


Figura 18: Difratoograma da amostra #As.

Tabela 4: Parâmetros de caracterização das amostras #pre-Rp, #pre-Rg e #As: diâmetro médio obtido pela DRX (d_{RX}), tamanho da aresta da célula cúbica cristalina (a), fração volumétrica de maghemita (φ_s/φ_p), área superficial por BET (S_{BET}) e ponto isoelétrico (IEP), que será discutido juntamente com os resultados de influência do pH.

<i>Amostra</i>	d_{RX} (nm)	a (nm)	φ_s/φ_p (%)	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	IEP (pH)
#pre-Rp	7,5 ± 0,4	0,828 ± 0,001	41 ± 4	152,6	-
#pre-Rg	14,6 ± 0,8	0,830 ± 0,001	39 ± 4	34,4	-
#As	17,0 ± 0,5	0,833 ± 0,001	18 ± 3	106,6	7,2 ± 0,1

As micrografias das amostras geradas por MET (Figuras 19(b) e (c) e Figura 20(c) e (d)) indicam que os nanoadsorventes têm certa polidispersão em tamanho, indo de 4 a 30 nm para as amostras #As e #Rg, e de 2 a 17 nm para a amostra #Rp, e possuem geometria aproximadamente esférica [149]. Pode-se observar aglomerados de nanopartículas, o que é esperado devido à interação dipolar magnética entre elas. A partir dessas imagens, foram medidos os diâmetros de ≥ 500 nanopartículas e foram construídos os histogramas (Figuras 19(a), 20(a) e (b)), bem descritos pela função de distribuição log-normal, pelo qual obteve-se os valores do diâmetro médio das partículas, que foi ligeiramente menor do que o encontrado pelas medidas de DRX, e polidispersão de tamanho (Tabela 5), de 0,4, que significa que as amostras possuem relativa alta polidispersão.

Foi possível estimar a composição química da amostra #As pelas medidas de EDS de natureza semiquantitativa (Figura 19(b)). A fração volumétrica média da casca γ -Fe₂O₃ (φ_s/φ_p) foi estimada em 18%, conforme esperado para o correspondente diâmetro, usando o modelo químico *core@shell* [150,151]. As caracterizações químicas das amostras #pre-Rp e #pre-Rg também apontaram para um volume de casca (*shell*) entre 10 e 20% [45].

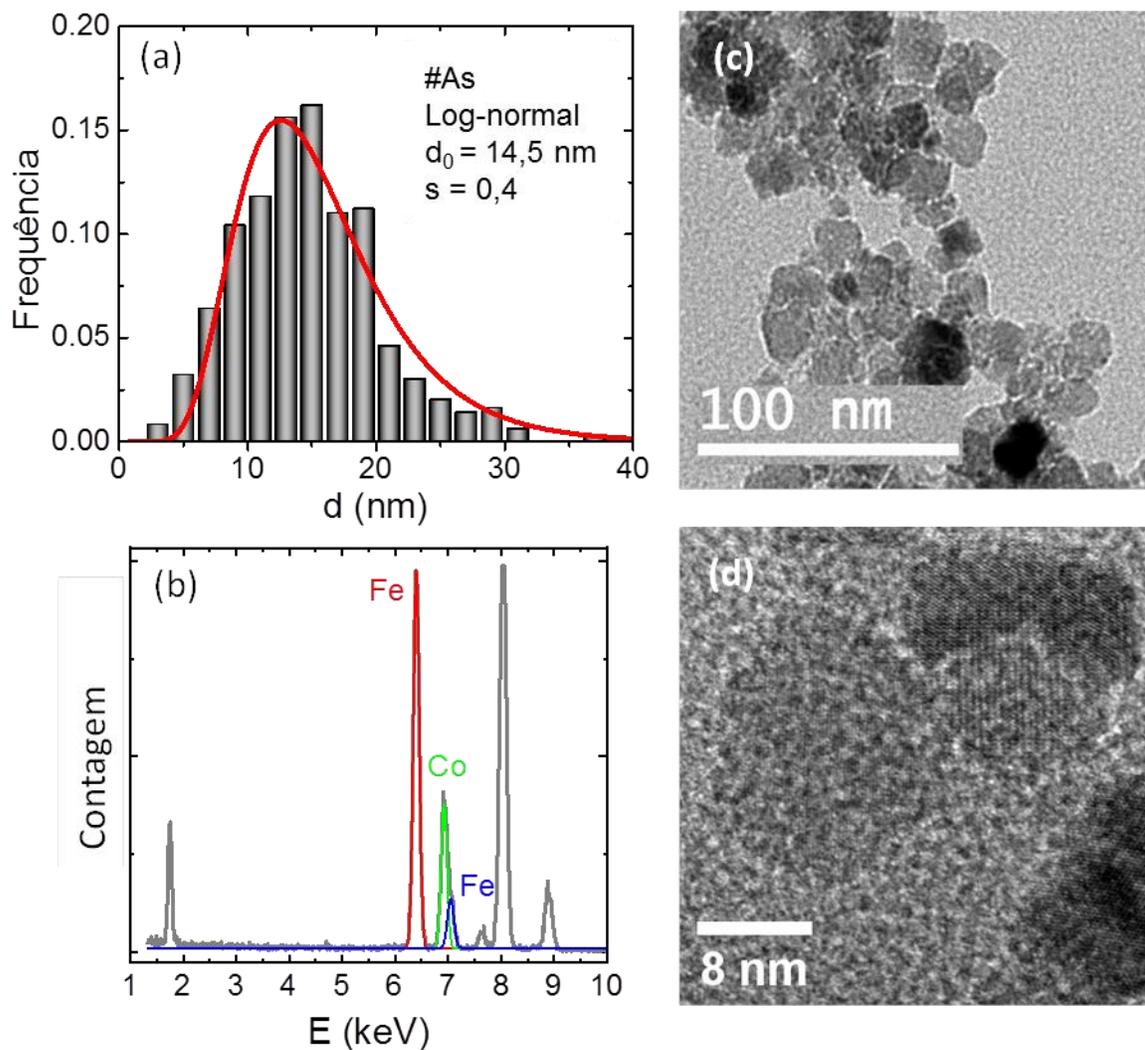


Figura 19:(a) Histograma de tamanhos das nanopartículas da amostra #As; (b) espectro de EDS experimental (cinza) com o evidenciamento dos picos de Fe e Co; (c) e (d) imagens obtidas por MET da amostra #As.

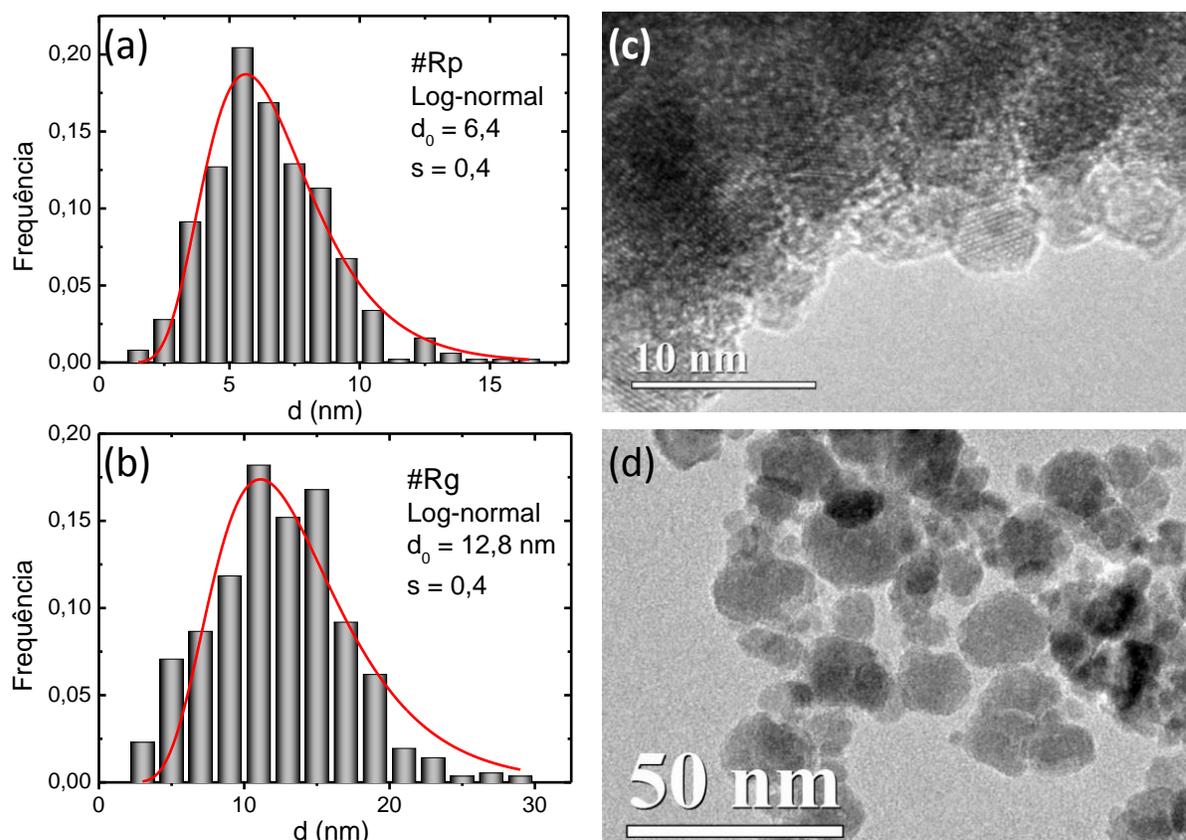


Figura 20: Histogramas das amostras #Rp (a) e #Rg (b) e MET das amostras #Rp (c) e #Rg (d).

Tabela 5: Parâmetros de caracterização morfológicas obtidos por MET das amostras #Rp, #Rg e #As: medida de diâmetro médio por TEM (d_0) e polidispersão (s).

Amostra	d_0 (nm)	s
#Rp	6,4	0,4
#Rg	12,8	0,4
#As	14,5	0,4

5.2.2 ÁREA SUPERFICIAL

Os resultados das análises de área superficial BET são apresentados na tabela 4. Comparando-se a área das amostras #pre-Rp e #pre-Rg, a de menor tamanho obteve maior área superficial, como esperado. Já as nanopartículas da amostra #As, apesar de possuírem maior diâmetro médio, obtiveram área superficial maior do que a #pre-Rg. Isso pode ser atribuído à formação de textura de poros na superfície durante a síntese, o que contribuiu para o aumento da área superficial e da microporosidade [42,152]. As áreas superficiais

obtidas são inferiores ou comparáveis com a literatura de adsorventes magnéticos para remoção de corantes e metais. Pode-se citar, por exemplo, a área de $49 \text{ m}^2/\text{g}$ em uma mistura de maghemita com magnetita para remoção de arsênio e cromo [153], a área de $197,39 \text{ m}^2/\text{g}$ em nanopartículas de MnFe_2O_4 para remoção de arsênio, a área de $105,95 \text{ m}^2/\text{g}$ em folhas de óxidos de grafeno funcionalizadas com hidroxiapatita de carbonato magnético para remoção de corante e metal tóxico [154] e $114 \text{ m}^2/\text{g}$ em nanotubos de carbono preenchidos com nanopartículas de Fe_2O_3 para remoção de corantes [155]. Outros materiais podem possuir áreas na ordem de 10 vezes superior, porém em geral não são magnéticos [96,156].

5.2.3 POTENCIAL ZETA

A Figura 21 apresenta os resultados obtidos de potencial zeta para a amostra #As. O ponto isoelétrico (IEP) encontrado foi 7,2, o que significa que acima desse pH ela estará carregada negativamente, e abaixo dele, positivamente. Como o As(V) se especia com carga negativa no intervalo de pH estudado, espera-se que a adsorção seja propícia abaixo do ponto isoelétrico, onde a superfície da amostra é carregada positivamente.

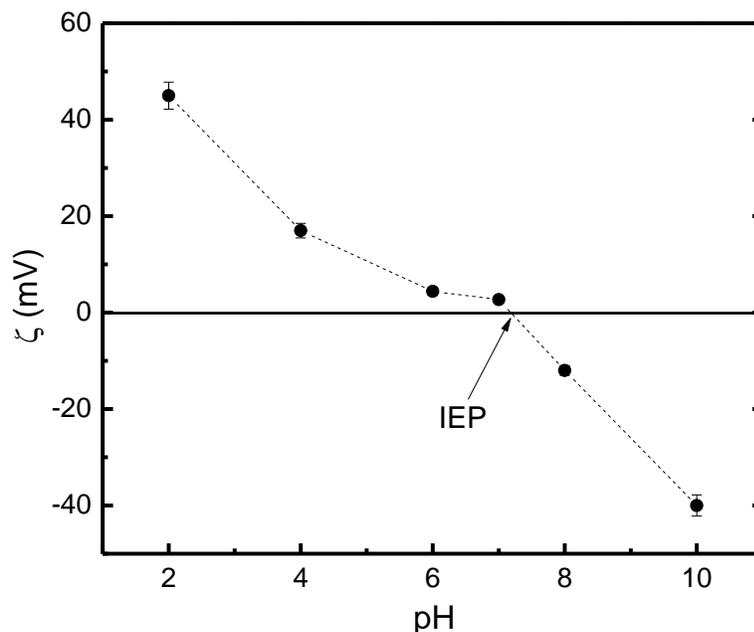


Figura 21: Potencial zeta da amostra #As em função do pH, usando 0,01 mol/L de NaCl como eletrólito de fundo. O ponto isoelétrico (IEP) encontrado foi 7,2. A linha é desenhada para guiar os olhos.

O potencial zeta foi medido para as amostras #Rp e #Rg entre o pH = 3 e 10 (Tabela 6), faixa em que os testes foram realizados. Conforme resultado, a carga superficial das amostras para remoção de RBBR permanece positiva durante todo o intervalo estudado. Esse é um importante resultado de caracterização, pois confirma que as superfícies das nanopartículas foram recobertas com sucesso pelo CTAB. A cabeça do sal quaternário do CTAB fornece a carga positiva para as amostras, que irão interagir eletrostaticamente com o corante iônico.

Tabela 6: Potencial Zeta das amostras #Rg e #Rp.

<i>Amostra</i>	ζ (pH = 3)	ζ (pH = 10)
#Rg	48,3 ± 2,8	41,8 ± 2,1
#Rp	52,2 ± 3,1	43,1 ± 4,1

5.2.4 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Os resultados das caracterizações magnéticas são apresentados nas Figuras 22, 23, 24 e 25 e Tabela 7. O comportamento das amostras #pre-Rp e #pre-Rg é superparamagnético (Figura 23), visto que não possuem magnetização remanente e possuem campos coercivos nulos (dentro da sensibilidade do equipamento utilizado). A magnetização de saturação foi maior para a amostra #pre-Rg do que para a #pre-Rp, o que pode estar relacionado à distribuição e diferença de tamanhos [157]. Por outro lado, a amostra #As apresentou leve coercividade (Figura 22(a)). Para alinhá-las, o campo precisa superar não apenas a energia térmica, mas também a barreira de energia anisotrópica das nanopartículas com coercividade. Consequentemente, a susceptibilidade magnética (Tabela 7) desse material é reduzida, ao se comparar com as outras amostras ou com a literatura [45,69,105]. Entretanto, as medidas são feitas com o pó prensado, o que dificulta a rotação mecânica de partículas. Como elas serão aplicadas em meio aquosos, estarão livres para rotacionar, portanto, a susceptibilidade real durante o seu uso deve ser maior [158]. De qualquer maneira, os valores de χ (Figuras 22(b) e 25) mostram que todas as amostras são

sensíveis ao campo magnético, sendo possível a separação da fase sólida da líquida após o processo de adsorção com facilidade por meio de campo magnético externo [85].

Comparando-se a magnetização das amostras propostas para remoção de RBBR antes (#pre-Rp e #pre-Rg) e após (#Rp e #Rg) serem recobertas com CTAB (Figura 24), percebe-se que a #Rg sofreu uma leve redução em sua magnetização de saturação (após ser recoberta com CTAB), o que atribui-se à presença de CTAB, que não é magnético, na massa do material. O mesmo não foi observada na amostra #Rp, porém a diferença ficou dentro da barra de erro das medidas. Isso mostra que a inserção do CTAB interfere minimamente na magnetização dos nanoadsorventes propostos.

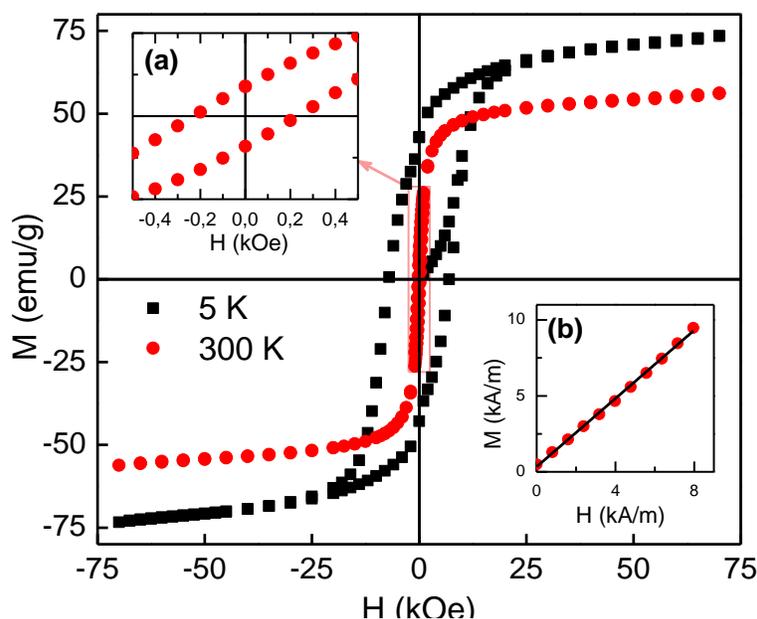


Figura 22: Curvas de magnetização a 5 K (quadrado preto) e a 300 K (círculos vermelhos) para a amostra #As. Vista detalhada da região de baixo campo a 300 K (a) evidenciando a presença de coercividade mesmo em temperatura ambiente. A inserção (b) mostra a primeira curva de magnetização de baixo campo com seu respectivo ajuste linear (linha preta).

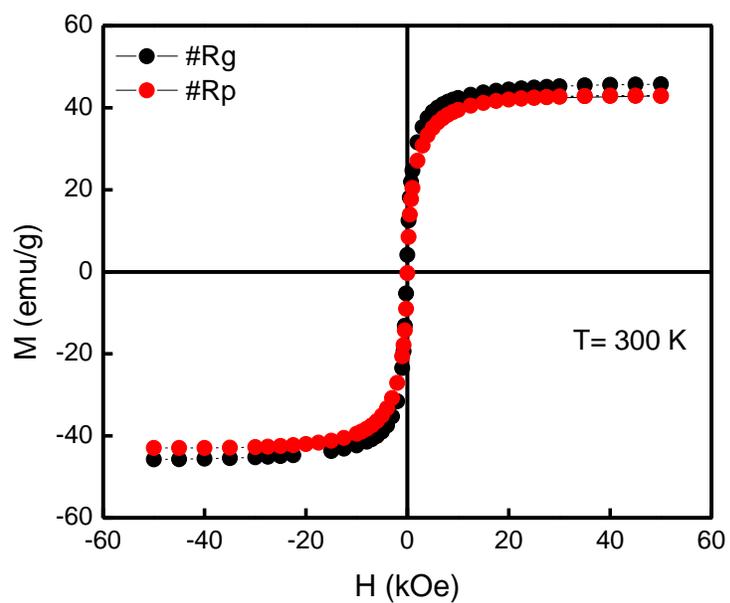


Figura 23: Curvas de magnetização das amostras #d-Rp e #d-Rg (precursoras da #Rg e #Rp, de maior e menor tamanho cristalino médio, respectivamente).

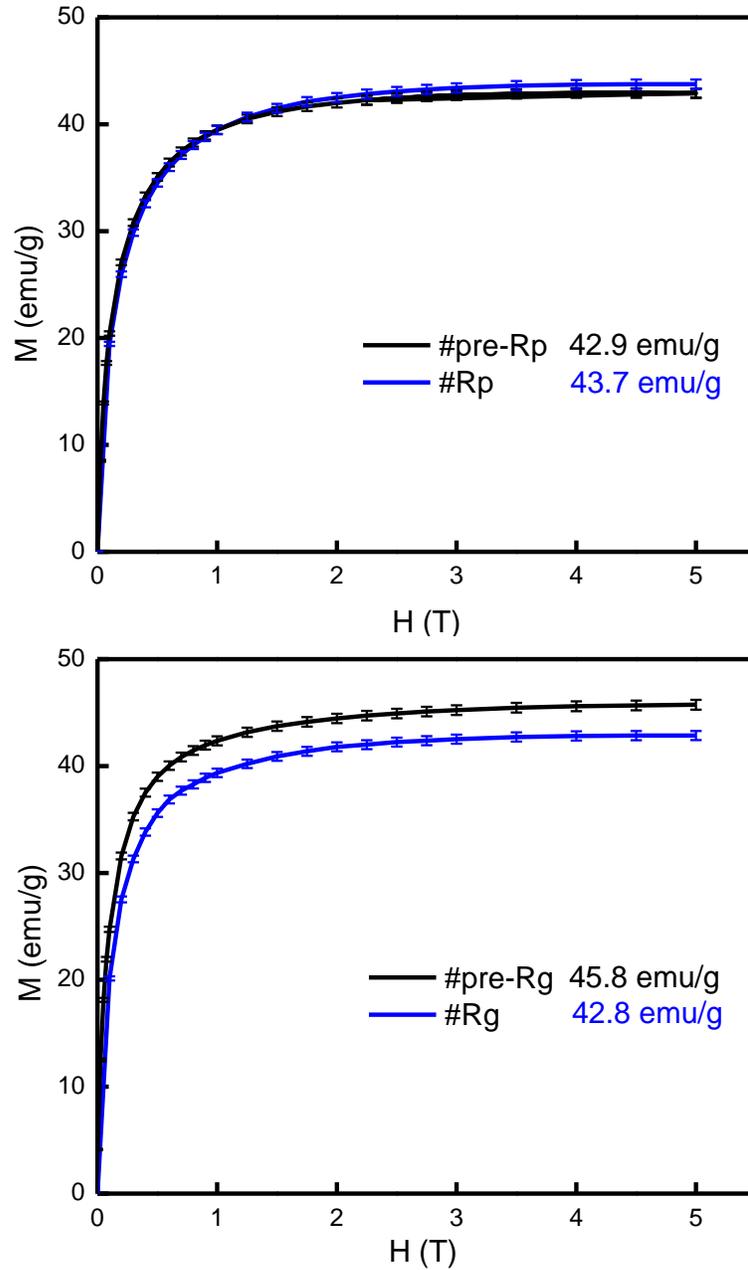


Figura 24: Comparação entre as curvas de magnetização a 300 K das amostras #pre-Rp e #Rp, e #pre-Rg e #Rg para verificar o efeito do recobrimento na magnetização. (#d-Rp e #d-Rg são precursoras da #Rp e #Rg, de maior e menor tamanho cristalino médio, respectivamente).

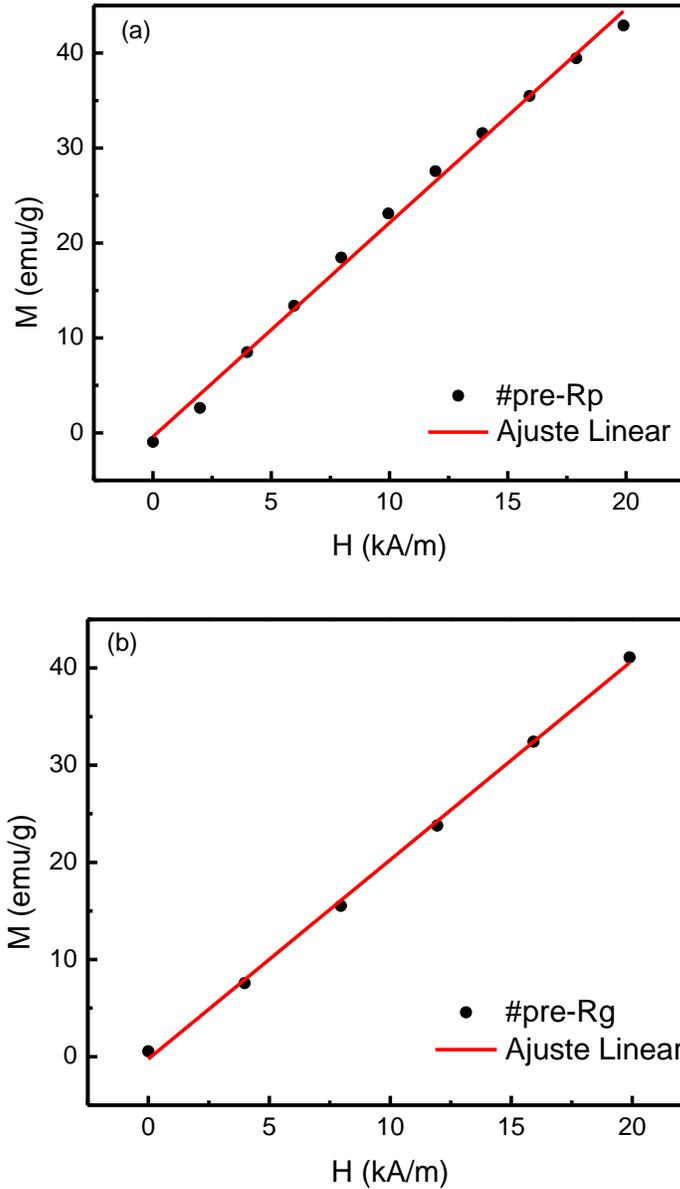


Figura 25: Ajuste linear das curvas de magnetização a baixo campo para a determinação da susceptibilidade magnética das amostras (a) #pre-Rp e (b) #pre-Rg (#d-Rp e #d-Rg são precursoras da #Rg e #Rg, de maior e menor tamanho cristalino médio, respectivamente).

Tabela 7: Parâmetros magnéticos das amostras #pre-Rp, #pre-Rg e #As.

Amostra	M_s (300K) (emu/g)	χ
#Rp	$43,7 \pm 0,9$	-
#Rg	$42,8 \pm 0,9$	-
#pre-Rp	$42,9 \pm 0,9$	$2,2 \pm 0,02$
#pre-Rg	$45,8 \pm 0,9$	$2,0 \pm 0,04$
#As	$56,0 \pm 1,0$	$1,1 \pm 0,02$

5.2.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

5.2.5.a RBBR

A Figura 26 apresenta os resultados da análise FT-IR para as amostras #pre-Rp, #Rp e CTAB. O objetivo foi verificar o recobrimento da amostra #pre-Rp com CTAB. A amostra resultante do recobrimento, #Rp (linha vermelha), apresenta bandas novas referentes ao CTAB. Pode-se observar as bandas na faixa de 2851 cm^{-1} e 2922 cm^{-1} , que são associadas à vibração do estiramento da ligação CH [159], e bandas em torno de 1480 cm^{-1} referentes ao estiramento $\text{CH}_3\text{—N}^+$ [160]. Ambas estão presentes na #Rp e no CTAB, mas não na partícula que não foi recoberta com CTAB #pre-Rp, evidenciando a presença de CTAB na amostra #Rp, o que indica seu recobrimento.

Os picos na faixa de 559 e 582 cm^{-1} em ambas as Figuras (26 e 27), referentes ao estiramento Fe—O [159] indicam a formação dos sítios tetraédricos da ferrita espinélio nas amostras [161,162].

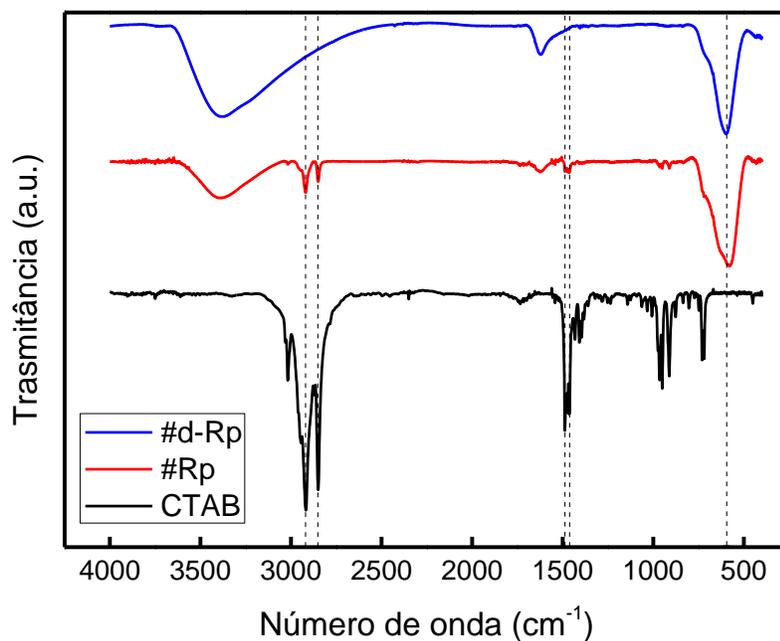


Figura 26: Espectro FT-IR das amostras #pre-Rp (nanopartícula sem recobrimento de CTAB), #Rp (amostra #pre-Rp com recobrimento de CTAB) e do CTAB (surfactante brometo de cetiltrimetilamônio utilizado no recobrimento das nanopartículas).

5.3.8.b As(V)

No caso do estudo da remoção de As(V), a análise de FT-IR objetivou mostrar que houve adsorção de As(V). A Figura 24 apresenta o recorte da espectroscopia de FT-IR da amostra #As antes e após passar por adsorção de As(V). A interação do As(V) com os grupos hidroxila é indicada pela nova banda que surge por volta de 800 a 900 cm^{-1} , correspondente à vibração de estiramento da ligação O-As [63].

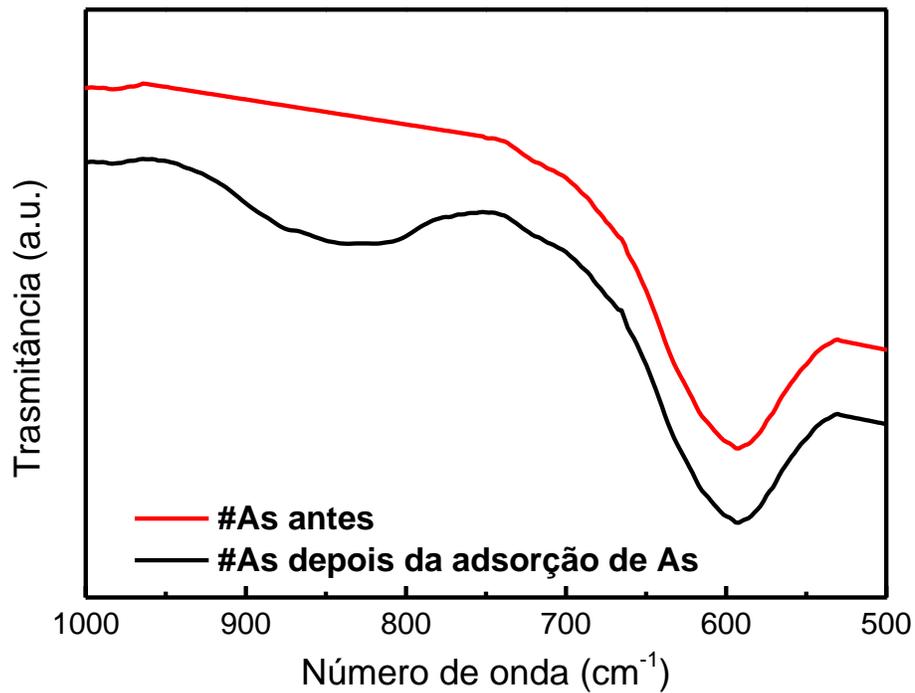


Figura 27: FT-IR da amostra #As antes e depois da adsorção do As(V).

5.3 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

5.3.1 ISOTERMAS

Os resultados dos testes de isoterma foram ajustados aos modelos de Langmuir e de Freundlich (Figuras 28, 29 e 30). Os parâmetros correspondentes são apresentados na Tabela 8.

5.3.1.a RBBR

O modelo de isoterma de Langmuir obteve maior coeficiente de determinação e menor MAPE para os testes com as amostras #Rg e #Rp do que o modelo de isoterma de Freundlich, o que indica que a adsorção ocorre em monocamada. Os valores de $q_{m\acute{a}x}$, K_L e K_F foram maiores para a amostra #Rp, revelando que sua capacidade de adsorção é superior a amostra #Rg, o que pode ser atribuído a maior área superficial da #Rp. O parâmetro R_L , que ficou entre 0 e 1 para ambas as amostras, indica que a adsorção é favorável, conforme outros trabalhos [59,60,116,117,119,163] independentemente da concentração [41]. A capacidade máxima de adsorção de ambas as amostras para RBBR foi superior a outros nanoadsorventes magnéticos relatados na literatura, como por exemplo $CaFe_2O_4$ [165] que obteve $q_{m\acute{a}x}$ de 0,8 e 40,9 mg/g para remoção de *crystal violet* e *congo red*, e $MnFe_2O_4$ [166] que obteve um $q_{m\acute{a}x}$ de 32,2 mg/g em um sistema binário de *congo red* com azul de metileno. Por outro lado, nanocompósitos magnéticos aplicados para outros corantes obtiveram um $q_{m\acute{a}x}$ superior, como por exemplo as nanopartículas magnéticas *b-cyclodextrinechitosan* [167], com $q_{m\acute{a}x}$ de 2,8 g/g para remoção de azul de metileno, óxido de magnético *b-cyclodextrin-graphene* [168] com $q_{m\acute{a}x}$ de 990,1 mg/g a temperatura de 45°C para verde malaquita. Nesses casos a capacidade de separação magnética do nanoadsorvente deve ser avaliada, considerando-se que a magnetização dele deve diminuir na ordem de quase 4 vezes, provavelmente necessitando de um processo adicional de filtração convencional ou ajuste do campo aplicado.

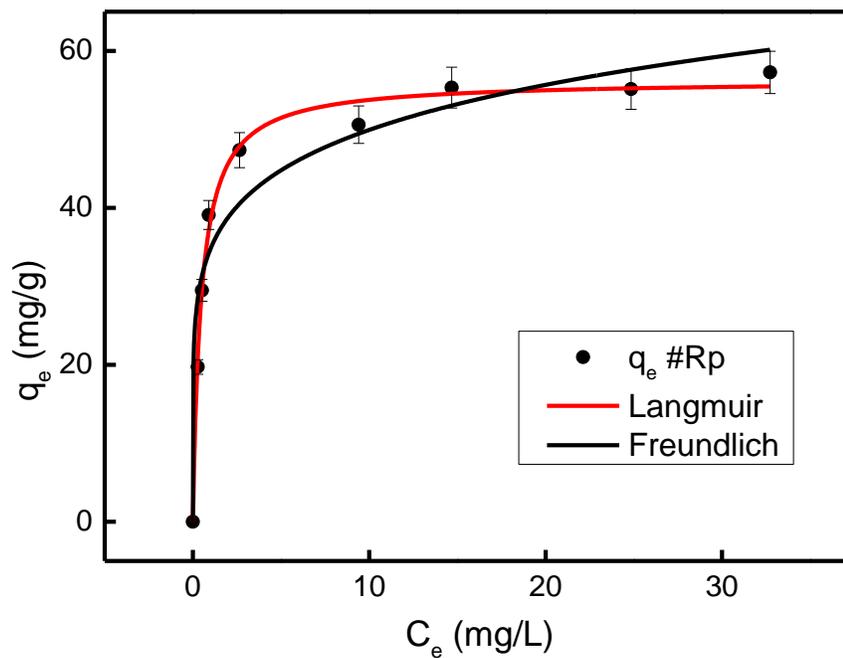


Figura 28: Isotermas de Freundlich e Langmuir para amostra #Rp (amostra de menor tamanho cristalino médio).

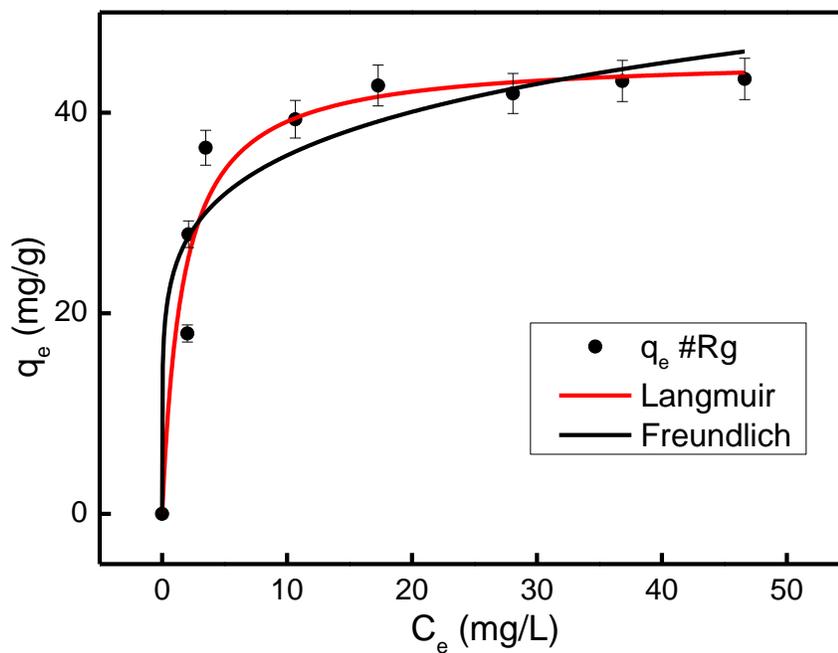


Figura 29: Isoterma de Freundlich e Langmuir para a amostra #Rg (amostra de maior tamanho cristalino médio).

5.3.1.b As(V)

Para o teste com a amostra #As, os resultados se ajustaram melhor ao modelo de Freundlich do que o de Langmuir, indicando que a adsorção de As(V) pode ocorrer em multicamadas na superfície com distribuição de energia heterogênea. O parâmetro n confirma um processo de adsorção favorável, conforme outros trabalhos [87,120]. A capacidade máxima de adsorção estimada pelo formalismo de Halsey foi de 46,9 mg/g, com um pH final 6,4. Esse resultado é superior ou comparável com a literatura recente, podendo-se citar nanopartículas γ -Fe₂O₃ (50,0 mg/g, pH 3) [35], mistura de γ -Fe₂O₃ e CaCO₃ (11,12 mg/g, pH 5) [65], CoFe₂O₄ (73,8 mg/g, pH 7) [53], Fe₃O₄@CTAB (23,07 mg/g, pH 6) [51], MnFe₂O₄ (27,98 mg/g, pH 2) [54], Fe₃O₄ (44,1 mg/g, pH 3) [53] e CuFe₂O₄ (45,66 mg/g, pH 3,7, 36,53 mg/g, pH 7,1, 15,06 mg/g, pH 11,2 [90]).

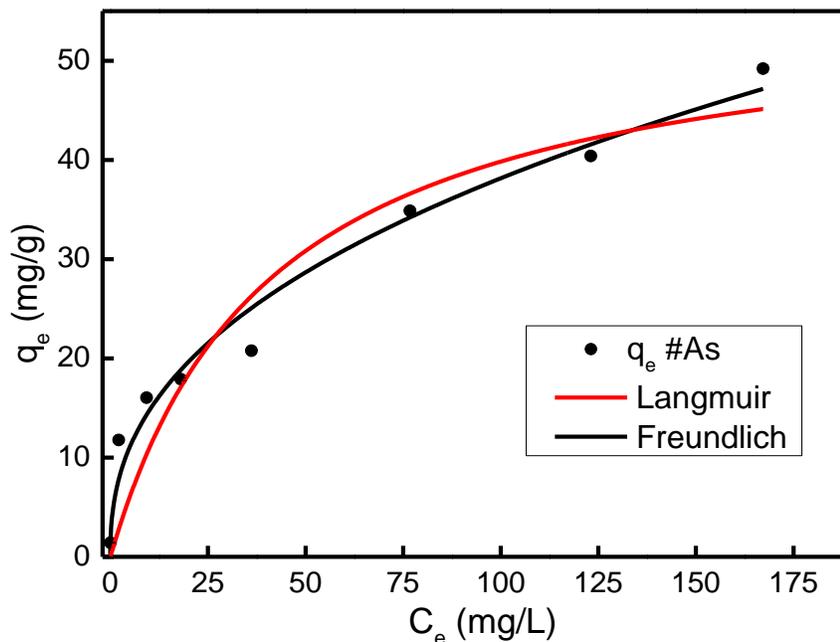


Figura 30: Isoterma de adsorção de As(V) pela amostra #As com curvas de ajuste aos modelos de Freundlich e Langmuir. As barras de erro estão presentes mas são muito pequenas para visualização.

Tabela 8: Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção de RBBR (#Rg e #Rp) e As(V) (#As).

Amostra	Poluente	Parâmetros do Modelo de Langmuir					Parâmetros do Modelo de Freundlich				
		q_{max} (mg/g)	K_L (L/ mg)	R_L	R^2	MAPE (%)	n	q_{max} (mg/g)	K_F (mg ^{1-1/n} / g L ^{1/n})	R^2	MAPE (%)
#Rp	RBBR	56,3 ± 0,9	2,1 ± 0,2	0,02	0,993	2,86	6,4 ± 1,0	-	34,8 ± 2,3	0,936	11,69
#Rg	RBBR	45,6 ± 2,1	0,6 ± 0,1	0,05	0,943	14,20	6,0 ± 1,6	-	24,4 ± 3,1	0,895	15,54
#As	As(V)	56,3 ± 8,8	0,02 ± 0,01	-	0,890	33,3	2,4 ± 0,2	46,9 ± 1,9	5,7 ± 1,0	0,972	12,10

5.3.2 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONTATO E CINÉTICA DE ADSORÇÃO

As Figuras 31, 32 apresentam os comportamentos cinéticos da adsorção de RBBR (pelas amostras #Rp e #Rg) e a Figura 35 os da remoção de As(V) (pela amostra #As) com as curvas de ajuste aos modelos Pseudo Primeira-Ordem (PPO), Pseudo Segunda-Ordem (PSO) e de Elovich. Os parâmetros cinéticos calculados são apresentados na tabela 8 para remoção de RBBR e de As(V).

Afere-se que quanto maior o tempo de contato, dentro do intervalo estudado, maior a porcentagem de remoção de poluente, seguindo um aumento elevado nas primeiras unidades de tempo, e posterior estabilização na remoção.

O ajuste ao modelo de difusão intrapartícula é apresentado nas Figuras 33, 34 e 36. É revelado que, para todas as amostras, o processo de adsorção é controlado por um mecanismo de múltiplas etapas. Evidenciam-se dois estágios lentos associados ao processo de transporte. Um deles é a difusão em filme (*film diffusion*), onde as moléculas de adsorvato são transportadas da fase líquida *bulk* para a superfície externa do adsorvente atravessando a camada limite hidrodinâmica, e o outro estágio envolve difusão das moléculas de adsorvato do exterior do adsorvente para dentro dos poros do adsorvente, a difusão intrapartícula (*intraparticle diffusion*) [126].

5.3.2.a RBBR

No caso da amostra #Rp, 90,0% da capacidade máxima de adsorção do adsorvente foi alcançada em menos de 5 minutos de contato, enquanto a #Rg levou aproximadamente

15 minutos para a mesma porcentagem. O tempo necessário para os adsorventes atingirem 50,0% de q_e ($t_{1/2}$) foi cerca de 38 segundos para a #Rp e 1 minuto e 35 segundos para a #Rg para remoção de RBBR. Os parâmetros cinéticos calculados são apresentados na Tabela 9 para remoção de RBBR.

A adsorção foi significativamente mais rápida com os nanoadsorventes propostos do que o encontrado na literatura para remoção de RBBR com materiais diversos. Por exemplo, Silva et al [169] utilizaram carvão ativado mesoporoso de lodo de esgoto de lavanderia industrial e alcançaram o tempo de equilíbrio de 120 minutos com a concentração inicial de 60 mg/L e 90 minutos com a concentração inicial de 20 e 40 mg/L, e dosagem de 1 g/L de adsorvente. Mate et al [164] utilizaram um hidrogel biodegradável e levou-se 420 minutos para alcançar-se o tempo de equilíbrio, com dosagem de 5 g/L de adsorvente. Janaki et al [170] utilizaram o compósito polimérico *polyaniline/extracellular* para a adsorção de diversos corantes e alcançaram um tempo de equilíbrio de 50 minutos para concentração inicial de 0.5 mmol/L de RBBR, com dosagem de 0,3 g/L de adsorvente.

Até os tratamentos de degradação de RBBR mais rápidos ainda são mais lentos do que a adsorção com os nanoadsorventes propostos. Por exemplo, Pype et al [171] estudaram a degradação de efluente misto contendo RBBR e outros corantes, e a degradação de RBBR levou de 1 a 4 horas, com concentração inicial de RBBR de 0,2 g/L a 0,6 g/L. Kumar et al [172] utilizaram nanopartículas magnéticas funcionalizadas com enzimas para degradação de RBBR e outros corantes e levaram 120 minutos para se alcançar descoloração de 96%, com concentração inicial de corantes de 50 mg/L.

O modelo de Pseudo-Segunda Ordem descreveu melhor a adsorção de RBBR, conforme maiores coeficientes de determinação e menores MAPE obtidos, o que indica que há relativamente baixa concentração inicial de RBBR em solução [129], e que o nanoadsorvente pode ser abundante em sítios ativos [173]. A taxa inicial de adsorção h_0 foi maior para a amostra #Rp do que para a #Rg, devido a sua maior área superficial.

O parâmetro R_w é o fator de equilíbrio de aproximação, definido como

$$R_w = \frac{1}{1+q_e k_2 t_{ref}}, \quad (27)$$

onde t_{ref} (min.) é o maior tempo de contato nos experimentos de cinética e k_2 é a constante do modelo de PSO. Ele foi calculado para as amostras #Rp e #Rg, que se ajustaram melhor ao modelo de PSO. O valor de R_w está associado à curva cinética da adsorção, fornecendo informação relativa ao tempo de operação e quantidade de adsorção. Ele é influenciado pelas propriedades da solução, adsorvente, adsorvato e principalmente pelo tamanho do adsorvente, que no caso, não teve um efeito importante, resultando em valores próximos e na faixa entre 0,1 a 0,01, o que é característico de curvas cinéticas bastante curvas e de equilíbrio próximo [174].

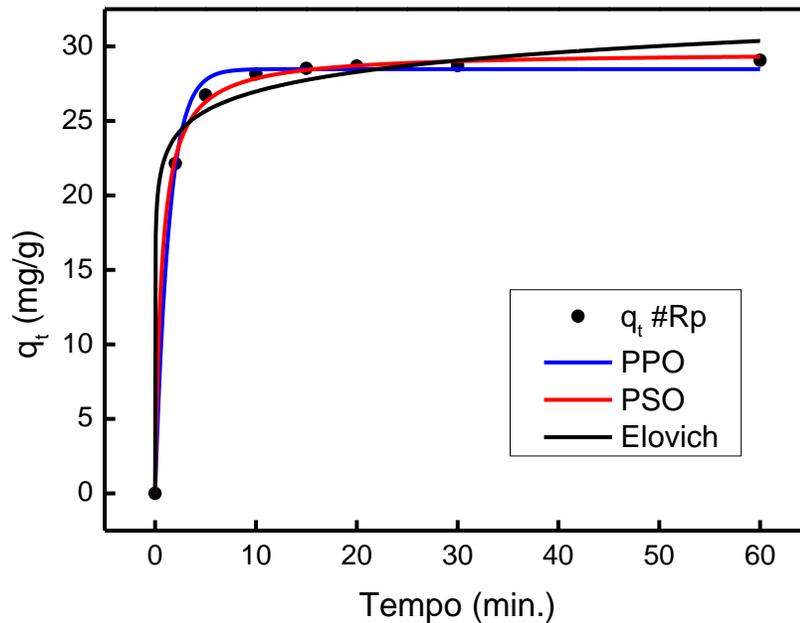


Figura 31: Cinética de adsorção de RBBR pela amostra #Rp (amostra de menor tamanho cristalino médio), com ajustes aos modelos de Pseudo Primeira-Ordem (PPO), Pseudo Segunda-Ordem (PSO) e Elovich.

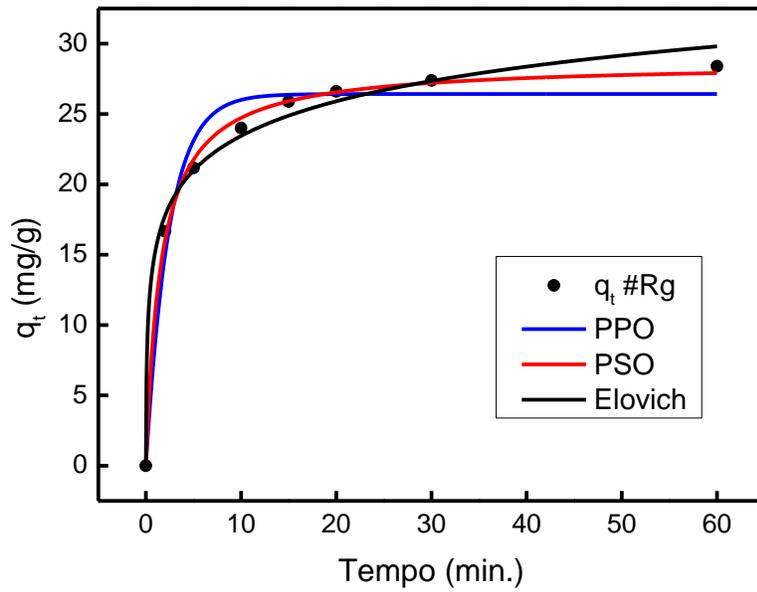


Figura 32: Cinética de adsorção de RBBR pela amostra #Rg (amostra de maior tamanho cristalino médio), com ajustes aos modelos de Pseudo Primeira-Ordem (PPO), Pseudo Segunda-Ordem (PSO) e Elovich.

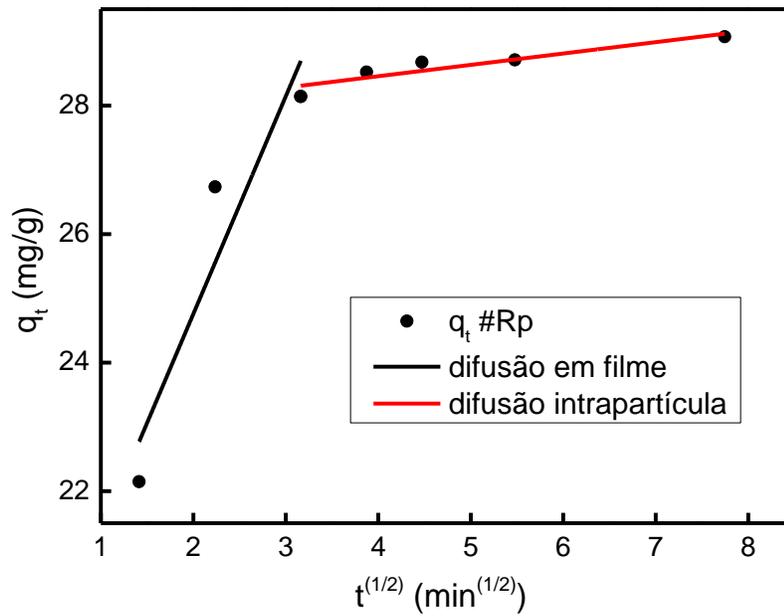


Figura 33: Cinética de adsorção de RBBR pela amostra #Rp (amostra de menor tamanho cristalino médio), com ajustes ao modelo de difusão intrapartícula.

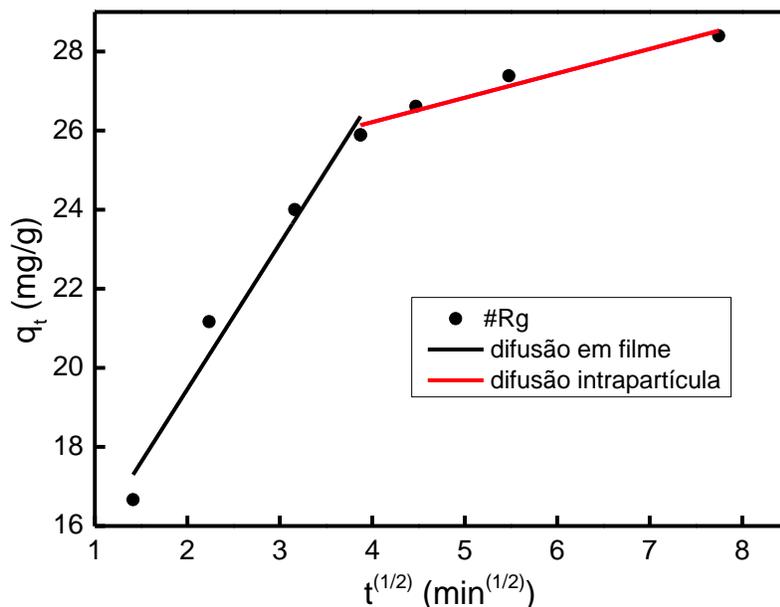


Figura 34: Cinética de adsorção de RBBR pela amostra #Rg, com ajuste ao modelo de *Film Diffusion*.

5.3.2.b As(V)

Já para a adsorção de As(V) pela amostra #As, o tempo necessário para adsorção de 50,0% calculado foi de quase 34 minutos. Para #As, a remoção de As(V) foi rápida nas primeiras 7 horas e alcançou 85,4% da adsorção no equilíbrio após 24h.

No caso da remoção de As(V), os resultados se ajustaram melhor ao modelo de Elovich, indicando que a superfície do nanoadsorvente é energeticamente heterogênea e que a etapa determinante do processo adsorptivo do As(V) na amostra #As envolve quimissorção [130–135]. Resultado similar foi encontrado em estudo sobre adsorção de As(V) em nanopartículas de óxido de ferro em nanotubos de carbono [146].

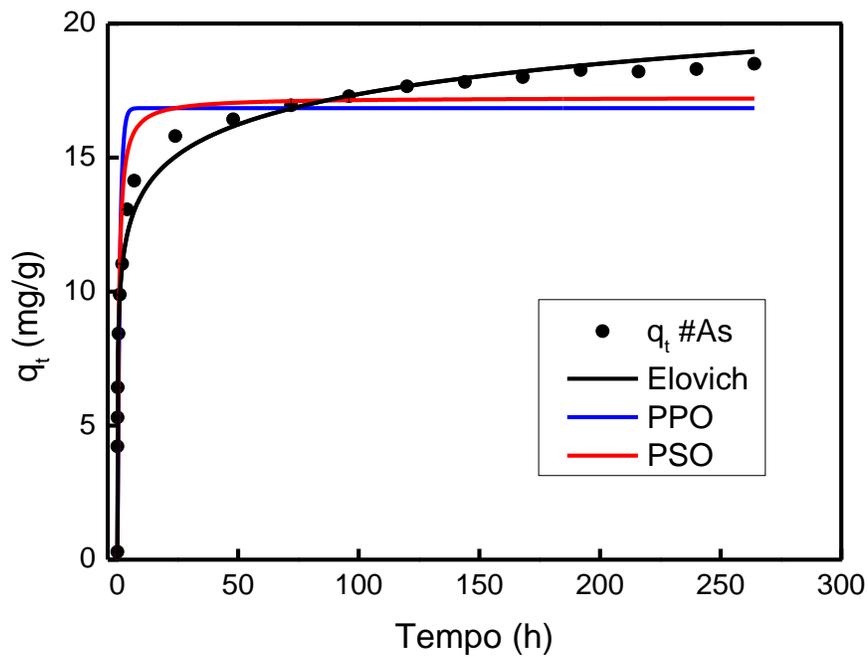


Figura 35: Cinética de adsorção de As(V) pela amostra #As, com ajustes aos modelos de Pseudo Primeira-Ordem (PPO), Pseudo Segunda-Ordem (PSO) e Elovich. As barras de erro são apresentadas mas muito pequenas para serem vistas.

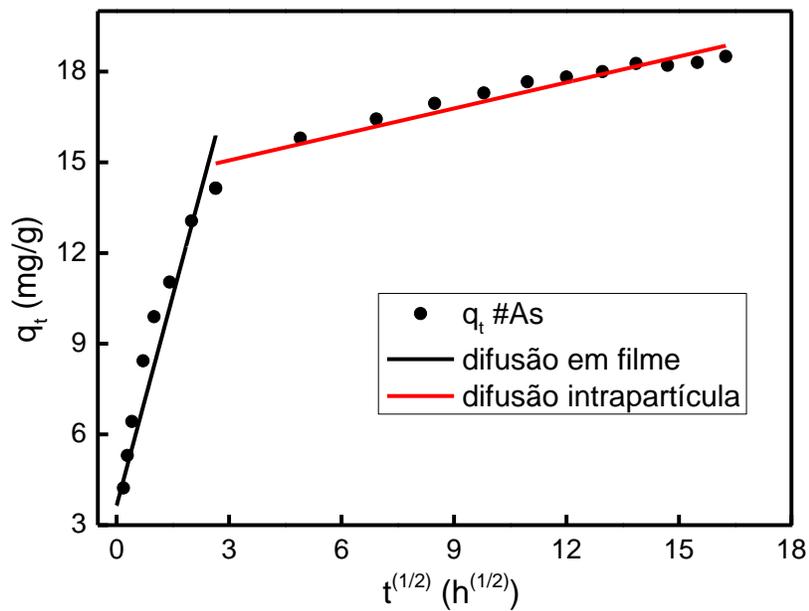


Figura 36: Cinética de adsorção de As(V) pela amostra #As, com ajustes ao modelo de difusão intrapartícula.

Tabela 9: Parâmetros cinéticos calculados para remoção de RBBR e As(V) com as amostras #Rg, #Rp e #As.

Amostra	Poluente	Modelo de Pseudo Primeira-Ordem (PPO)						
		k_1 (min ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R^2	MAPE (%)			
#As	As(V)	1,002 ± 0,247	16,9 ± 0,6	0,840	20,5			
#Rg	RBBR	0,414 ± 0,064	26,4 ± 0,7	0,970	5,88			
#Rp	RBBR	0,730 ± 0,041	28,5 ± 0,2	0,997	1,41			
		Modelo de Pseudo Segunda-Ordem (PSO)						
		k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R^2	MAPE (%)	R_w	h_0 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)
#As	As(V)	0,103 ± 0,025	17,2 ± 0,5	0,915	15,1	-	0,511	33,722
#Rg	RBBR	0,022 ± 0,002	28,6 ± 0,33	0,997	1,80	0,011	18,066	1,586
#Rp	RBBR	0,053 ± 0,003	29,6 ± 0,2	0,999	0,93	0,026	46,473	0,637
		Modelo de Elovich						
		α_1 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	β_1 (mg g ⁻¹)	R^2	MAPE (%)			
#As	As(V)	671,8 ± 133,9	0,612 ± 0,015	0,993	3,1			
#Rg	RBBR	260,6 ± 145,9	0,285 ± 0,026	0,991	3,3			
#Rp	RBBR	288,2 ± 86,9	0,528 ± 0,118	0,986	3,8			

Resumidamente, pelo modelo de difusão intrapartícula, o processo de adsorção tem dois estágios principais: difusão no filme e difusão intrapartícula, sendo o primeiro o dominante, conforme maior inflexão observada (Figuras 33, 34 e 36), o que significa dependência mais aguda da difusão no filme com o tempo. O tempo de equilíbrio de adsorção do As(V) é relativamente longo comparado com a literatura [57]. Porém, como as amostras podem ser reutilizadas, existe a possibilidade de remover uma maior porcentagem de As(V) em menor tempo de contato.

É notável que a rapidez da adsorção do RBBR é extremamente maior do que o relatado para muitos outros adsorventes. Além disso, os ajustes ao modelo de PSO (#Rp e #Rg) indicam que a concentração inicial do corante foi baixa para os testes realizados, com a superfície das amostras ricas em sítios ativos, o que aponta que em aplicações práticas os nanoadsorventes propostos poderiam ser utilizados em soluções mais concentradas. Isso tudo é vantajoso para a indústria na hora de projetar o sistema de tratamento, pois um dos fatores avaliados é o tempo, e quanto menor ele for, e maior a eficiência do tratamento, menor o custo de operação.

5.3.3 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E ESTUDO TERMODINÂMICO

Este teste foi realizado apenas para remoção de RBBR devido à indisponibilidade de equipamento no tempo do estágio na *McGill University*.

Para explorar o mecanismo envolvido no processo de adsorção de RBBR pelas amostras #Rp e #Rg e investigar a influência da temperatura na eficiência da adsorção, foram calculados e avaliados os parâmetros termodinâmicos ΔG , ΔH e ΔS e estimado T_0 . K_c foi obtido pela Equação 26, ΔG pela Equação 24 e ΔH e ΔS foram obtidos pela equação de van't Hoff (Equação 24), plotando-se de $\ln(K_c)$ versus $\frac{1}{T}$ [49,141,142] (Figuras 37 e 38). Todos os parâmetros encontrados são apresentados na Tabela 10.

Os valores negativos de ΔG obtidos (Tabela 10) indicam que a adsorção é um processo espontâneo e favorável na faixa de temperatura estudada. Foi observado que quanto maior a temperatura, mais espontâneo é o processo de adsorção. A literatura [138,141,143,144] sugere que $-20 < \Delta G < 0$ kJ/mol são valores típicos de fisissorção, e $-400 < \Delta G < -80$ kJ/mol são valores típicos de quimissorção (Tabela 3). Os valores obtidos de ΔG no presente trabalho não se enquadram em nenhum desses intervalos, sendo necessária a análise de outros parâmetros para classificar o processo de adsorção em químico ou físico. Os valores de ΔH abaixo de 84 kJ/mol são típicos de energias adsorptivas de ligação física, conforme valores na Tabela 3, que indicam que a adsorção tem caráter físico [175].

Os valores positivos ΔS (Tabela 10) correspondem ao aumento da desordem na interface sólido líquido durante o processo de adsorção, provavelmente atribuída a entropia translacional extra das moléculas de água liberadas na solução aquosa durante o processo de adsorção, que estavam previamente adsorvidas [141,148], que compensa a possível organização do sistema com a adsorção do corante no adsorvente. Os valores positivos de ΔS° indicam ainda que os nanoadsorventes possuem afinidade pelas moléculas de corante, em conformidade com outros estudos de adsorção com corantes [135,140]. No caso da adsorção do RBBR aos nanoadsorventes propostos, essa afinidade independe da temperatura, já que a variação de entalpia é negativa.

Por fim, ao avaliar-se a espontaneidade do processo adsorptivo de RBBR nos adsorventes propostos com outros trabalhos de remoção de RBBR da literatura, o ΔG foi mais favorável no presente trabalho do que em outros trabalhos [60,164,169,175].

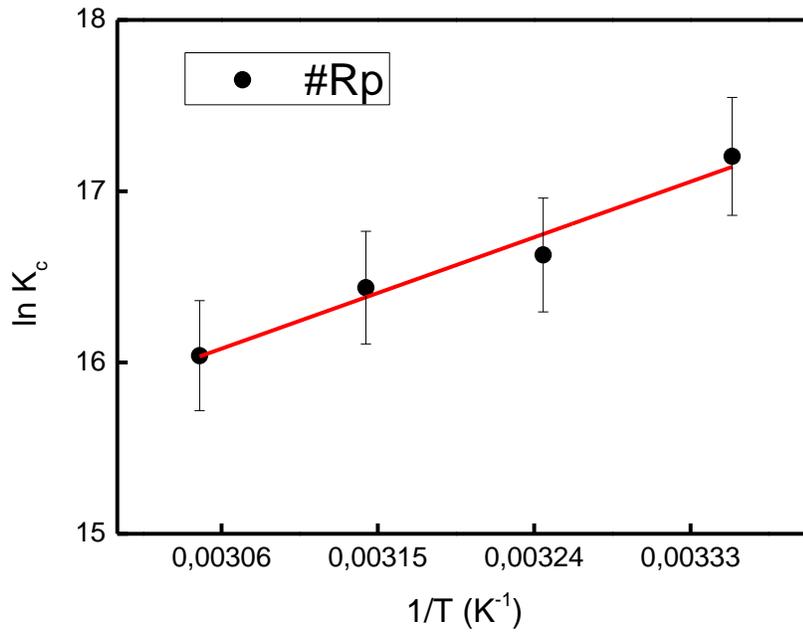


Figura 37: Ajuste ao modelo de van't Hoff para obtenção dos parâmetros termodinâmicos ΔS e ΔH (Tabela 8) da amostra #Rp (amostra de menor tamanho cristalino médio para remoção de RBBR).

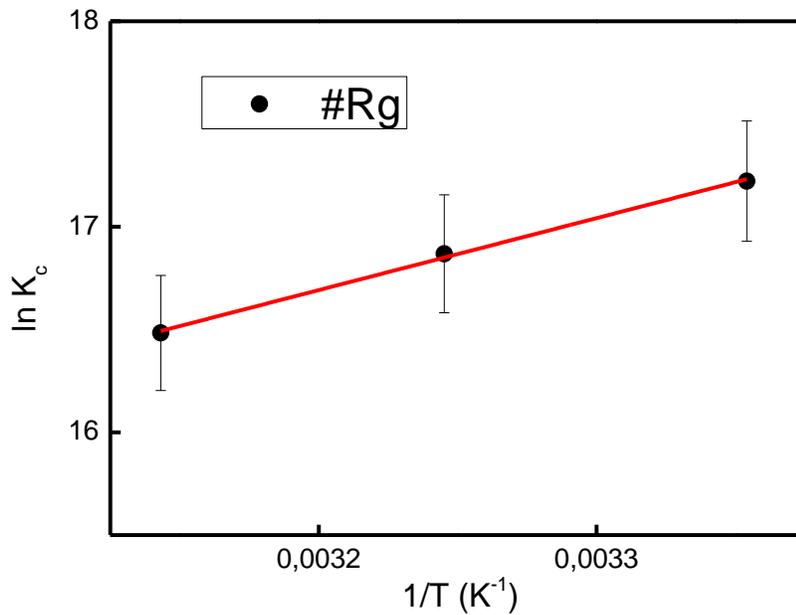


Figura 38: Ajuste ao modelo de Vant Hoff para obtenção dos parâmetros termodinâmicos ΔS e ΔH (Tabela 8) da amostra #Rg (amostra de maior tamanho cristalino médio para remoção de RBBR).

Tabela 10: Parâmetros termodinâmicos obtidos para remoção de RBBR pelas amostras #Rp e #Rg.

<i>Amostra</i>	<i>T (K)</i>	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)	R^2
#Rp	298,15	-42,64 ± 0,67			
	308,15	-42,60 ± 0,72			
	318,15	-43,48 ± 1,45	-30,02 ± 3,79	41,83 ± 5,27	0,953
	328,15	-43,76 ± 1,66			
#Rg	298,15	-42,69 ± 0,92			
	308,15	-43,22 ± 1,67	-29,12 ± 1,27	45,59 ± 1,99	0,996
	318,15	-43,60 ± 2,15			

5.3.4 INFLUÊNCIA DA TAXA DE AGITAÇÃO

Este teste foi realizado apenas para remoção de RBBR devido à indisponibilidade de equipamento no tempo do estágio na *McGill University*.

A energia cinética inserida no sistema pela taxa de agitação maximizou a interação entre os íons e os sítios de adsorção do adsorvente na solução. Quanto maior a taxa de agitação, maior foi a porcentagem de remoção (Figura 39), em concordância com trabalho anterior [85]. O aumento da taxa de agitação permitiu o sistema ficar mais homogêneo, com os nanoadsorventes mais dispersos e com maior área superficial exposta.

A taxa de agitação de 400 RPM foi suficiente para fazer a remoção do RBBR, similarmente com trabalho anterior para remoção de corante [69], sendo a taxa adotada para os testes do presente trabalho.

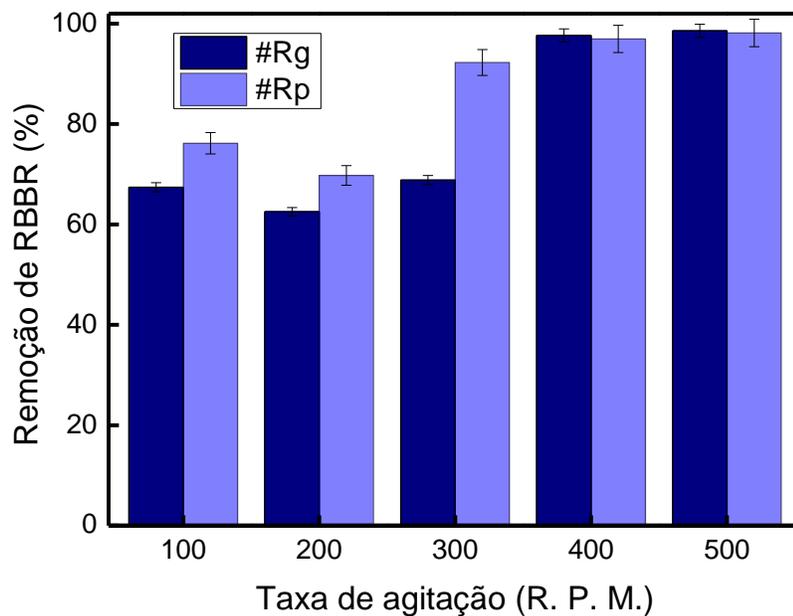


Figura 39: Influência da taxa de agitação na adsorção na remoção de RBBR pelas amostras #Rp e #Rg (amostras de menor e maior tamanho cristalino médio para remoção de RBBR, respectivamente).

5.3.5 INFLUÊNCIA DO pH

5.3.5.a RBBR

Na faixa de pH investigada, os grupos quaternários de amônio ($-N(CH_3)_3^+$) do CTAB proporcionam carga superficial positiva para as amostras #Rp e #Rg. Eles podem interagir com os grupos sulfonato do corante RBBR ($-SO_3^-$), que exibem carga negativa mesmo em mais ácidas soluções, devido a seus valores negativos de pKa. Nos diferentes pHs estudados, foi observado decréscimo da remoção de RBBR com o aumento do pH (Figura 40). Isso se deve ao fato de os íons hidroxila (OH^-), mais abundantes nos pHs mais básicos, competirem com o RBBR pelos sítios positivos do nanoadsorvente, reduzindo assim a eficiência na adsorção. Porém, em pHs básicos ainda ocorrem as interações hidrofóbicas entre as regiões apolares do RBBR e a cauda hidrofóbica do CTAB, que não são afetadas pela presença dos OH^- . A remoção de RBBR foi, ainda, maior para a amostra #Rp com relação à #Rg, em todos os valores de pH estudados, em consequência da diferença entre as suas áreas superficiais.

Em suma, as amostras #Rp e #Rg podem ser usadas numa ampla faixa de pH, com maior sucesso em pHs baixos, e como em outros testes, a amostra de menor tamanho médio obteve desempenho levemente melhor em todos os valores de pH.

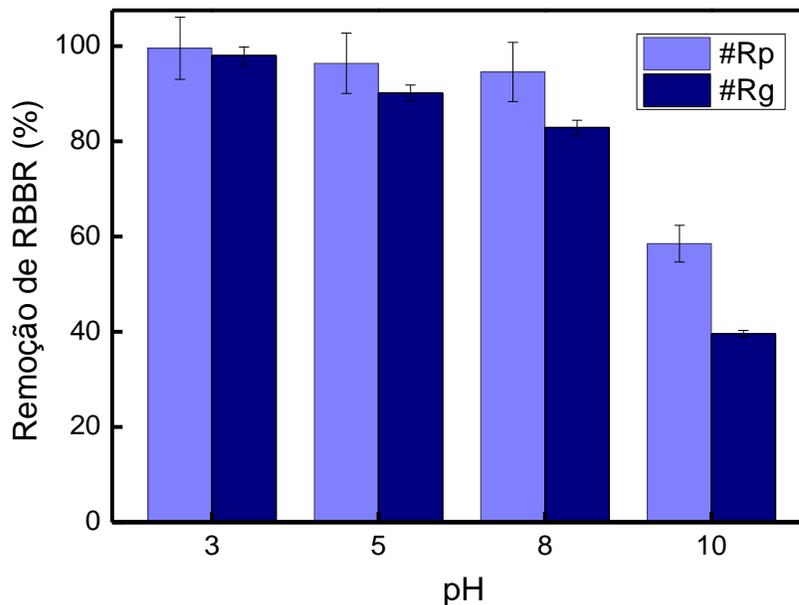


Figura 40: Influência do pH na adsorção de RBBR pelas amostras #Rp e #Rg (amostras de menor e maior tamanho cristalino médio para remoção de RBBR, respectivamente).

5.3.5.b As(V)

No caso do arsênio o valor do pH do meio é um importante fator no processo de adsorção, devido a mudança de suas formas de especiação com o pH (Figura 41). Ele interfere tanto determinando a carga do As(V) quanto na superfície do nanoadsorvente [35,176]. Foi observado que, após o processo de adsorção, todas as amostras sofreram alteração no pH, exceto a amostra de pH 2. As de pH inicial igual a 8 e 11 diminuíram para 7,8 e 7,9, respectivamente. As amostras de pH igual a 3, 4,5, 5 e 6 aumentaram para 3,2, 6,4, 7,3 e 7,7, respectivamente. A superfície da amostra #As sofre protonação e desprotonação dos sítios anfotéricos superficiais $\equiv FeOH$, formando $\equiv FeOH_2^+$ e $\equiv FeO^-$ abaixo e acima, respectivamente, do ponto isoelétrico (IEP) [14,177]. Isso pode ser observado na Figura 21, que mostra a superfície carregada negativamente em pH acima do IEP, e positivamente em pH abaixo do IEP. O pH também determina a especiação do As(V) [178], sendo as formas predominantes H_3AsO_4 em $pH < 2,26$, $H_2AsO_4^-$ em pH

2,26–6,76, HAsO_4^{2-} em pH 6,76–11,29 e AsO_4^{3-} em pH > 11,29 (Figura 3). Logo, em baixos valores de pH, a atração eletrostática entre a superfície positivamente carregada da amostra #As e a espécie com carga negativa do As(V) leva a uma maior quantidade adsorvida, conforme visto na Figura 41. O gradual aumento do pH leva ao aumento da repulsão entre os ânions As(V) e a superfície do adsorvente, que se torna cada vez mais carregada negativamente [54]. Comportamento semelhante também foi relatado em estudos de remoção de As(V) usando adsorventes à base de hidróxido [179] e óxido de ferro [180], em que em condições alcalinas foram encontradas reduções notáveis na capacidade de adsorção. Porém, ainda houve adsorção acima do IEP. Nesse caso, a substituição de grupos hidroxila da superfície por íons HAsO_4^{2-} é o principal mecanismo envolvido no processo de adsorção.

A maioria das diretrizes atualmente aplicadas nas Américas, Ásia e Europa para águas residuais de arsênico afirma que o pH dos efluentes tratados deve ser ajustado para estar na faixa de 6 a 9 antes de ser liberado no ambiente [181]. Nesse contexto, a amostra #As mostra uma vantagem importante, pois não requer ajustes de pH do efluente para que seja descartado após o tratamento quando o pH inicial for 4,5. Por isso, o pH de 4,5 foi escolhido para os testes do presente trabalho, mesmo com o nanoadsorvente apresentando maiores resultados de adsorção em valores mais baixos de pH.

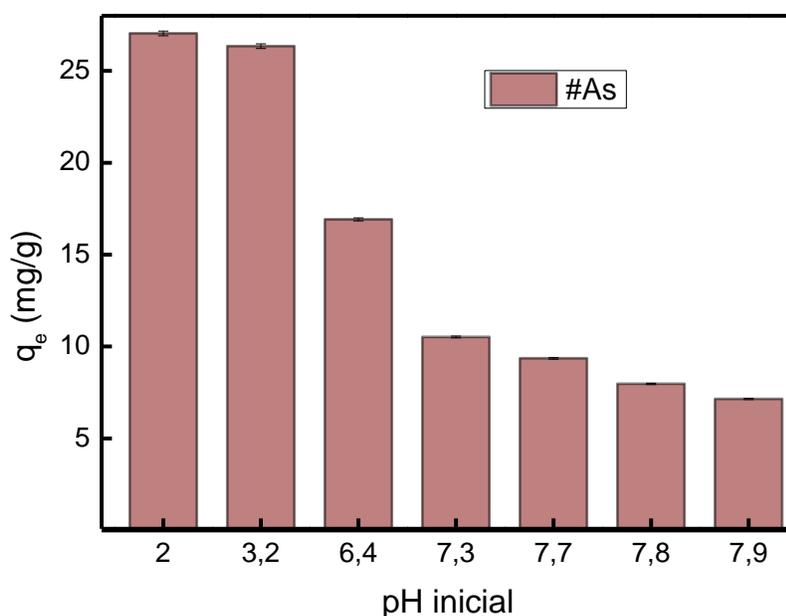


Figura 41: Influência do pH inicial na adsorção do As(V).

5.3.6 INFLUÊNCIA DE INTERFERENTES E FORÇA IÔNICA

Íons presentes em águas naturais e efluentes podem competir pelos sítios de adsorção com o As(V) e com o RBBR ou interferir na força iônica do meio, que também pode afetar a adsorção. No presente estudo, foram exploradas a influência de NaCl e Na₂SO₄ na adsorção de RBBR, que podem ser íons competidores em solução ao mesmo tempo em que aumentam a força iônica. Foi explorada ainda a influência de NaCl – para avaliar a força iônica –, fosfato – íon competidor –, e ácido húmico – representando matéria orgânica – na adsorção de As(V).

5.3.6.a RBBR

Foi observada diminuição na remoção do corante RBBR com a presença dos íons competidores e aumento da força iônica (Figuras 42 e 43). A maior influência foi na presença do Na₂SO₄, que aumenta a força iônica do meio em 4 vezes. Na concentração desse sal de 0,60 g/L, o impacto negativo foi em mais de 54% na remoção com a amostra #Rp e mais de 80% com a #Rg. Por outro lado, a presença do NaCl impactou menos a remoção de corante. As amostras #Rg e #Rp removeram ainda cerca de 72 e 79%, respectivamente, do corante na concentração 2,40 mg/L. Mesmo com concentração vinte vezes superior, a remoção esteve na ordem de 60 a 70%. Resultado similar foi encontrado em estudo prévio, onde concluiu-se que Cl⁻ foi um íon competidor com o RBBR [60]. Parte desses íons pode ter ocupado os sítios adsorptivos e ter repelido eletrostaticamente as moléculas do corante. Além disso, o aumento da força iônica com a presença de eletrólitos no meio aquoso aumenta a dupla camada elétrica difusa que circunda o adsorvente, o que dificulta a aproximação das moléculas de corante em direção à superfície adsorvente [141,182].

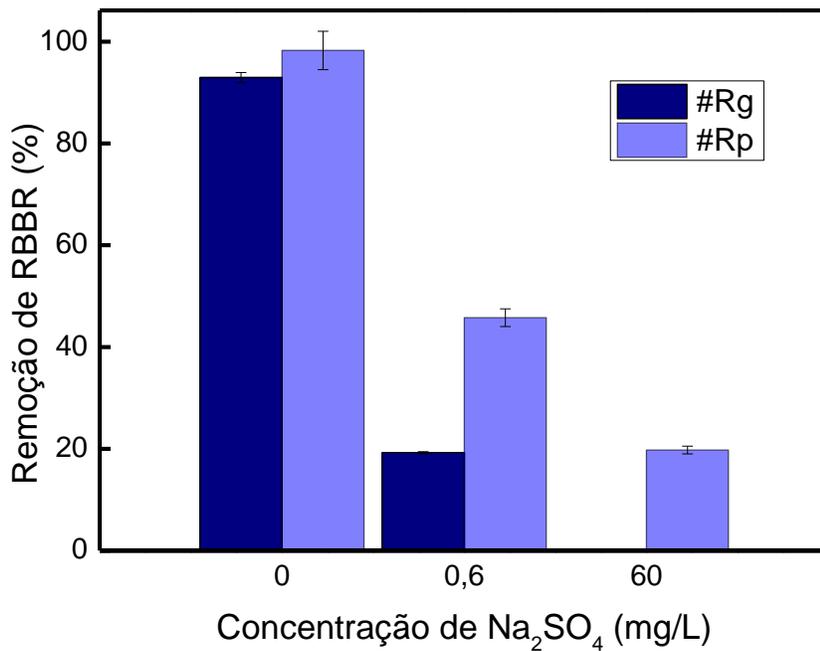


Figura 42: Efeito do Na₂SO₄ na remoção de RBBR.

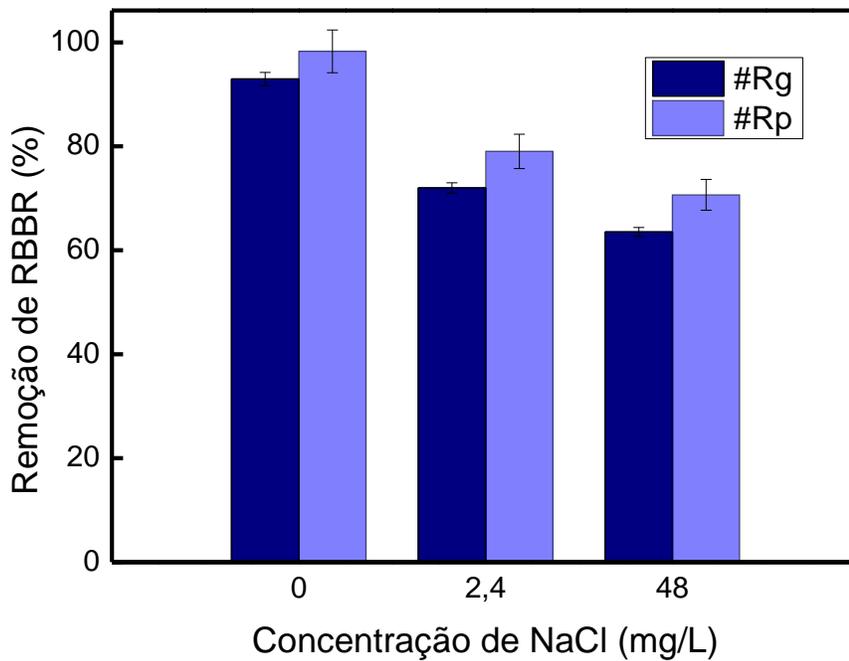


Figura 43: Efeito do NaCl na remoção de RBBR.

5.3.6.b As(V)

No caso da remoção do As(V), a presença de NaCl provocou um leve aumento da adsorção (Figura 44). Esse resultado é consistente com outros trabalhos [131,132,183]. A presença dos íons de sódio pode estar neutralizando a carga dos íons de As(V) adsorvidos adjacentes, na superfície do adsorvente. Isso teria o efeito de fazer com que os íons arsenatos ocupassem menos área superficial. Com menos espaço ocupado, maior quantidade de As(V) poderia ser adsorvida, o que levaria a uma maior capacidade de adsorção.

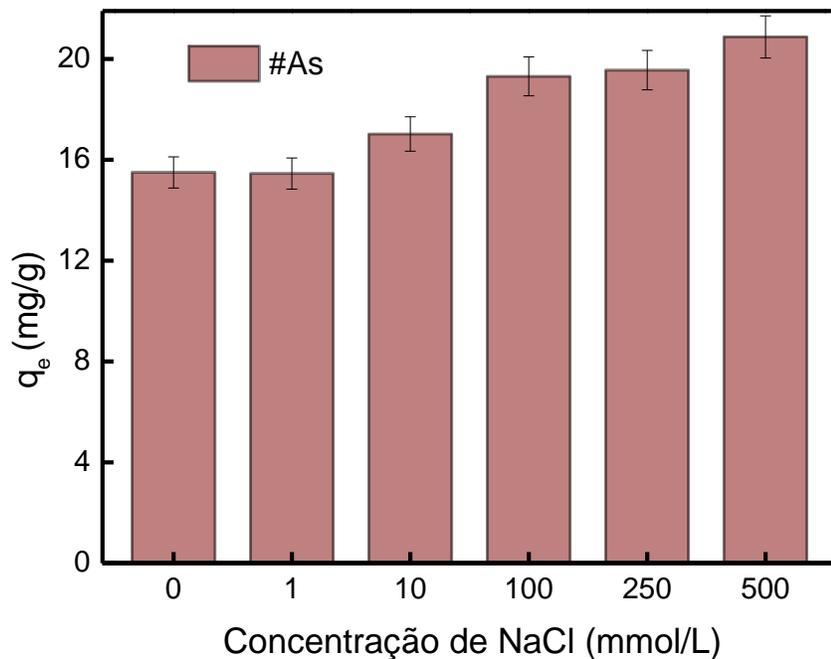


Figura 44: Efeito do NaCl na adsorção do As(V) pela amostra #As.

As Figuras 45 e 46 apresentam a remoção de arsênio na presença de ácido húmico e fosfato, respectivamente. A presença de ácido húmico afetou muito levemente a adsorção do As(V), negativamente, como reportado na literatura [51,184,185]. Como o pK_a da maioria dos grupos funcionais ácidos do ácido húmico está entre 4 e 9 [186], eles são neutros ou carregados negativamente no pH em que os testes foram realizados. Assim, parte deles competiria com o As(V) pelos sítios ativos do nanoadsorvente, que são

carregados positivamente no pH desse teste. Isso explicaria a leve diminuição na remoção de As(V) com o aumento da concentração de ácido húmico.

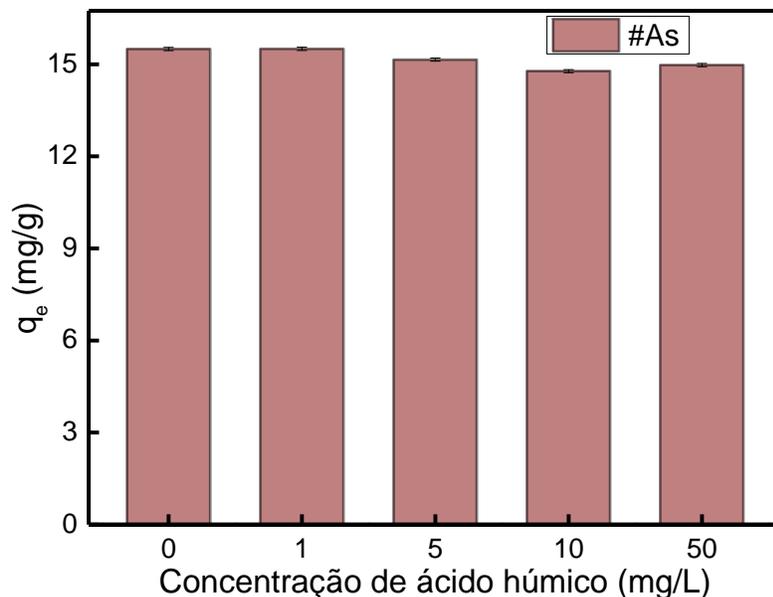


Figura 45: Efeito do ácido húmico na adsorção de As(V) pela amostra #As.

Já a presença de PO_4^{3-} afetou significativamente a remoção de As(V). Com concentração de apenas 0,1 mmol/L, a remoção de As(V) foi reduzida 9,92%, e com concentração de 10 mmol/L, 48,92%. A presença de fosfato também afetou a adsorção de As(V) em outros estudos [51,146]. Isso já era esperado porque o fosfato possui estrutura similar ao arsenato [187], e tende a formar complexos de esfera interna com oxi-hidróxido de ferro [187]. Kwon et al. [188] relataram que a pH 4,2-5,7, um complexo bidentado desprotonado é formado entre os fosfatos e hidróxidos de ferro, o que resulta em menor disponibilidade de sítios ativos para adsorção de As(V). Como a concentração utilizada nesse estudo está acima das concentrações típicas de fosfato medido em efluentes industriais [189], o nanoadsorvente proposto deverá ser eficiente para remoção de As(V) em testes com efluentes reais com baixa concentração de PO_4^{3-} .

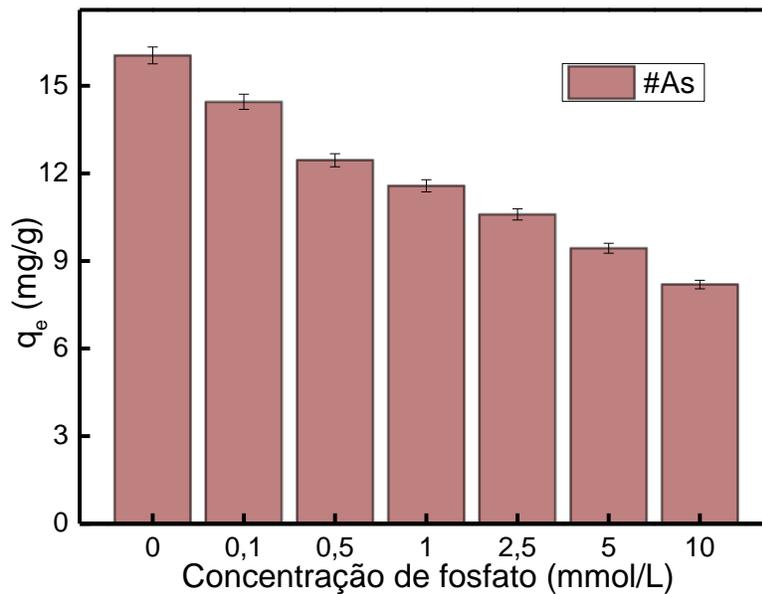


Figura 46: Efeito do fosfato na adsorção de As(V) pela amostra #As.

5.3.7 REUSO DOS NANOADSORVENTES

O teste de reusabilidade de um nanoadsorvente abre as portas para se compreender sua indicação de uso, a possibilidade de redução de custos em sua aplicação, a geração de resíduos secundários, a reversibilidade do processo de adsorção, e a recuperabilidade do poluente. Considerando os resultados obtidos sobre a influência do pH, os testes de reuso foram conduzidos lavando-se os nanoadsorventes com NaOH para serem reutilizados em seguida, conforme reportado na literatura em estudos para dessorção de arsênio [51,53,54,56,63] e dessorção de RBBR [60,190] e outros corantes aniônicos [69,165,191] em nanoadsorventes magnéticos.

5.3.7.a As(V)

A Figura 47 apresenta a quantidade de As(V) adsorvida nos ciclos de uso e reusos da amostra #As. Após os três ciclos de reuso, a amostra #As adsorveu 57,67% da sua capacidade inicial. Esse valor está ligeiramente abaixo do encontrado na literatura, em que

podemos citar o adsorvente de Mn-feroxyhyte, que reteve 60% de sua capacidade após 6 ciclos de reuso [8], nano-Fe₃O₄ revestidas com poliestireno, que após 6 ciclos obtiveram uma eficiência na dessorção de 89,6% [192], e nanopartículas magnéticas γ -Fe₂O₃ retiveram mais do que 40% da sua capacidade inicial de remoção de As(V) [63].

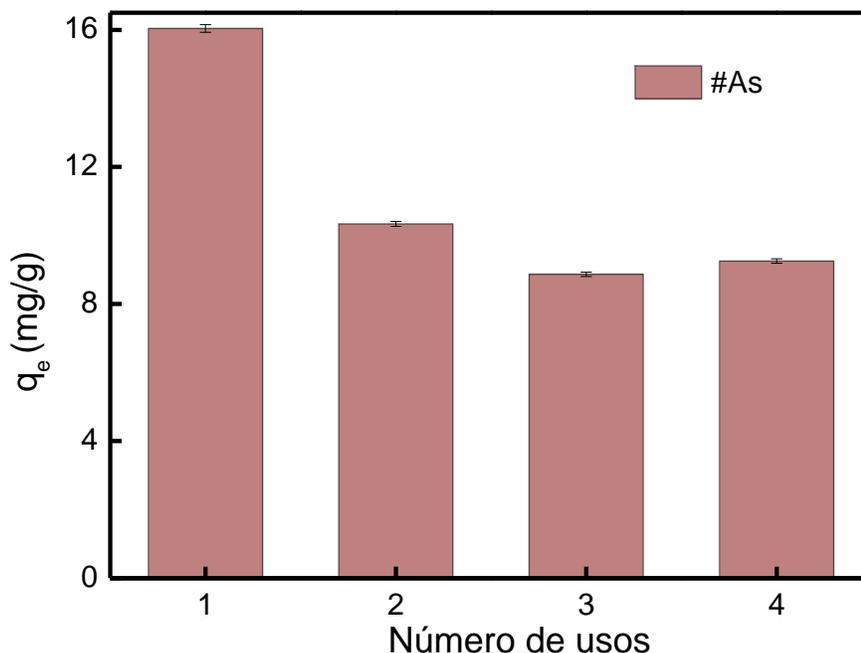


Figura 47: Reusabilidade da amostra #As para remoção de As(V).

5.3.7.b RBBR

A Figura 48 apresenta a quantidade de RBBR adsorvida em cada ciclo de uso e reusos pelas amostras #Rp e #Rg. Elas mantiveram 87,54 e 94,02% de sua capacidade inicial, respectivamente. A recuperação das amostras foi símil ao encontrado na literatura, onde podemos citar o material híbrido macro-reticular magnético funcionalizado com dietilenotriamina [60] que obteve decréscimo em sua eficiência de menos de 5% após 4 ciclos. Outros nanoadsorventes magnéticos obtiveram apenas 73% de dessorção de RBBR em 24h em contato com NaOH [190]. Nanoadsorventes também recobertos com CTAB [69] obtiveram regeneração constante após o segundo uso, e nanopartículas de CaFe₂O₄ apresentaram reusabilidade praticamente constante com 5 ciclos de reuso [165].

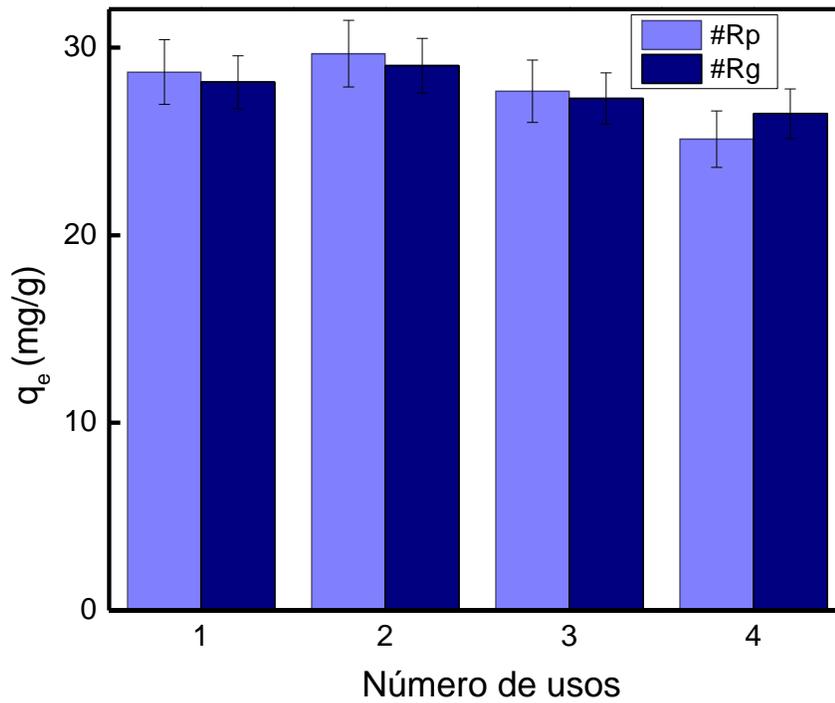


Figura 48: Reusabilidade das amostras #Rp e #Rg para remoção de RBBR (amostra de menor maior tamanho cristalino médio para remoção de RBBR).

Todas as amostras se mostraram aptas a serem reutilizadas nos ciclos estudados, #Rp e #Rg mantendo sua capacidade adsortiva e #As mantendo sua capacidade adsortiva reduzida e aproximadamente constante a partir do segundo uso.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, nanoadsorventes magnéticos foram sintetizados, caracterizados e aplicados para remoção de poluentes de soluções aquosas.

Os nanoadsorventes foram sintetizados pelo método de coprecipitação, em três diferentes amostras, que passaram por tratamento superficial. Duas delas foram recobertas com o surfactante CTAB para remoção do corante RBBR, resultando nas amostras #Rp e #Rg, de dois diferentes tamanhos médios. A outra amostra, #As, foi aplicada para remoção de As(V).

A caracterização por DRX permitiu confirmar a estrutura espinélio das nanopartículas e estimar seu tamanho médio, que se situou na faixa de 7 à 17 nm, dependendo da amostra. As micrografias obtidas na caracterização por MET indicaram que as nanopartículas são aproximadamente esféricas e apresentam certa polidispersão em tamanho. A análise de EDS realizada para a amostra #As confirmou a composição core@shell das nanopartículas. Pelas análises de área superficial, conclui-se que os nanoadsorventes possuem área maior em relação a outros nanoadsorventes magnéticos, mas não superior aos compósitos e materiais não magnéticos. Pela análise de carga superficial, pôde-se conhecer sobre como a carga do nanoadsorvente se comporta em diferentes valores de pH, o que é de extrema relevância para sua aplicação. As caracterizações magnéticas confirmaram que os nanoadsorventes possuem boa resposta quando submetidos a um campo magnético, confirmando que podem ser facilmente separados magneticamente de meio aquoso. A espectroscopia FTIR apontou o recobrimento dos nanoadsorventes com CTAB na #Rp, e confirmou a presença de As(V) na amostra #As.

Os nanoadsorventes foram submetidos a pré-testes de adsorção, e com a constatação da frequência de absorção do RBBR e a verificação dos limites de detecção e quantificação dos poluentes, pôde-se validar a leitura de todos os testes de adsorção, aos quais os nanoadsorventes foram submetidos em seguida, avaliando a influência de diversos fatores.

Conclui-se do teste em que se variou a concentração inicial do poluente que a capacidade de adsorção do adsorvente é maior quanto mais concentrado é o meio. As isotermas obtidas se ajustaram melhor aos modelos de Langmuir para as amostras #Rp e #Rg, implicando adsorção em monocamada do RBBR, e ao de Freundlich para a amostra #As, na remoção do As(V), implicando adsorção em multicamada. A capacidade de adsorção dos poluentes foi superior ou comparável a outros nanoadsorventes magnéticos, com $q_{\text{máx}}$ de 56,3, 45,6 e 46,9 mg/g para #Rp, #Rg e #As (em pH inicial = 4,5), respectivamente.

Os testes de cinética de adsorção do RBBR se ajustaram melhor ao modelo de Pseudo Segunda-Ordem, e para os testes cinéticos de adsorção do As(V), se ajustaram ao modelo de Elovich. O tempo de meia-vida para adsorção do As(V) foi elevado ($t_{1/2}$ de 33,722 min.), mas para adsorção do RBBR foi bastante curto ($t_{1/2}$ de 1,586 e 0,637 min. para #Rg e #Rp, respectivamente), tanto para adsorventes quanto para processos de degradação, indicando que a rapidez na adsorção é um ponto forte dos nanoadsorventes propostos para remoção desse poluente.

Os testes termodinâmicos da adsorção de RBBR indicam que o processo é espontâneo, exotérmico e ocorre com aumento de desordem da interface superfície-solução, e que os nanoadsorventes possuem afinidade pelas moléculas de corante independentemente da temperatura.

A taxa de agitação atingiu um patamar ótimo de 400 RPM a partir do qual a capacidade de adsorção se manteve praticamente constante.

O pH foi um dos fatores que mais influenciou a adsorção do As(V). Todas as amostras adsorveram melhor em baixos valores de pH, todavia as amostras #Rp e #Rg permaneceram com adsorção considerável em uma ampla faixa de pH. Os pHs com melhor desempenho foram 2 para remoção de As(V) e 3 para remoção de RBBR.

A presença de interferentes e a força iônica do meio foram os fatores que mais impactaram a adsorção de RBBR, especialmente a presença de Na_2SO_4 . A adsorção de As(V) ficou indiferente na presença de ácido húmico, foi favorecida com NaCl e foi prejudicada na presença do íon competidor PO_4^{3-} a grades concentração. Isso não deve ser um problema para uso em efluentes industriais com menores concentrações.

Ao se comparar os resultados da adsorção nas amostras #Rp e #Rg, observou-se

que a #Rp obteve maior capacidade em praticamente todos os testes às mesmas condições, o que está relacionado à sua maior área superficial disponível.

As amostras se mostraram aptas a serem reutilizadas, mantendo boa capacidade adsorvativa após os 3 ciclos de reuso.

Quando comparado a outros nanoadsorventes, #As é competitivo e efetivo ao adsorver As(V) em diversas condições, mesmo após vários ciclos de reuso. Com a existência da possibilidade do As(V) ser desorvido após a adsorção, os componentes de arsênio têm o potencial de retornar à indústria como matéria prima, o que é ecologicamente vantajoso para o planeta, evitando nova mineração.

O estudo de adsorventes com diferentes características traz subsídio para futuras tecnologias em que nanoadsorventes possam ser formulados para serem seletivos e/ou missíveis em determinados meios, abrindo a possibilidade do tratamento de diferentes adsorvatos simultaneamente.

Outras possibilidades futuras são a realização de testes utilizando-se amostras de efluentes reais, como de indústrias têxteis, e o escalonamento dos testes de bancada para escala piloto. Também podem ser conduzidos testes com a separação química sendo feita por filtros magnéticos de fluxo contínuo, ampliando-se a investigação da aplicabilidade do processo adsorvativo de fluxo intermitente para também contínuo.

Finalmente, o presente estudo mostra que os nanoadsorventes baseados em nanopartículas $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ são potencialmente aplicáveis para remoção de outros poluentes aniônicos em meio ácido, e abre subsídio também para a concepção de novos nanoadsorventes baseados nos propostos. A partir de sua funcionalização ou combinação com outros materiais, podem ser projetados novos adsorventes magnéticos com maior poder adsorvente combinado à separação magneticamente assistida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. Sivashankar, A.B. Sathya, K. Vasantharaj, V. Sivasubramanian, Magnetic composite an environmental super adsorbent for dye sequestration - A review, *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* 1–2 (2014) 36–49. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2014.06.001>.

- [2] K.K. Kefeni, B.B. Mamba, T.A.M. Msagati, Application of spinel ferrite nanoparticles in water and wastewater treatment: A review, *Sep. Purif. Technol.* 188 (2017) 399–422. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.07.015>.
- [3] N.M. Mahmoodi, Journal of Industrial and Engineering Chemistry Synthesis of core – shell magnetic adsorbent nanoparticle and selectivity analysis for binary system dye removal, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 2050–2058. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.09.030>.
- [4] B. Balamurugan, M. Thirumarimurugan, T. Kannadasan, Bioresource Technology Anaerobic degradation of textile dye bath effluent using *Halomonas* sp., *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 6365–6369. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.03.017>.
- [5] I. Safarik, L. Filipe, T. Rego, M. Borovska, E. Mosiniewicz-szablewska, F. Weyda, M. Safarikova, New magnetically responsive yeast-based biosorbent for the efficient removal of water-soluble dyes, *Enzyme Microb. Technol.* 40 (2007) 1551–1556.
- [6] M. Sultan, Polyurethane for removal of organic dyes from textile wastewater, *Environ. Chem. Lett.* 15 (2017) 347–366. <https://doi.org/10.1007/s10311-016-0597-8>.
- [7] R.A. Reza, M. Ahmaruzzaman, J.F. Osama, J.L. Toca-Herrera, S. Rodriguez-Couto, C. O'Neill, F.R. Hawkes, D.L. Hawkes, N.D. Lourenco, H.M. Pinheiro, W. Delee, S.A. Saad, K.M. Isa, R. Bahari, M.S. Sajab, C.H. Chia, S. Zakaria, S.M. Jani, M.K. Ayob, K.L. Chee, P.S. Khiew, W.S. Chiu, J. Ma, F. Yu, L. Zhou, L. Jin, M. Yang, J. Luan, Y. Tang, A novel synthesis of Fe₂O₃ @activated carbon composite and its exploitation for the elimination of carcinogenic textile dye from an aqueous phase, *RSC Adv.* 5 (2015) 10575–10586. <https://doi.org/10.1039/C4RA13601B>.
- [8] K. Simeonidis, C. Martinez-Boubeta, P. Rivera-Gil, S. Ashraf, T. Samaras, M. Angelakeris, S. Tresintsi, M. Mitrakas, W.J. Parak, C. Monty, L. Balcells, Regeneration of arsenic spent adsorbents by Fe/MgO nanoparticles, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 92 (2017) 1876–1883. <https://doi.org/10.1002/jctb.5187>.
- [9] P.L. Smedley, D.G. Kinniburgh, A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, *Appl. Geochemistry.* 17 (2002) 517–568. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00018-5).
- [10] A. Günay, E. Arslankaya, I. Tosun, Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics, *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 362–371. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.034>.
- [11] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater Part 1000 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, (1999).
- [12] K. Chen, J. He, Y. Li, X. Cai, K. Zhang, T. Liu, Y. Hu, D. Lin, L. Kong, J. Liu, Removal of cadmium and lead ions from water by sulfonated magnetic nanoparticle adsorbents, *J. Colloid Interface Sci.* 494 (2017) 307–316. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.082>.
- [13] H. Viltres, O.F. Odio, R. Borja, Y. Aguilera, E. Reguera, Magentite nanoparticle for arsenic remotion., *J. Phys. Conf. Ser.* 792 (2017) 12078. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/792/1/012078>.
- [14] S.I. Siddiqui, S.A. Chaudhry, Iron oxide and its modified forms as an adsorbent for arsenic removal: A comprehensive recent advancement, *Process Saf. Environ. Prot.* 111 (2017) 592–626. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.08.009>.
- [15] M.E.O. Escobar, N. V Hue, W.G. Cutler, Recent Developments on Arsenic :

- Contamination and Remediation, S.G. 4 (2002) 1–6.
- [16] World Health Organization, Guidelines for Drinking-Water Quality, 4th ed, WHO Press, Switzerland, 2011.
- [17] L. Strauss, APPENDIX V : Global Effluent Guidelines, (n.d.).
- [18] K. Lee, T. Tow, T. Poh, N. Morad, K. Ern, Preparation and characterization of coagulation / flocculation behavior of a novel inorganic – organic hybrid polymer for reactive and disperse dyes removal, *Chem. Eng. J.* 243 (2014) 305–314. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.01.004>.
- [19] T.S.A. Singh, S.T. Ramesh, New Trends in Electrocoagulation for the Removal of Dyes from Wastewater: A Review, *Environ. Eng. Sci.* 30 (2013) 333–349. <https://doi.org/10.1089/ees.2012.0417>.
- [20] S. Batool, S. Akib, M. Ahmad, K.S. Balkhair, M.A. Ashraf, Study of Modern Nano Enhanced Techniques for Removal of Dyes and Metals, *J. Nanomater.* (2014).
- [21] M.S. Zafar, M. Tausif, M. Mohsin, S.W. Ahmad, M. Zia-ul-haq, Potato Starch as a Coagulant for Dye Removal from Textile Wastewater, *Water Air Soil Pollut.* 226 (2015) 233–244. <https://doi.org/10.1007/s11270-015-2499-y>.
- [22] H. Li, S. Liu, J. Zhao, N. Feng, Removal of reactive dyes from wastewater assisted with kaolin clay by magnesium hydroxide coagulation process, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 494 (2016) 222–227. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.01.048>.
- [23] A.M. Herrera, Removal of textile dyes and metallic ions using polyelectrolytes and macroelectrolytes containing sulfonic acid groups, *J. Environ. Manage.* 177 (2016) 65–73. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.04.004>.
- [24] K.E. Lee, N. Morad, T.T. Teng, Reactive Dye Removal Using Inorganic – Organic Composite Material : Kinetics , Mechanism , and Optimization, *J. Dispers. Sci. Technol.* 35 (2014) 1557–1570. <https://doi.org/10.1080/01932691.2013.867272>.
- [25] A. Ahmad, S.H. Mohd-setapar, S. Chuong, A. Khatoun, Recent advances in new generation dye removal technologies : novel search for approaches to reprocess wastewater, *RSC Adv.* 5 (2015) 30801–30818. <https://doi.org/10.1039/C4RA16959J>.
- [26] A. Johnson, G. Merilis, J. Hastings, M.E. Palmer, J.P. Fitts, D. Chidambaram, Reductive Degradation of Organic Compounds Using Microbial Nanotechnology, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) 27–31. <https://doi.org/10.1149/2.053301jes>.
- [27] A. Sandoval, C. Hernández-ventura, T.E. Klimova, Titanate nanotubes for removal of methylene blue dye by combined adsorption and photocatalysis, *Fuel.* 198 (2017) 22–30. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.007>.
- [28] P.K. Santos, K.C. Fernandes, L.A. Faria, Descoloração e Degradação do Azo Corante Vermelho GRLX-220 por Ozonização, *Quim. Nov.* 34 (2011) 1315–1322.
- [29] M. Zaw, M.T. Emmett, Arsenic removal from water using advanced oxidation processes, *Toxicol. Lett.* 133 (2002) 113–118.
- [30] M. Kobya, R. Darvishi, C. Soltani, P. Isaac, A review on decontamination of arsenic-contained water by electrocoagulation : Reactor configurations and operating cost along with removal mechanisms, *Environ. Technol. Innov.* 17 (2020) 100519. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100519>.
- [31] R. Kumar, M. Patel, P. Singh, J. Bundschuh, C.U. Pittman, D. Mohan, Emerging technologies for arsenic removal from drinking water in rural and peri-urban areas:

- Methods, experience from, and options for Latin America, *Sci. Total Environ.* 694 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.233>.
- [32] M.I. Litter, M.A. Armienta, R.E.V. Estrada, E.C.V. Lepori, V. Olmos, Arsenic in Latin America : Part II, (2020) 113–182.
- [33] A. Dąbrowski, Adsorption — from theory to practice, *Adv. Colloid Interface Sci.* 93 (2001) 135–224. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8).
- [34] M.T. Yagub, T.K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption : A review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 209 (2014) 172–184. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>.
- [35] T. Tuutijärvi, J. Lu, M. Sillanpää, G. Chen, As (V) adsorption on maghemite nanoparticles, *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 1415–1420. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.069>.
- [36] Y.S. Ho, Y. Kim, C. Kim, I. Choi, S. Rengaraj, J. Yi, Comment on “arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a templating method” (multiple letters), *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 3214–3216. <https://doi.org/10.1021/es049688w>.
- [37] G. Crini, E. Lichtfouse, L.D. Wilson, N. Morin-Crini, Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment, *Environ. Chem. Lett.* 17 (2019) 195–213. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0786-8>.
- [38] S. Fan, Y. Wang, Y. Li, J. Tang, Z. Wang, J. Tang, X. Li, K. Hu, Facile synthesis of tea waste/Fe₃O₄ nanoparticle composite for hexavalent chromium removal from aqueous solution, *RSC Adv.* 7 (2017) 7576–7590. <https://doi.org/10.1039/C6RA27781K>.
- [39] Y.K. Kim, T. Kim, Y. Kim, D. Harbottle, J.W. Lee, Highly effective Cs⁺ removal by turbidity-free potassium copper hexacyanoferrate-immobilized magnetic hydrogels, *J. Hazard. Mater.* 340 (2017) 130–139. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.06.066>.
- [40] Q. Zhou, W. Luo, X. Zhang, Ingenious route for ultraviolet-induced graft polymerization achieved on inorganic particle: Fabricating magnetic poly(acrylic acid) densely grafted nanocomposites for Cu²⁺ removal, *Appl. Surf. Sci.* 413 (2017) 181–190. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.033>.
- [41] R. Verma, A. Asthana, A.K. Singh, S. Prasad, An arginine functionalized magnetic nano-sorbent for simultaneous removal of three metal ions from water samples, *RSC Adv.* 7 (2017) 51079–51089. <https://doi.org/10.1039/c7ra09705k>.
- [42] N.H. Abdullah, K. Shameli, E.C. Abdullah, L.C. Abdullah, Solid matrices for fabrication of magnetic iron oxide nanocomposites: Synthesis, properties, and application for the adsorption of heavy metal ions and dyes, *Compos. Part B Eng.* 162 (2019) 538–568. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.075>.
- [43] M.I. Dar, S.A. Shivashankar, Single crystalline magnetite, maghemite, and hematite nanoparticles with rich coercivity, *RSC Adv.* 4 (2014) 4105–4113. <https://doi.org/10.1039/c3ra45457f>.
- [44] Z. Monsef Khoshhesab, N. Modaresnia, Adsorption of Acid Black 210 and Remazol Brilliant Blue R onto magnetite nanoparticles, *Inorg. Nano-Metal Chem.* 49 (2019) 231–239. <https://doi.org/10.1080/24701556.2019.1659820>.
- [45] A.F.C. Campos, H.A.L. de Oliveira, F.N. da Silva, F.G. da Silva, P. Coppola, R. Aquino, A. Mezzi, J. Depeyrot, Core-Shell Bimagnetic Nano-adsorbents for Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solutions, *J. Hazard. Mater.* 362

- (2019) 82–91. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.008>.
- [46] M. Hayasi, M. Karimi, Synthesis of poly(styrene-co-methacrylic acid)-coated magnetite nanoparticles as effective adsorbents for the removal of crystal violet and Rhodamine B: a comparative study, *Polym. Bull.* 74 (2017) 1995–2016. <https://doi.org/10.1007/s00289-016-1816-y>.
- [47] H.S. S., R. Kandasamy, A novel single step synthesis and surface functionalization of iron oxide magnetic nanoparticles and thereof for the copper removal from pigment industry effluent, *Sep. Purif. Technol.* 188 (2017) 458–467. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.07.059>.
- [48] C. Meng, W. Zhikun, L. Qiang, L. Chunling, S. Shuangqing, H. Songqing, Preparation of amino-functionalized Fe₃O₄@mSiO₂ core-shell magnetic nanoparticles and their application for aqueous Fe³⁺ removal, *J. Hazard. Mater.* 341 (2018) 198–206. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.07.062>.
- [49] H. Luo, S. Zhang, X. Li, Q. Xu, J. Liu, Z. Wang, A facile route for preparation of magnetic biomass activated carbon with high performance for removal of dye pollutants, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (2017) 15599–15608. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9207-y>.
- [50] Q. Li, Z. Zhan, S. Jin, B. Tan, Wettable magnetic hypercrosslinked microporous nanoparticle as an efficient adsorbent for water treatment, *Chem. Eng. J.* 326 (2017) 109–116. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.049>.
- [51] Y. Jin, F. Liu, M. Tong, Y. Hou, Removal of arsenate by cetyltrimethylammonium bromide modified magnetic nanoparticles, *J. Hazard. Mater.* 227–228 (2012) 461–468. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.004>.
- [52] Q. Hu, Y. Liu, X. Gu, Y. Zhao, Adsorption behavior and mechanism of different arsenic species on mesoporous MnFe₂O₄ magnetic nanoparticles, *Chemosphere.* 181 (2017) 328–336. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.049>.
- [53] S. Zhang, H. Niu, Y. Cai, X. Zhao, Y. Shi, Arsenite and arsenate adsorption on coprecipitated bimetal oxide magnetic, *Chem. Eng. J.* 158 (2010) 599–607. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.02.013>.
- [54] S.M. Vargas, A.I. Martínez, E.E.H. Beteta, F. Oscar, M. Ricardez, V.V. Hipólito, C. Patiño-carachure, As(III) and As(V) adsorption on manganese ferrite nanoparticles, *J. Mol. Struct.* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.10.076>.
- [55] B.E. Monárrez-cordero, P. Amézaga-madrid, C.C. Leyva-porras, Study of the Adsorption of Arsenic (III and V) by Magnetite Nanoparticles Synthetized via AACVD, *Mater. Res.* 19 (2016) 103–112.
- [56] G. Bisht, S. Neupane, Arsenic removal through supercritical carbon dioxide - assisted modified magnetic starch (starch – Fe₃O₄) nanoparticles, *Nanotechnol. Environ. Eng.* (2018). <https://doi.org/10.1007/s41204-018-0037-z>.
- [57] Z. Liu, J. Chen, Y. Wu, Y. Li, J. Zhao, P. Na, Synthesis of magnetic orderly mesoporous A-Fe₂O₃ nanocluster derived from MIL-100(Fe) for rapid and efficient arsenic(III,V) removal, *J. Hazard. Mater.* 343 (2018) 304–314. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.047>.
- [58] R.R. Cunha, G.C. Silva, A.D.M. Ferreira, Functional Nanostructured Material for Wastewater Decontamination, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 19 (2019) 4338–4343. <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16285>.
- [59] A.R. Bagheri, M. Ghaedi, A. Asfaram, A.A. Bazrafshan, R. Jannesar, Comparative

- study on ultrasonic assisted adsorption of dyes from single system onto Fe₃O₄magnetite nanoparticles loaded on activated carbon: Experimental design methodology, *Ultrason. Sonochem.* 34 (2017) 294–304. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.05.047>.
- [60] K.Z. Elwakeel, A.A. El-Bindary, A. Ismail, A.M. Morshidy, Sorptive removal of Remazol Brilliant Blue R from aqueous solution by diethylenetriamine functionalized magnetic macro-reticular hybrid material, *RSC Adv.* 6 (2016) 22395–22410. <https://doi.org/10.1039/c5ra26508h>.
- [61] M. Shanehsaz, S. Seidi, Y. Ghorbani, S.M.R. Shoja, S. Rouhani, Polypyrrole-coated magnetic nanoparticles as an efficient adsorbent for RB19 synthetic textile dye: Removal and kinetic study, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 149 (2015) 481–486. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.04.114>.
- [62] Z. Ayazi, Z.M. Khoshhesab, S. Norouzi, Modeling and optimizing of adsorption removal of Reactive Blue 19 on the magnetite/graphene oxide nanocomposite via response surface methodology, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 25301–25316. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1157705>.
- [63] S. Lin, D. Lu, Z. Liu, Removal of arsenic contaminants with magnetic g-Fe₂O₃ nanoparticles, *Chem. Eng. J.* 211–212 (2012) 46–52. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.018>.
- [64] S. Luther, N. Brogfeld, J. Kim, J.G. Parsons, Journal of Colloid and Interface Science Study of the thermodynamics of chromium (III) and chromium (VI) binding to iron (II / III) oxide or magnetite or ferrite and manganese (II) iron (III) oxide or jacobite or manganese ferrite nanoparticle, *J. Colloid Interface Sci.* 400 (2013) 97–103. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.02.036>.
- [65] H. Hernández-flores, N. Pariona, M. Herrera-trejo, M. Hector, A.I. Mtz-enriquez, Concrete/magnetite nanocomposites as novel adsorbents for arsenic removal, *J. Mol. Struct.* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.05.078>.
- [66] C.T. Yavuz, C.T. Yavuz, J.T. Mayo, W.W. Yu, A. Prakash, J.C. Falkner, S. Yean, L. Cong, H.J. Shipley, A. Kan, M. Tomson, D. Natelson, V.L. Colvin, Low-Field Magnetic Separation of Monodisperse Fe₃O₄ Nanocrystals, *Science* (80-.). 314 (2014) 964–967. <https://doi.org/10.1126/science.1131475>.
- [67] R.L. Rebodos, P.J. Vikesland, Effects of oxidation on the magnetization of nanoparticulate magnetite, *Langmuir.* 26 (2010) 16745–16753. <https://doi.org/10.1021/la102461z>.
- [68] M. Taxiarchou, D. Panias, I. Douni, I. Paspaliaris, A. Kontopoulos, Dissolution of magnetite in acidic oxalate solutions, *Trans. Institutions Min. Metall. Sect. C Miner. Process. Extr. Metall.* 107 (1998).
- [69] A.F.C. Campos, P.H. Michels-Brito, F.G. da Silva, R.C. Gomes, G. Gomide, J. Depeyrot, Removal of direct yellow 12 from water using CTAB-coated core-shell bimagnetic nanoadsorbents, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 103031. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103031>.
- [70] Y. Jin, F. Liu, M. Tong, Y. Hou, Removal of arsenate by cetyltrimethylammonium bromide modified magnetic nanoparticles, *J. Hazard. Mater.* 227–228 (2012) 461–468. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.004>.
- [71] B. Zargar, H. Parham, A. Hatamie, Fast removal and recovery of amaranth by modified iron oxide magnetic nanoparticles, *Chemosphere.* 76 (2009) 554–557.

- <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.02.065>.
- [72] Y. Zhou, J. Lu, Y. Zhou, Y. Liu, Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review, *Environ. Pollut.* 252 (2019) 352–365. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.072>.
- [73] Resolução N° 357, De 17 De Março De 2005 Publicada no DOU n° 053, de 18/03/2005, págs. 58-63, (2011). <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>.
- [74] Q. Jia, C. Song, H. Li, Synthesis of strongly cationic hydrophobic polyquaternium flocculants to enhance removal of water-soluble dyes in wastewater, *Res. Chem. Intermed.* 43 (2017) 3395–3413. <https://doi.org/10.1007/s11164-016-2832-0>.
- [75] C.M. Barra, Especificação de Arsênio - Uma Revisão, *Quim. Nova.* 23 (2000).
- [76] S. Caprarescu, A.R. Miron, V. Purcar, L. Atanase, M. Ghiurea, Efficient removal of Indigo Carmine dye by a separation process, *Water Sci. Technol.* 74 (2016) 2462–2473. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.388>.
- [77] N. Ertugay, F.N. Acar, Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton ' s oxidation : Kinetic study, *Arab. J. Chem.* 10 (2017) S1158–S1163. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.02.009>.
- [78] A. Olad, S. Aber, H. Ashassi-sorkhabi, Comparison of Organic Dyes Removal Mechanism in Electrocoagulation Process Using Iron and Aluminum Anodes, *Environ. Prog. Sustain. Energy.* 32 (2013) 547–556. <https://doi.org/10.1002/ep>.
- [79] Y. He, J. Liu, G. Han, T.S. Chung, Novel thin-film composite nanofiltration membranes consisting of a zwitterionic co-polymer for selenium and arsenic removal, *J. Memb. Sci.* 555 (2018) 299–306. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.03.055>.
- [80] L. Hao, N. Wang, C. Wang, G. Li, Arsenic removal from water and river water by the combined adsorption - UF membrane process, *Chemosphere.* 202 (2018) 768–776. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.159>.
- [81] V. Kumar, R. Kumar, A. Nayak, A. Saleh, M.A. Barakat, Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes : A review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 194 (2013) 24–34. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.03.003>.
- [82] C.C.I. Guaratini, V.B. Zanoni, Corantes Têxteis, *Quim. Nova.* 23 (1999) 71–78.
- [83] M.I. Litter, A.M. Ingallinella, V. Olmos, M. Savio, G. Difeo, L. Botto, E.M.F. Torres, S. Taylor, S. Frangie, J. Herkovits, I. Schalamuk, M.J. González, E. Berardozi, F.S. García Einschlag, P. Bhattacharya, A. Ahmad, Arsenic in Argentina: Technologies for arsenic removal from groundwater sources, investment costs and waste management practices, *Sci. Total Environ.* 690 (2019) 778–789. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.358>.
- [84] M. Franzreb, New classes of selective separations exploiting magnetic adsorbents, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2020.03.012>.
- [85] J. Hu, I.M.C. Lo, G.H. Chen, Comparative study of various magnetic nanoparticles for Cr(VI) removal, *Sep. Purif. Technol.* 56 (2007) 249–256. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.02.009>.
- [86] J. Hu, G. Chen, I.M.C. Lo, Removal and recovery of Cr (VI) from wastewater by maghemite nanoparticles, *Water Res.* 39 (2005) 4528–4536. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.05.051>.

- [87] W. Jiang, M. Pelaez, D.D. Dionysiou, M.H. Entezari, D. Tsoutsou, K. O'Shea, K. O'Shea, Chromium(VI) removal by maghemite nanoparticles, *Chem. Eng. J.* 222 (2013) 527–533. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.049>.
- [88] K. Rajendran, G.S. Balakrishnan, J. Kalirajan, Synthesis of magnetite nanoparticles for arsenic removal from ground water pond, *Int. J. PharmTech Res.* 8 (2015) 670–677.
- [89] W. Tang, Y. Su, Q. Li, S. Gao, J.K. Shang, Superparamagnetic magnesium ferrite nanoadsorbent for effective arsenic (III, V) removal and easy magnetic separation, *Water Res.* 47 (2013) 3624–3634. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.04.023>.
- [90] Y.J. Tu, C.F. You, C.K. Chang, S.L. Wang, T.S. Chan, Arsenate adsorption from water using a novel fabricated copper ferrite, *Chem. Eng. J.* 198–199 (2012) 440–448. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.006>.
- [91] W. Sun, W. Pan, F. Wang, N. Xu, Removal of Se(IV) and Se(VI) by MFe₂O₄ nanoparticles from aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 273 (2015) 353–362. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.061>.
- [92] Y. Ren, N. Li, J. Feng, T. Luan, Q. Wen, Z. Li, M. Zhang, Adsorption of Pb(II) and Cu(II) from aqueous solution on magnetic porous ferrosin MnFe₂O₄, *J. Colloid Interface Sci.* 367 (2012) 415–421. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.10.022>.
- [93] F. Mashkour, A. Nasar, Magsorbents: Potential candidates in wastewater treatment technology – A review on the removal of methylene blue dye, *J. Magn. Mater.* 500 (2020) 166408. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166408>.
- [94] T.J.M. Fraga, M.G. Ghislandi, M.N. Carvalho, M.A. da Motta Sobrinho, One step forward: How can functionalization enhance the adsorptive properties of graphene towards metallic ions and dyes?, *Environ. Res.* 184 (2020) 109362. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109362>.
- [95] K.K. Chenab, B. Sohrabi, A. Jafari, S. Ramakrishna, Water treatment: functional nanomaterials and applications from adsorption to photodegradation, *Mater. Today Chem.* 16 (2020) 100262. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100262>.
- [96] D. Jiang, M. Chen, H. Wang, G. Zeng, D. Huang, M. Cheng, Y. Liu, W. Xue, Z.W. Wang, The application of different typological and structural MOFs-based materials for the dyes adsorption, *Coord. Chem. Rev.* 380 (2019) 471–483. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.11.002>.
- [97] D.H.K. REDDY, S.-M. LEE, Application of magnetic chitosan composites for removal of toxic metal and dye from aqueous solutions, *Adv. Colloid Interface Sci.* (2013) 68–93.
- [98] M.A. Islam, I. Ali, S.M.A. Karim, M.S. Hossain Firoz, A.N. Chowdhury, D.W. Morton, M.J. Angove, Removal of dye from polluted water using novel nano manganese oxide-based materials, *J. Water Process Eng.* 32 (2019) 100911. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100911>.
- [99] M.H. Sousa, F.A. Tourinho, G. Jose, M.C.F.L. Lara, New Electric Double-Layered Magnetic Fluids Based on Copper, Nickel, and Zinc Ferrite Nanostructures, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 1168–1175. <https://doi.org/10.1021/jp0039161>.
- [100] F.A. Tourinho, R. Franck, R. Massart, Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites, *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 3249–3254.
- [101] W.C. DE MEDEIROS, Utilização De Parâmetros Quechers Na Comparação De Métodos De Determinação Da Densidade Superficial De Carga Estrutural De

- Nanocoloides Magnéticos, (2014) 65.
- [102] M.H. SOUZA, F.A. TOURINHO, J. DEPEYROT, G.J. da SILVA, M.V.G.L. LARA, New Electric Double-Layered Magnetic Fluids Based on Copper, Nickel, and Zinc Ferrite Nanostructures, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 1168.
- [103] Universidade de Brasília Instituto de Física Efeito da Variação do Processo de Síntese nas Propriedades Estruturais de Nanopartículas de Camila Messias Barbosa Santos, (2008).
- [104] J.D.- R. Aquino, F.A. Tourinho, R. Itri, M.C.F.L. Lara, J. Peyrot, No Title, *Magn. & Magn. Mater.* 252 (n.d.) 23–25.
- [105] A.A.A.M. Guerra, A.F.C. Campos, R.M. de Lima, C. Kern, F. Gomes, G. Gomide, J. Depeyrot, A.K.B. Amorim, Efficient uptake of phosphorus from water by core@shell bimagnetic nanoadsorbents, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 103888. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103888>.
- [106] A.F.C. Campos, H.A.L. de Oliveira, F.N. da Silva, F.G. da Silva, P. Coppola, R. Aquino, A. Mezzi, J. Depeyrot, Core-Shell Bimagnetic Nanoadsorbents for Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solutions, *J. Hazard. Mater.* 362 (2019) 82–91. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.008>.
- [107] A.F.C. Campos, F.N. da Silva, M.R.B. de Almeida, L.C.A. Sales, P.H. Michels-Brito, H.A.L. de Oliveira, Thermodynamics of Cr(VI) adsorption on magnetic core-shell nanoparticles, *Orbital.* 11 (2019) 64–70. <https://doi.org/10.17807/orbital.v11i2.1331>.
- [108] J.A. Gomes, M.H. Sousa, F.A. Tourinho, R. Aquino, J. Depeyrot, E. Dubois, R. Perzynski, Synthesis of Core-Shell Ferrite Nanoparticles for Ferrofluids: Chemical and Magnetic Analysis, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 6220–6227. <https://doi.org/10.1021/jp7097608>.
- [109] X. Zhao, Y. Shi, Y. Cai, S. Mou, Cetyltrimethylammonium Bromide-Coated Magnetic Nanoparticles for the Preconcentration of Phenolic Compounds from Environmental Water Samples, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 1201–1206.
- [110] W. Li, M. Zhang, J. Zhang, Y. Han, Self-assembly of cetyl trimethylammonium bromide in ethanol-water mixtures, *Front. Chem. China.* 1 (2006) 438–442. <https://doi.org/10.1007/s11458-006-0069-y>.
- [111] C. Hammond, *The Basic of Crystallography and Diffraction*, 3rd editio, Oxford University Press, New York, 1997. <https://saeed-jamehbozorgi.com/wp-content/uploads/2017/02/the-basics-of-crystallography-and-diffractionthird-edirion.pdf>.
- [112] S. Bhattacharjee, DLS and zeta potential - What they are and what they are not?, *J. Control. Release.* 235 (2016) 337–351. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.06.017>.
- [113] Anvisa, RDC N. 166, de 25 de Julho de 2017, Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências., *Minist. Da Saúde.* 2017 (2017) 1–21. http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2721567/RDC_166_2017_COMP.pdf/d5fb92b3-6c6b-4130-8670-4e3263763401.
- [114] W.M. Silva, F.R. dos Santos, J.P. Batistuti, Validação de um novo método Analítico para Quantificação de Ácido Fólico por Espectrofotometria-UV, *Aliment. E Nutr. = Brazilian J. Food Nutr.* 24 (2013) 275–282.
- [115] G. Dotto, M. Vieira, J. Gonçalves, L. Pinto, *Artigo, Quim. Nov.* 34 (2011) 1193–

1199.

- [116] S. Vahedi, O. Tavakoli, M. Khoobi, A. Ansari, M. Ali Faramarzi, Application of novel magnetic β -cyclodextrin-anhydride polymer nano-adsorbent in cationic dye removal from aqueous solution, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 80 (2017) 452–463. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.07.039>.
- [117] X. Wu, Z. Ding, N. Song, L. Li, W. Wang, Effect of the rare-earth substitution on the structural, magnetic and adsorption properties in cobalt ferrite nanoparticles, *Ceram. Int.* 42 (2016) 4246–4255. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.100>.
- [118] D.H.K. Reddy, W. Wei, L. Shuo, M.H. Song, Y.S. Yun, Fabrication of Stable and Regenerable Amine Functionalized Magnetic Nanoparticles as a Potential Material for Pt(IV) Recovery from Acidic Solutions, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 18650–18659. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b16813>.
- [119] X. Zhang, Y. Zhang, X. Zhang, S. Li, Y. Huang, Nitrogen rich core–shell magnetic mesoporous silica as an effective adsorbent for removal of silver nanoparticles from water, *J. Hazard. Mater.* 337 (2017) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.04.053>.
- [120] a. K. Bhattacharya, S.N. Mandal, S.K. Das, Adsorption of Zn(II) from aqueous solution by using different adsorbents, *Chem. Eng. J.* 123 (2006) 43–51. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.06.012>.
- [121] N.K. Lazaridis, D.N. Bakoyannakis, E. a. Deliyanni, Chromium(VI) sorptive removal from aqueous solutions by nanocrystalline akaganite, *Chemosphere.* 58 (2005) 65–73. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.09.007>.
- [122] Y. Zhou, X. Liu, L. Tang, F. Zhang, G. Zeng, X. Peng, L. Luo, Y. Deng, Y. Pang, J. Zhang, Insight into highly efficient co-removal of p-nitrophenol and lead by nitrogen-functionalized magnetic ordered mesoporous carbon: Performance and modelling, *J. Hazard. Mater.* 333 (2017) 80–87. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.03.031>.
- [123] G.D. Halsey, The Role of Surface Heterogeneity in Adsorption, *Adv. Catal.* 4 (1952) 259–269.
- [124] B.H. Dang Son, V. Quang Mai, D. Xuan Du, N. Hai Phong, D. Quang Khieu, A study on astrazon black AFDL dye adsorption onto Vietnamese diatomite, *J. Chem.* 2016 (2016). <https://doi.org/10.1155/2016/8685437>.
- [125] F.A. Dawodu, G.K. Akpomie, I.C. Ogbu, Isotherm Modeling on the Equilibrium Sorption of Cadmium (II) from Solution by Agbani Clay, *Int. J. Multidiscip. Sci. Eng.* 3 (2012) 9–14.
- [126] H. Nguyen, S. You, A. Hosseini-bandegharai, Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions : A critical review, *Water Res.* 120 (2017) 88–116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>.
- [127] G.W. Kajjumba, S. Emik, A. Öngen, A.K. Özcan, S. Aydin, Modelling of Adsorption Kinetic Processes—Errors, Theory and Application, *Adv. Sorption Process Appl.* (2018).
- [128] A. Debrassi, T. Baccarin, C.A. Demarchi, N. Nedelko, A. Ślawska-Waniewska, P. Dluzewski, M. Bilska, C.A. Rodrigues, Adsorption of Remazol Red 198 onto magnetic N-lauryl chitosan particles: Equilibrium, kinetics, reuse and factorial design, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19 (2012) 1594–1604. <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0662-6>.

- [129] S. Azizian, Kinetic models of sorption: A theoretical analysis, *J. Colloid Interface Sci.* 276 (2004) 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.048>.
- [130] Y.S. Ho, Review of second-order models for adsorption systems, *J. Hazard. Mater.* 136 (2006) 681–689. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>.
- [131] M. Chaudhary, P. Bhattacharya, A. Maiti, Synthesis of iron oxyhydroxide nanoparticles and its application for fluoride removal from water, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 4897–4903. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.018>.
- [132] L. Jiang, Y. Li, Y. Shao, Y. Zhang, R. Han, S. Li, W. Wei, Enhanced removal of humic acid from aqueous solution by novel stabilized nano-amorphous calcium phosphate: Behaviors and mechanisms, *Appl. Surf. Sci.* 427 (2018) 965–975. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.104>.
- [133] L. Mauritia, C.A. Holanda, H.A.S. Silva, Adsorção do corante têxtil azul remazol por pecíolo de buriti, *Cad. Pesq.* 19 (2012) 138–146.
- [134] A. Ruíz-baltazar, R. Pérez, Kinetic Adsorption Study of Silver Nanoparticles on Natural Zeolite: Experimental and Theoretical Models, *Appl. Sci.* 5 (2015) 1869–1881. <https://doi.org/10.3390/app5041869>.
- [135] J.N. Nsami, J.K. Mbadcam, The Adsorption Efficiency of Chemically Prepared Activated Carbon from Cola Nut Shells by ZnCl₂ on Methylene Blue, *J. Chem.* 2013 (2013).
- [136] A. Debnath, M. Majumder, M. Pal, N.S. Das, K.K. Chattopadhyay, B. Saha, Enhanced Adsorption of Hexavalent Chromium onto Magnetic Calcium Ferrite Nanoparticles: Kinetic, Isotherm, and Neural Network Modeling, *J. Dispers. Sci. Technol.* 37 (2016) 1806–1818. <https://doi.org/10.1080/01932691.2016.1141100>.
- [137] S. Srivastava, S.B. Agrawal, M.K. Mondal, Synthesis, characterization and application of Lagerstroemia speciosa embedded magnetic nanoparticle for Cr(VI) adsorption from aqueous solution, *J. Environ. Sci. (China)*. 55 (2017) 283–293. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.08.012>.
- [138] P. Sun, C. Hui, R.A. Khan, X. Guo, S. Yang, Y. Zhao, Mechanistic links between magnetic nanoparticles and recovery potential and enhanced capacity for crystal violet of nanoparticles-coated kaolin, *J. Clean. Prod.* 164 (2017) 695–702. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.07.004>.
- [139] C. Zhang, Y. Li, F. Wang, Z. Yu, J. Wei, Z. Yang, C. Ma, Z. Li, Z.Y. Xu, G. Zeng, Performance of magnetic zirconium-iron oxide nanoparticle in the removal of phosphate from aqueous solution, *Appl. Surf. Sci.* 396 (2017) 1783–1792. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.214>.
- [140] X. Zhou, X.I.N. Zhou, The Unit Problem in the Thermodynamic Calculation of Adsorption Using the Langmuir Equation, (2014) 1459–1467. <https://doi.org/10.1080/00986445.2013.818541>.
- [141] S. Duan, R. Tang, Z. Xue, X. Zhang, Y. Zhao, W. Zhang, J. Zhang, B. Wang, S. Zeng, D. Sun, Effective removal of Pb(II) using magnetic Co_{0.6}Fe_{2.4}O₄ micro-particles as the adsorbent: Synthesis and study on the kinetic and thermodynamic behaviors for its adsorption, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 469 (2015) 211–223. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.01.029>.
- [142] S.I. Lyubchik, A.I. Lyubchik, O.L. Galushko, L.P. Tikhonova, J. Vital, I.M. Fonseca, S.B. Lyubchik, Kinetics and thermodynamics of the Cr(III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes, *Colloids Surfaces A Physicochem.*

- Eng. Asp. 242 (2004) 151–158. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.04.066>.
- [143] P. Sharma, N. Hussain, D.J. Borah, M.R. Das, Kinetics and Adsorption Behavior of the Methyl Blue at the Graphene Oxide / Reduced Graphene Oxide Nanosheet – Water Interface : A Comparative Study, *J. Chem. Eng. Data.* 58 (2013) 3477–3488.
- [144] A.N. Fernandes, C.A.P. Almeida, N.A. Debacher, M.M.D.S. Sierra, Isotherm and thermodynamic data of adsorption of methylene blue from aqueous solution onto peat, *J. Mol. Struct.* 982 (2010) 62–65. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.08.006>.
- [145] H.Y. Zhu, Y.Q. Fu, R. Jiang, J.H. Jiang, L. Xiao, G.M. Zeng, S.L. Zhao, Y. Wang, Adsorption removal of congo red onto magnetic cellulose/Fe₃O₄/activated carbon composite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Chem. Eng. J.* 173 (2011) 494–502. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.020>.
- [146] C.-G. Lee, S.-B. Kim, Removal of arsenic and selenium from aqueous solutions using magnetic iron oxide nanoparticle/multi-walled carbon nanotube adsorbents, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 28323–28339. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1185042>.
- [147] W.-Q. Zuo, C. Chen, H.-J. Cui, M.-L. Fu, Enhanced removal of Cd(*<sc>ii</sc>*) from aqueous solution using CaCO₃ nanoparticle modified sewage sludge biochar, *RSC Adv.* 7 (2017) 16238–16243. <https://doi.org/10.1039/C7RA00324B>.
- [148] Y.J. Tu, C.F. You, M.H. Chen, Y.P. Duan, Efficient removal/recovery of Pb onto environmentally friendly fabricated copper ferrite nanoparticles, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 71 (2017) 197–205. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.12.006>.
- [149] V. Pilati, R. Cabreira Gomes, G. Gomide, P. Coppola, F.G. Silva, F.L.O. Paula, R. Perzynski, G.F. Goya, R. Aquino, J. Depeyrot, Core/Shell Nanoparticles of Non-Stoichiometric Zn-Mn and Zn-Co Ferrites as Thermosensitive Heat Sources for Magnetic Fluid Hyperthermia, *J. Phys. Chem. C.* 122 (2018) 3028–3038. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11014>.
- [150] V. Pilati, R.C. Gomes, G. Gomide, P. Coppola, F.G. Silva, L.O. Paula, G.F. Goya, R. Aquino, Core / Shell Nanoparticles of Non-Stoichiometric Zn – Mn and Zn – Co Ferrites as Thermosensitive Heat Sources for Magnetic Fluid Hyperthermia, *J. Phys. Chem.* (2018). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11014>.
- [151] J.D.A. Gomes, M.H. Sousa, F.A. Tourinho, R. Aquino, G.J. Silva, P. Marie, Synthesis of Core - Shell Ferrite Nanoparticles for Ferrofluids : Chemical and Magnetic Analysis, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 6220–6227. <https://doi.org/10.1021/jp7097608>.
- [152] D.A. Fungaro, M. Yamaura, T.E.M. Carvalho, J.E.A. Graciano, Zeolite from fly ash-iron oxide magnetic nanocomposite: Synthesis and application as an adsorbent for removal of contaminants from aqueous solution, 2012.
- [153] S.R. Chowdhury, E.K. Yanful, Arsenic and chromium removal by mixed magnetite-maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal., *J. Environ. Manage.* 91 (2010) 2238–47. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.06.003>.
- [154] L. Cui, Y. Wang, L. Hu, L. Gao, B. Du, Q. Wei, Mechanism of Pb(II) and methylene blue adsorption onto magnetic carbonate hydroxyapatite/graphene oxide, *RSC Adv.* 5 (2015) 9759–9770. <https://doi.org/10.1039/c4ra13009j>.
- [155] S. Qu, F. Huang, S. Yu, G. Chen, J. Kong, Magnetic removal of dyes from aqueous solution using multi-walled carbon nanotubes filled with Fe₂O₃ particles, *J. Hazard.*

- Mater. 160 (2008) 643–647. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.037>.
- [156] T. Do Minh, J. Song, A. Deb, L. Cha, V. Srivastava, M. Sillanpää, Biochar based catalysts for the abatement of emerging pollutants: A review, *Chem. Eng. J.* 394 (2020) 124856. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124856>.
- [157] T. Prabhakaran, R. V. Mangalaraja, J.C. Denardin, J.A. Jiménez, The effect of calcination temperature on the structural and magnetic properties of co-precipitated CoFe₂O₄ nanoparticles, *J. Alloys Compd.* 716 (2017) 171–183. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.048>.
- [158] A.A.A.M. Guerra, A.F.C. Campos, R.M. de Lima, C. Kern, F.G. da Silva, G. Gomide, J. Depeyrot, A.K.B. Amorim, Efficient uptake of phosphorus from water by core@shell bimagnetic nano-adsorbents, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 103888. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103888>.
- [159] P. Taylor, K. Khoshnevisan, M. Barkhi, K. Khoshnevisan, M. Barkhi, D. Zare, Preparation and Characterization of CTAB-Coated Fe₃O₄ Nanoparticles, (2011) 37–41. <https://doi.org/10.1080/15533174.2011.614997>.
- [160] Z. Jiang, J. Xie, D. Jiang, X. Wei, M. Chen, Modifiers-assisted formation of nickel nanoparticles and their catalytic application to p-nitrophenol reduction, *CrystEngComm.* 15 (2013) 560–569. <https://doi.org/10.1039/c2ce26398j>.
- [161] F.A. Tourinho, R. Franck, R. Massart, No Title, *J. Mater. Sci.* 25 (1990).
- [162] L. Feng, M. Cao, X. Ma, Y. Zhu, C. Hu, Superparamagnetic high-surface-area Fe₃O₄ nanoparticles as adsorbents for arsenic removal, *J. Hazard. Mater.* 217–218 (2012) 439–446. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.03.073>.
- [163] B. Chen, W. Wang, X. Liu, W. Xue, X. Ma, G. Chen, Q. Yu, R. Li, No Title, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 12933 – 129393.
- [164] C.J. Mate, S. Mishra, Synthesis of borax cross-linked Jhingan gum hydrogel for remediation of Remazol Brilliant Blue R (RBBR) dye from water: Adsorption isotherm, kinetic, thermodynamic and biodegradation studies, *Int. J. Biol. Macromol.* 151 (2020) 677–690. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.192>.
- [165] S. An, X. Liu, L. Yang, L. Zhang, Enhancement removal of crystal violet dye using magnetic calcium ferrite nanoparticle: Study in single- and binary-solute systems, *Chem. Eng. Res. Des.* 94 (2015) 726–735. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.10.013>.
- [166] L. Yang, Y. Zhang, X. Liu, X. Jiang, Z. Zhang, T. Zhang, L. Zhang, The investigation of synergistic and competitive interaction between dye Congo red and methyl blue on magnetic MnFe₂O₄, *Chem. Eng. J.* 246 (2014) 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.044>.
- [167] L. Fan, Y. Zhang, C. Luo, F. Lu, H. Qiu, M. Sun, Synthesis and characterization of magnetic β -cyclodextrin-chitosan nanoparticles as nano-adsorbents for removal of methyl blue, *Int. J. Biol. Macromol.* 50 (2012) 444–450. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2011.12.016>.
- [168] D. Wang, L. Liu, X. Jiang, J. Yu, X. Chen, Adsorption and removal of malachite green from aqueous solution using magnetic β -cyclodextrin-graphene oxide nanocomposites as adsorbents, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 466 (2015) 166–173. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.11.021>.
- [169] T.L. Silva, A. Ronix, O. Pezoti, L.S. Souza, P.K.T. Leandro, K.C. Bedin, K.K. Beltrame, A.L. Cazetta, V.C. Almeida, Mesoporous activated carbon from industrial

- laundry sewage sludge: Adsorption studies of reactive dye Remazol Brilliant Blue R, *Chem. Eng. J.* 303 (2016) 467–476. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.009>.
- [170] V. Janaki, B.T. Oh, K. Vijayaraghavan, J.W. Kim, S.A. Kim, A.K. Ramasamy, S. Kamala-Kannan, Application of bacterial extracellular polysaccharides/polyaniline composite for the treatment of Remazol effluent, *Carbohydr. Polym.* 88 (2012) 1002–1008. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.01.045>.
- [171] R. Pype, S. Flahaut, F. Debaste, On the importance of mechanisms analysis in the degradation of micropollutants by laccases: The case of Remazol Brilliant Blue R, *Environ. Technol. Innov.* 14 (2019) 100324. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100324>.
- [172] V.V. Kumar, S. Sivanesan, H. Cabana, Magnetic cross-linked laccase aggregates - Bioremediation tool for decolorization of distinct classes of recalcitrant dyes, *Sci. Total Environ.* 487 (2014) 830–839. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.04.009>.
- [173] J. Wang, X. Guo, Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods, *J. Hazard. Mater.* 390 (2020) 122156. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>.
- [174] F.C. Wu, R.L. Tseng, S.C. Huang, R.S. Juang, Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: A mini-review, *Chem. Eng. J.* 151 (2009) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.02.024>.
- [175] R.A. Reza, M. Ahmaruzzaman, A novel synthesis of Fe₂O₃@activated carbon composite and its exploitation for the elimination of carcinogenic textile dye from an aqueous phase, *RSC Adv.* 5 (2015) 10575–10586. <https://doi.org/10.1039/c4ra13601b>.
- [176] X. Song, L. Li, Z. Geng, L. Zhou, L. Ji, Effective and selective adsorption of As(III) via imprinted magnetic Fe₃O₄/HTCC composite nanoparticles, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 16–25. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.11.016>.
- [177] J. Gómez-pastora, E. Bringas, I. Ortiz, Recent progress and future challenges on the use of high performance magnetic nano-adsorbents in environmental applications, *Chem. Eng. J.* 256 (2014) 187–204. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.119>.
- [178] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th Edition, 2003-2004, *Handb. Chem. Phys.* 53 (2003) 2616. <https://doi.org/10.1136/oem.53.7.504>.
- [179] T. Mahmood, S.U. Din, A. Naeem, S. Tasleem, A. Alum, S. Mustafa, Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of arsenate adsorption from aqueous solutions onto iron hydroxide, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 3234–3242. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.004>.
- [180] D. Ocín, I. Jacukowicz-Sobala, J. Raczyk, E. Kociołek-Balawejder, Reactive & Functional Polymers Evaluation of hybrid polymer containing iron oxides as As (III) and As (V) sorbent for drinking water purification, *React. Func. Polym.* 83 (2014) 24–32. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2014.07.005>.
- [181] IPCC, Appendix V, Global Effluent Guidelines Parameter, Environment, Health and Safety handbook, (2007).
- [182] Y. Liu, G. Su, F. Wang, J. Jia, S. Li, L. Zhao, Y. Shi, Y. Cai, H. Zhu, B. Zhao, G. Jiang, H. Zhou, B. Yan, Elucidation of the Molecular Determinants for Optimal Perfluorooctanesulfonate Adsorption Using a Combinatorial Nanoparticle Library Approach, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 7120–7127. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01635>.

- [183] S. Arivoli, M. Hema, M. Karuppaiah, S. Saravanan, Adsorption of Chromium Ion by Acid Activated Low Cost Carbon-Kinetic, Mechanistic, Thermodynamic and Equilibrium Studies, *E-Journal Chem.* 5 (2008) 820–831. <https://doi.org/10.1155/2008/783036>.
- [184] S. Yean, L. Cong, C.T. Yavuz, J.T. Mayo, W.W. Yu, A.T. Kan, V.L. Colvin, M.B. Tomson, Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate, *J. Mater. Res.* 20 (2005) 3255–3264. <https://doi.org/10.1557/jmr.2005.0403>.
- [185] H. Fakour, Y.F. Pan, T.F. Lin, Effect of humic acid on arsenic adsorption and pore blockage on iron-based adsorbent, *Water. Air. Soil Pollut.* 226 (2015). <https://doi.org/10.1007/s11270-014-2224-2>.
- [186] M. Klučáková, R. Kolajová, Dissociation ability of humic acids: Spectroscopic determination of pK_a and comparison with multi-step mechanism, *React. Funct. Polym.* 78 (2014) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2014.02.005>.
- [187] J. Fan, Z. Ding, Z. Zhao, J. Liu, Degradation of p-arsanilic acid and simultaneous in-situ removal of arsenic species with ferrate (VI): kinetics, intermediate and degradation pathway, *Chem. Eng. J.* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.144>.
- [188] K.D. Kwon, J.D. Kubicki, Molecular orbital theory study on surface complex structures of phosphates to iron hydroxides: Calculation of vibrational frequencies and adsorption energies, *Langmuir.* 20 (2004) 9249–9254. <https://doi.org/10.1021/la0487444>.
- [189] B. Berehanu, B. Lemma, Y. Tekle-Giorgis, Chemical Composition of Industrial Effluents and Their Effect on the Survival of Fish and Eutrophication of Lake Hawassa, Southern Ethiopia, *J. Environ. Prot. (Irvine., Calif.)* 6 (2015) 792–803. <https://doi.org/10.4236/jep.2015.68072>.
- [190] M. Saleh, M. Yalvaç, H. Arslan, Optimization of remazol brilliant blue r adsorption onto xanthium italicum using the response surface method, *Karbala Int. J. Mod. Sci.* 5 (2019). <https://doi.org/10.33640/2405-609X.1017>.
- [191] L. Soldatkina, M. Zavrachko, Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Studies of Anionic Dyes Adsorption on Corn Stalks Modified by Cetylpyridinium Bromide, *Colloids and Interfaces.* 3 (2018) 4. <https://doi.org/10.3390/colloids3010004>.
- [192] W. Jiang, X. Chen, Y. Niu, B. Pan, Spherical polystyrene-supported nano-Fe₃O₄ of high capacity and low-field separation for arsenate removal from water, *J. Hazard. Mater.* 243 (2012) 319–325. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.10.036>.

DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO OU TESE DE DOUTORADO

Declaro que a presente dissertação/tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifico e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria.

Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, criminal e disciplinar, consistindo em grave violação à ética acadêmica.

Brasília, (dia) de (mês) de (ano).

Assinatura do/a discente: 

Programa: Tecnologias Química e Biológica

Nome completo: Helena Augusta Lisboa de Oliveira

Título do Trabalho: Nano adsorventes Magnéticos core@shell para remoção de espécies de As(V) e corante RBBR de soluções aquosas: Síntese, Caracterização e Aplicação

Nível: () Mestrado Doutorado

Orientador/a: Alex Fabiano Cortez Campos