



Bianca
Danielle Creaney

**Nano-adsorventes para remoção magnética de
corantes orgânicos de águas**



**Bianca
Danielle Creaney**

**Nano-adsorventes para remoção magnética de
corantes orgânicos de águas**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Ana Luísa Daniel da Silva, Investigadora Auxiliar do Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CICECO) da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho à minha família.

o júri

presidente

Professor Doutor Carlos Manuel Santos da Silva

professor auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Penka Ilieva Girginova

investigadora de Pós-Doutoramento da Unidade de Ciências Químicas e Radiofarmacêuticas (UCQR) do Instituto Superior Técnico

Doutora Ana Luísa Daniel da Silva

investigadora auxiliar do Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CICECO) da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Gostaria de começar por agradecer à minha orientadora, a Doutora Ana Luísa Daniel da Silva, pelo excelente acompanhamento, por toda a atenção, paciência e dedicação demonstrada ao longo destes meses. Gostava de agradecer igualmente ao nanolab em geral pelo acolhimento, e ao Prof. Tiro Trindade pelas imagens de Microscopia Electrónica de Transmissão adquiridas no INA-Instituto de Nanociência de Aragão (Saragoça, Espanha). Gostava de expressar igualmente o meu agradecimento ao Prof. Rui Vitorino por me disponibilizar o prato rotativo utilizado inúmeras vezes ao longo deste trabalho e ao investigador Dr. Nuno João Silva pela medida das propriedades magnéticas das nanopartículas. Agradeço à Ana Margarida Salgueiro pela ajuda prestada na síntese das nanopartículas e pelo apoio demonstrado; à Sandrina pela amizade e boa disposição constante nestes últimos meses de trabalho.

Agradeço igualmente a todos os meus colegas de curso que de algum modo permitiram que esta etapa fosse concluída, através da sua amizade e apoio demonstrado. Por último gostava de agradecer à minha mãe, ao Abel, aos meus avós e ao Miguel pela enorme paciência, confiança, carinho, incentivo, por me aconselharem sempre da melhor forma e por estarem presentes nos momentos que mais precisei, dando-me todo o suporte familiar.

Agradeço ainda à FCT – Fundação para a Ciência e Tecnologia (PTDC/CTM-NAN/120668/2010) pelo financiamento.

palavras-chave

Nanopartículas magnéticas, κ -carragenano, ι -carragenano, λ -carragenano, azul de metileno, adsorção, isotérmicas.

resumo

O presente trabalho teve como principal objetivo estudar a remoção do corante azul de metileno de soluções aquosas, através do processo de adsorção utilizando como adsorvente nanopartículas magnéticas funcionalizadas com biopolímeros com elevada afinidade para o corante em estudo, os carragenanos. Os adsorventes sintetizados consistiram em nanopartículas de magnetite com um tamanho médio de 8 nm, revestidas com uma capa de sílica amorfa e ligadas covalentemente ao carragenano (κ -, ι - e λ -) metilcarboxilado, apresentando uma elevada área superficial específica ($>100 \text{ m}^2/\text{g}$) e propriedades magnéticas. A preparação dos adsorventes incluiu várias etapas de síntese que foram acompanhadas por técnicas experimentais tais como difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho, análise elementar e medidas de potencial zeta.

A remoção do azul de metileno foi estudada efetuando-se, primeiramente, estudos de cinética para os diferentes tipos de nanopartículas, tendo-se verificado que a cinética de remoção é bastante rápida atingindo-se o equilíbrio em menos de 2 horas. Os resultados cinéticos foram ajustados a modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem tendo-se verificado que o modelo de pseudo 2ª ordem se ajusta melhor às nanopartículas kappa e iota e o modelo de pseudo 1ª ordem se ajusta melhor às nanopartículas lambda.

Numa segunda etapa efetuou-se o estudo das isotérmicas verificando-se que as isotérmicas de nanopartículas funcionalizadas com κ - e λ -carragenano apresentam um comportamento pouco habitual, do tipo-Z. O modelo que melhor descreveu a isotérmica das nanopartículas funcionalizadas com ι -carragenano foi o de Sips. A capacidade máxima de adsorção de azul de metileno aumentou com o crescente número de grupos sulfato presentes no carragenano (NP-kappa < NP-iota < NP-lambda) o que confirma o papel relevante destes grupos na remoção do azul de metileno.

A regeneração e reutilização das nanopartículas foi igualmente estudada tendo-se verificado que estas são regeneráveis.

keywords

Magnetic nanoparticles, κ -carrageenan, ι -carrageenan, λ -carrageenan, methylene blue, adsorption isotherms.

abstract

The present work aimed to study the removal of the dye methylene blue from aqueous solutions, by adsorption, using as adsorbent magnetic nanoparticles functionalized with biopolymers (carrageenans) with high affinity with the dye under study. The synthesized adsorbents consisted of magnetite nanoparticles with an average size of 8 nm coated with a layer of amorphous silica and covalently bonded to carrageenan (κ -, ι - and λ -) methyl-carboxylated, having a high specific surface area ($>100 \text{ m}^2/\text{g}$) and magnetic properties. The preparation of adsorbents include various synthesis steps which were followed by experimental techniques such as X-ray diffraction, infrared spectroscopy, elemental analysis and zeta potential measurements. The removal of the methylene blue was studied by performing, first, kinetics studies for the different types of nanoparticles, and it was found that the removal kinetics is very fast reaching to equilibrium in less than 2 hours. The kinetics results were adjusted to models of pseudo 1st order and pseudo 2nd order and it was verified that the pseudo 2nd order model is better adjusted to kappa and iota nanoparticles whilst the pseudo 1st order adjusts itself better to lambda nanoparticles. In a second step, was performed the isotherm study verifying that nanoparticles functionalized with κ - and λ -carrageenan exhibit an unusual behavior, the Z-type. The model that best described the isotherm of nanoparticles functionalized with ι -carrageenan was the Sips model. The maximum capacity of adsorption of methylene blue increased with increasing number of sulfate groups present in carrageenan (NP-kappa < NP-iota < NP-lambda) confirming the relevant role of these groups in the removal of methylene blue. Regeneration and reuse of the nanoparticles was also studied and it was found that these are regenerable.

Índice

1	MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	INTRODUÇÃO GERAL	3
2.2	CORANTES	4
2.2.1	<i>Classificação e aplicações de corantes</i>	<i>4</i>
2.2.1	<i>Importância de tratar efluentes com corantes</i>	<i>6</i>
2.2.2	<i>Azul de metileno</i>	<i>7</i>
2.2.3	<i>Interação entre o azul metileno e carragenanos</i>	<i>7</i>
2.3	REMOÇÃO DE CORANTES DE EFLUENTES	8
2.3.1	<i>Métodos de remoção</i>	<i>8</i>
2.3.2	<i>Adsorção</i>	<i>9</i>
2.4	MODELAÇÃO MATEMÁTICA	19
2.4.1	<i>Cinéticas de adsorção</i>	<i>19</i>
2.4.2	<i>Isotérmicas</i>	<i>20</i>
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	23
3.1	REAGENTES	23
3.2	MODIFICAÇÃO DO BIOPOLÍMERO	24
3.2.1	<i>Modificação do polímero</i>	<i>24</i>
3.2.2	<i>Determinação do grau de substituição (carboximetilação) dos carragenanos</i>	<i>25</i>
3.3	PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	25
3.3.1	<i>Síntese dos adsorventes</i>	<i>25</i>
3.4	ENSAIOS DE REMOÇÃO DO AZUL DE METILENO	28
3.4.1	<i>Avaliação do efeito do modo de agitação</i>	<i>28</i>
3.4.2	<i>Ensaio de cinética</i>	<i>29</i>
3.4.3	<i>Isotérmicas de adsorção</i>	<i>29</i>
3.4.4	<i>Ensaio de regeneração</i>	<i>30</i>
3.5	INSTRUMENTAÇÃO	30
4	DISCUSSÃO DE RESULTADOS	33
4.1	CARBOXIMETILAÇÃO DO CARRAGENANO	33
4.1.1	<i>Espectro de Infravermelho dos carragenanos</i>	<i>33</i>
4.1.1	<i>Determinação do grau de substituição dos carragenanos</i>	<i>35</i>
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	36

4.2.1	<i>Difração de raios-X</i>	38
4.2.2	<i>Propriedades magnéticas</i>	39
4.2.3	<i>Espectroscopia de Infravermelho</i>	40
4.2.4	<i>Análise Elementar e área superficial específica</i>	42
4.2.5	<i>Potencial zeta e diâmetro hidrodinâmico</i>	43
4.2.6	<i>Microscopia</i>	44
4.3	ESTUDO DA REMOÇÃO DO AZUL DE METILENO.....	45
4.3.1	<i>Avaliação do efeito do modo de agitação</i>	45
4.3.2	<i>Efeito do pH do meio</i>	46
4.3.3	<i>Estudo da cinética e das isotérmicas</i>	46
4.3.4	<i>Regeneração e reutilização dos adsorventes</i>	55
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	59
5.1	CONCLUSÕES E PERSPETIVAS DE TRABALHO FUTURO	59
6	BIBLIOGRAFIA	61
7	APÊNDICE	67
7.1	ESTIMATIVA DO TAMANHO DA NANO CRISTALITE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	67
7.2	DADOS RELATIVOS À DETERMINAÇÃO DO GRAU DE SUBSTITUIÇÃO (DS) DOS POLÍMEROS	67
7.3	ENSAIOS CINÉTICOS E ISOTÉRMICAS	68
7.3.1	<i>Calibração</i>	68
7.3.2	<i>Cinética</i>	68
7.3.3	<i>Isotérmicas</i>	72
7.3.4	<i>Ensaio de Regeneração</i>	74

Índice de tabelas

TABELA 2.2-1-APLICAÇÕES DAS DIFERENTES CLASSES DE CORANTES - (3)	5
TABELA 2.3-1 - DIVERSOS NANOCOMPÓSITOS MAGNÉTICOS UTILIZADOS PARA ADSORÇÃO DE CORANTES.....	18
TABELA 2.3-2 - ADSORVENTES UTILIZADOS PARA REMOÇÃO DO AZUL DE METILENO DE SOLUÇÕES AQUOSAS.	18
TABELA 2.4-1 FATOR DE SEPARAÇÃO R_L E TIPO DE ISOTÉRMICA CORRESPONDENTE. (20)	21
TABELA 4.2-1 - VALORES DE MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO PARA AS AMOSTRAS SUBMETIDAS A ESTUDOS DE MAGNETIZAÇÃO. 40	
TABELA 4.2-2- RESULTADOS OBTIDOS PARA A ANÁLISE ELEMENTAR PARA CADA TIPO DE PARTÍCULAS E A ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA BET.....	43
TABELA 4.2-3 - VALORES DE POTENCIAL ZETA (MV) E DIÂMETRO HIDRODINÂMICO (NM).....	44
TABELA 4.3-1 - REMOÇÃO DE CORANTE PARA DIFERENTES TIPOS DE AGITAÇÃO UTILIZANDO NP-KAPPA.....	45
TABELA 4.3-2 - VALORES NUMÉRICOS OBTIDOS PARA OS AJUSTES CINÉTICOS AOS MODELOS DE PSEUDO 1ª ORDEM E PSEUDO 2ª ORDEM.	49
TABELA 4.3-3 - VALORES DOS PARÂMETROS OBTIDOS PARA O AJUSTE DA ISOTÉRMICA AOS MODELOS DE LANGMUIR, FREUNDLICH E SIPS.	55
TABELA 7.1-1 - DADOS RELATIVOS À DIFRAÇÃO DE RAIOS- X.....	67
TABELA 7.2-1 - DADOS DAS SOLUÇÕES UTILIZADAS, MASSAS PESADAS E VALORES OBTIDOS PARA A DETERMINAÇÃO DO GRAU DE SUBSTITUIÇÃO DOS POLÍMEROS.....	67
TABELA 7.3-1 - DADOS EXPERIMENTAIS PARA O ENSAIO CINÉTICO DE NP-KAPPA – ENSAIO 1.	68
TABELA 7.3-2 -DADOS EXPERIMENTAIS PARA O ENSAIO CINÉTICO DE NP-KAPPA – ENSAIO 2.....	69
TABELA 7.3-3 - DADOS EXPERIMENTAIS PARA O ENSAIO CINÉTICO DE NP- IOTA – ENSAIO 1.	69
TABELA 7.3-4 - DADOS EXPERIMENTAIS PARA O ENSAIO CINÉTICO DE NP-IOTA – ENSAIO 2	70
TABELA 7.3-5 - DADOS EXPERIMENTAIS PARA O ENSAIO CINÉTICO DE NP-IOTA – ENSAIO 3	70
TABELA 7.3-6 -DADOS EXPERIMENTAIS PARA O ENSAIO CINÉTICO DE NP-LAMBDA – ENSAIO 1.....	71
TABELA 7.3-7 - DADOS EXPERIMENTAIS PARA O ENSAIO CINÉTICO DE NP- LAMBDA – ENSAIO 2	71
TABELA 7.3-8 -DADOS EXPERIMENTAIS PARA O ENSAIO CINÉTICO DE NP-NH2.	72
TABELA 7.3-9 - DADOS EXPERIMENTAIS ISOTÉRMICA KAPPA.	72
TABELA 7.3-10 - DADOS EXPERIMENTAIS ISOTÉRMICA IOTA.....	73
TABELA 7.3-11 - DADOS EXPERIMENTAIS ISOTÉRMICA LAMBDA.	73
TABELA 7.3-12 - DADOS EXPERIMENTAIS ENSAIOS DE REGENERAÇÃO.....	74

Índice de figuras

FIGURA 2.2-1 COMPARAÇÃO DA ABSORVÂNCIA DE UMA AMOSTRA DE UM EFLUENTE DE UMA INDÚSTRIA TÊXTIL COM UM PADRÃO DE QUALIDADE REQUERIDO PARA COLORAÇÃO DE RIOS. (RETIRADO DE (6))	4
FIGURA 2.2-2 – FORMULA ESTRUTURAL DO AZUL DE METILENO.	7
FIGURA 2.2-3 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO AZUL DE METILENO (41 MM) E COMPLEXOS AQUOSOS DE AZUL DE METILENO (41 MM) COM λ -CARRAGENANO ($0,6 \times 10^{-3}$ A $2,0 \times 10^{-3}$ %) – RETIRADO DE (15).....	8
FIGURA 2.3-1 - ESTRUTURA QUÍMICA DA UNIDADE DE REPETIÇÃO DO QUITOSANO (A) (7) E DO ALGINATO (B) (21).....	12
FIGURA 2.3-2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS ESTRUTURAS DA UNIDADE DE REPETIÇÃO DOS DIFERENTES DE CARRAGENANOS E SUAS MODIFICAÇÕES POR AÇÃO DE UMA BASE. (RETIRADO DE (25)).....	15
FIGURA 2.3-3 FUNCIONALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA NANO PARTÍCULA DE ÓXIDO DE FERRO: EXEMPLOS DE GRUPOS ESTRUTURAS QUE SE PODEM LIGAR À SUPERFÍCIE DOS ÓXIDOS DE FERRO (RETIRADO DE (17)).....	18
FIGURA 3.2-1 MONTAGEM EXPERIMENTAL DA PREPARAÇÃO DE κ -CARRAGENANO MODIFICADO	24
FIGURA 3.3-1-A)- SÍNTESE DE MAGNETITE COM AGITAÇÃO E ATMOSFERA DE AZOTO ; B)- ESTABILIZAÇÃO DA MAGNETITE COM CITRATO APENAS COM AGITAÇÃO MECÂNICA.	27
FIGURA 3.4-1 ENSAIO CINÉTICO DE NANOPARTÍCULAS λ -CARRAGENANO EM AGITAÇÃO NO PRATO ROTATIVO.....	29
FIGURA 4.1-1- ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS VÁRIOS TIPOS DE CARRAGENANO ANTES E APÓS A CARBOXIMETILAÇÃO.	34
FIGURA 4.2-1- ESQUEMA REPRESENTATIVO DA SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS.	36
FIGURA 4.2-2 ESTABILIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS COM CITRATO DE SÓDIO.	37
FIGURA 4.2-3 DIFRACTOGRAMA DE RAIOS-X DAS NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITE.....	38
FIGURA 4.2-4 - MAGNETIZAÇÃO DA AMOSTRA EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO APLICADO A 300 K PARA DIFERENTES TIPOS DE PARTÍCULAS – MEDIDAS EFETUADAS PELO DR. NUNO JOÃO SILVA.....	39
FIGURA 4.2-5 - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DE NANOPARTÍCULAS ESTABILIZADAS COM CITRATO, REVESTIDAS COM SÍLICA E FUNCIONALIZADAS COM GRUPOS AMINA.	41
FIGURA 4.2-6 - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DAS NANOPARTÍCULAS LIGADAS COVALENTEMENTE AO POLÍMERO.....	42
FIGURA 4.2-7 – ESQUERDA: TEM DE NANOPARTÍCULAS NH_2 (ANTES DO REVESTIMENTO COM O POLÍMERO). DIREITA: IMAGEM DE TEM DE NANOPARTÍCULAS KAPPA (APÓS REVESTIMENTO COM POLÍMERO).	45
FIGURA 4.3-1 - - INTERAÇÃO ENTRE O AZUL DE METILENO E O CARRAGENANO NOS SÍTIOS ATIVOS (SO_3^- E COO^-).	47
FIGURA 4.3-2 - CURVAS DE CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO ($C_0=10$ MG/L) UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS KAPPA , IOTA , LAMBDA E NH_2	48
FIGURA 4.3-3- AJUSTE DA CINÉTICA A MODELOS DE PSEUDO 1ª ORDEM E PSEUDO 2ª ORDEM AOS VALORES EXPERIMENTAIS.....	50
FIGURA 4.3-4 – ISOTÉRMICA PARA AS NP-KAPPA.....	51
FIGURA 4.3-5 - ISOTÉRMICA PARA AS NP-IOTA.	52
FIGURA 4.3-6 - ISOTÉRMICA PARA AS NP-LAMBDA.....	53
FIGURA 4.3-7- ALÍQUOTAS DA CINÉTICA DE λ -CARRAGENANO (1, 60 E 120 MIN) E SUA DESCOMPLEXAÇÃO DO AZUL DE METILENO PELA ADIÇÃO DE KCl (AQ) 1 M.	54

FIGURA 4.3-8-AJUSTE DOS MODELOS DE LANGMUIR, FREUNDLICH E SIPS À ISOTÉRMICA IOTA.....	55
FIGURA 4.3-9 - REMOÇÃO DOS ADSORVENTES AO LONGO DOS CICLOS DE REGENERAÇÃO.	57
FIGURA 7.3-1- RETA DE CALIBRAÇÃO PARA O AZUL DE METILENO.	68

Lista de símbolos

a_R	Constante da isotérmica de Redlich-Peterson (L/mg) ^B
C_0	Concentração inicial de corante (mg/L)
C_e	Concentração de corante de equilíbrio (mg/L)
D_s	Grau de substituição do polímero (adimensional)
g	Expoente da isotérmica de Redlich-Peterson (adimensional)
K_1	Constante de velocidade do modelo de pseudo 1ª ordem (min^{-1})
K_2	Constante de velocidade do modelo de pseudo 2ª ordem ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)
K_f	Constante da isotérmica de Freundlich ($(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$)
K_L	Constante da isotérmica de Langmuir (L/mg)
K_r	Constante da isotérmica de Redlich-Peterson (L/g)
K_s	Constante da isotérmica de Sips ($(\text{L/mg})^{1/m}$)
m	Parâmetro da isotérmica de Sips (adimensional)
n	Coefficiente característico da isotérmica de Freundlich (adimensional)
Q_e	Quantidade de corante adsorvida no equilíbrio (mg/g)
$Q_{\text{máx}}$	Quantidade máxima de corante adsorvida (mg/g)
q_L	Quantidade máxima de corante adsorvida estimada pelo modelo de Langmuir (mg/g)
q_s	Quantidade máxima de corante adsorvida estimada pelo modelo de Sips (mg/g)
R_L	Fator de separação (adimensional)
V	Volume de solução (L)
W	Massa de nanopartículas (g)
λ	Comprimento de onda (nm)

1 Motivação e Objetivos

Nas últimas décadas, tem-se verificado um elevado crescimento de áreas como a Nanotecnologia e Nanociências que têm desenvolvido produtos inovadores em áreas tão diferentes como energia, medicina, informação, segurança, indústria e ambiente. (1) Estas duas últimas áreas, estão intimamente relacionadas entre si, na medida em que, por exemplo, deverá haver um controlo adequado da poluição dos efluentes industriais, de modo a não haver danos ambientais. Deste modo surge a necessidade de novos métodos de remoção de poluentes de efluentes, que aliados à nanotecnologia se tornem promissores para o ambiente, a indústria e a sociedade em geral.

Neste contexto o presente trabalho tem como objetivo sintetizar novos materiais nanoestruturados com potencial na área descrita acima e estudar o modo como estes removem o poluente, neste caso corante, através de estudos de cinética e de estudos de isotérmicas. Os materiais emergentes utilizados foram nanopartículas magnéticas funcionalizadas com biopolímeros com elevada afinidade para o corante. O biopolímero estudado foi o carragenano, mais propriamente três formas desse polímero, o κ -, ι - e λ -carragenano uma vez que sendo um biopolímero com origem em algas marinhas facilmente se poderá obter em grandes quantidades aliado ao facto de ser inofensivo para a natureza. Além disso sabe-se que o carragenano tem elevada afinidade para o azul de metileno, sendo esta a característica fundamental para que este processo de adsorção ocorra com sucesso. O facto de se aliar um núcleo magnético de magnetite ao carragenano, tem como principal vantagem a facilidade de remoção destas partículas das soluções ou efluentes em que estejam presentes aliado ao facto da magnetite ser um material de baixo custo e com baixa toxicidade.

2 Revisão bibliográfica

2.1 Introdução geral

O desenvolvimento industrial, e a intensificação considerável das atividades domésticas e agrícolas provocaram nas últimas décadas um grande aumento da poluição dos efluentes aquosos industriais e urbanos tornando-os assim prejudiciais ao ser humano e à vida animal bem como à flora. A maioria das substâncias químicas encontradas nos efluentes são tóxicas estando por isso mesmo sujeitas a limites máximos de concentração estabelecidos legalmente. Quando estes limites são ultrapassados estas substâncias são consideradas poluentes. (2)

Considera-se poluente a uma substância que altera a qualidade natural do ambiente por meios físicos, químicos ou biológicos. Os poluentes encontram-se geralmente na forma dissolvida sendo no entanto possível encontrá-los na forma de sólidos em suspensão. (2)

Com origem nos efluentes domésticos e nas atividades rurais podem-se destacar como potenciais poluentes os detergentes sintéticos ou naturais, os adubos, pesticidas e inseticidas e ainda os agentes biológicos, bactérias e fungos, que podem provocar intoxicações e diversas doenças tais como cólera, febre tifoide e gastroenterites, respetivamente. Igualmente perigosos pela sua toxicidade são de mencionar os metais pesados, provenientes de operações industriais, como o crómio, chumbo, mercúrio, arsénio, entre muitos outros. Também indesejáveis mas menos visíveis são os agentes radioativos provenientes de laboratórios de investigação, hospitais e de centrais nucleares e ainda o calor que para além de afetar o meio aquático, pode funcionar como acelerador de reações químicas que levam à formação de substâncias adversas. (2)

Além dos poluentes referidos anteriormente, os corantes fazem parte dos poluentes prioritários e a importância do tratamento destes, bem como os métodos de remoção serão discutidos posteriormente. (3)

2.2 Corantes

O primeiro corante sintético, denominado por Mauveine ou mais conhecido por anilina púrpura, foi descoberto acidentalmente por William Henry Perkin em 1856, quando este estudava a oxidação da anilina com o dicromato de potássio. Desde aí a indústria de corantes tem sido alvo de um crescente desenvolvimento motivado pelas exigências das novas metodologias industriais, principalmente ligadas à indústria têxtil e de impressão. (4)

A presença de corantes em efluentes deve-se essencialmente a processos descontínuos tanto nas indústrias produtoras bem como nas consumidoras de corantes.

Os grandes consumidores de corantes são a indústria têxtil, da pasta e do papel e indústrias de tintas. (3) Além das indústrias referidas anteriormente, podem-se salientar também a indústria dos cosméticos, couro, plásticos, alimentos e produtos farmacêuticos (2,5). Assim sendo, os efluentes dessas indústrias tendem a conter quantidades indesejáveis de corantes, exigindo por isso um tratamento dos mesmos (Figura 2.2-1). (3) Estima-se que 2% dos corantes produzidos são descarregados diretamente na água e que 10% dos corantes são desperdiçados durante os processos de aplicação da coloração (5). As quantidades e tipos de corantes libertadas para os efluentes são muito variáveis devido aos diferentes ritmos de produção das próprias indústrias bem como das tendências de coloração do momento. (3,5)

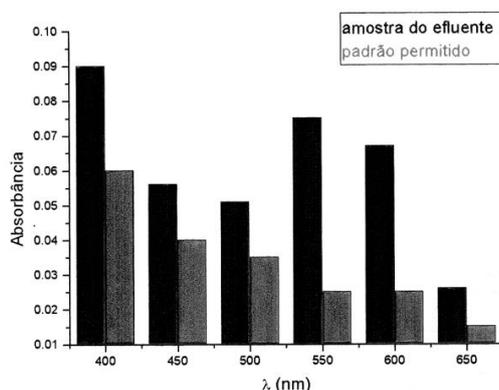


Figura 2.2-1 Comparação da absorvância de uma amostra de um efluente de uma indústria têxtil com um padrão de qualidade requerido para coloração de rios. (Retirado de (6))

2.2.1 Classificação e aplicações de corantes

Os corantes podem ser classificados de diversas formas, nomeadamente de acordo com a sua estrutura química e aplicação (4). A **classificação de acordo com a estrutura química** baseia-se na análise detalhada da estrutura química do corante e a principal vantagem desta

categorização é a associação imediata do corante a um grupo químico com características conhecidas de uma forma geral. (3)

Nesta classificação encontram-se grupos de corantes designados por azo, antraquinona e ftalocianina. É de notar que o primeiro é de todos o mais usado, preenchendo 65% a 70% do total de corantes produzidos, que reúnem boas características, das quais se destacam robustez e boa relação qualidade-preço. Em contrapartida, o grupo antraquinona contempla corantes fracos e caros (3). Desta forma, este tipo de nomenclatura permite identificar de imediato substâncias tais como amarelo azo, vermelho antraquinona e azul ftalocianina. (4)

Relativamente à **classificação de acordo com o uso ou método de aplicação**, esta é de todas a mais usada uma vez que não é tão complexa como a classificação anterior. De notar que este tipo de classificação é o sistema principal adotado pelo “C.I – colour index” que inclui o nome da classe de corante, tonalidade e um número variável de acordo com o gradiente de cor. (4)

A classificação segundo o uso ou método de aplicação divide os corantes em vários grupos tais como, corantes ácidos, básicos, dispersivos, diretos, reativos e solventes. (4)

Além dos grupos discutidos anteriormente ainda existem outros tais como, corantes de enxofre, corantes de cuba, corantes azóico, corantes branqueadores fluorescentes, etc.

Existe também uma abordagem mais simplificada à classificação de corantes, proposto por Mishra and Tripathy, que os divide em três grupos, **corantes aniônicos** (diretos, ácidos e reativos), **não iônicos** (dispersivos) e ainda em **catiônicos** (básicos). (7) Na Tabela 2.2-1 estão sumariadas algumas das aplicações mais importantes dos corantes referidos.

Tabela 2.2-1-Aplicações das diferentes classes de corantes - (3)

Tipos de Corantes	Aplicações
Ácidos	Nylon, seda, lã, acrílicos, papel, couro, comidas e cosméticos.
Básicos	Papel, nylon, tintas, poliésteres, antissépticos em medicina.
Dispersivos	Nylon, celulose, acetatos de celulose e fibras acrílicas.
Diretos	Algodão, Ryon
Reativos	Celulose e fibras
Solventes	Plásticos, óleos e ceras.

2.2.1 **Importância de tratar efluentes com corantes**

2.2.1.1 Aspectos toxicológicos

Os riscos toxicológicos de corantes sintéticos à saúde humana estão ligados ao modo e tempo de exposição ao mesmo. (6)

Os corantes são carcinogénicos e tóxicos por ingestão oral, inalação e contacto com a pele e olhos trazendo inúmeros danos à saúde humana, mesmo quando presentes em quantidades reduzidas. (2,3,8)

O grupo de corantes que tem exigido maior atenção tem sido os corantes Azo sendo que mais de 3000 desses corantes foram catalogados como carcinogénicos. Isto deve-se ao facto destes compostos serem formados por benzeno e seus derivados, além disso estes compostos podem ainda ser biotransformados pelo organismo gerando subprodutos tóxicos, como aminas e benzidinas, e com potencial carcinogénico. (6)

Um outro grupo de corantes também importantes pelos seus aspectos toxicológicos, é o dos corantes reativos, que possuem grupos reativos configurados para reagirem com grupos amina e hidroxilo presentes em todos os organismos vivos. A exposição a estes corantes leva a sensibilização da pele e das vias respiratórias manifestando-se clinicamente por sintomas de asma e rinite alérgica. (6)

2.2.1.2 Aspectos ecológicos

Os efluentes provenientes da indústria de coloração não tratados devidamente e que são lançados em águas naturais são uma grande preocupação ecológica, uma vez que além de serem visualmente perceptíveis pela tonalidade que dão à água, geram maus odores e são difíceis de tratar posteriormente. Devido à sua natureza, os corantes tem um grande potencial de coloração e são detetáveis pelo olho humano em concentrações tão baixas como 1 mg/L ou 0,005 mg/L no caso dos corantes reativos. (6,9)

Como a alteração de tonalidade e turbidez da água interferem com a entrada de luz na mesma, provoca alterações e destruição do meio aquático em que estão presentes. (2,3,8)

Além disso alguns destes compostos conseguem ser muito estáveis como por exemplo, os corantes reativos provenientes da indústria têxtil que se estima que tenham um tempo de vida de 50 anos. (6)

2.2.2 Azul de metileno

O azul de metileno, também conhecido por azul básico 9, é um corante básico solúvel em água, que tem vindo a ser amplamente estudado como um modelo para a adsorção de corantes orgânicos de soluções aquosas, através de diversos materiais adsorventes. Este corante apresenta propriedades catiónicas que derivam do azoto e de centros de enxofre carregados positivamente (Figura 1.3). (10)

O azul de metileno é um dos corantes mais utilizados, com aplicação maioritária em indústrias têxteis, mas também em indústrias da pasta e do papel, couro e plásticos. Apesar das suas inúmeras aplicações nas atividades industriais, este corante requer alguma atenção pois, apesar de não ser gravemente tóxico, pode causar efeitos prejudiciais à saúde aquando de uma exposição aguda ao mesmo. Pode causar aumento da frequência cardíaca, dificuldade em respirar, náuseas, vômitos, gastroenterites, queimaduras oculares originando lesões permanentes e ainda irritação na pele. (11-14) Assim sendo, o tratamento de efluentes contendo este corante, torna-se pertinente devido aos seus efeitos nocivos relatados anteriormente.

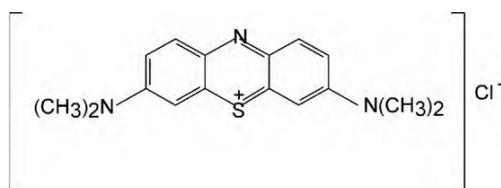


Figura 2.2-2 – Formula estrutural do azul de metileno.

2.2.3 Interação entre o azul metileno e carragenanos

Os hidrocolóides que apresentam densidade de carga negativa, como por exemplo grupos sulfato nos carragenanos, e grupos carboxilo em alginatos e carboximetilcelulose formam complexos com o azul de metileno. No caso dos carragenanos, esta interação com o azul de metileno foi inicialmente reconhecida por Graham em 1960, sendo que esta ocorre através dos sítios aniónicos do polímero, os grupos sulfatos, sendo esta interação electroestática, reversível e estequiométrica. Deste modo, quantos mais grupos sulfatos o polímero tiver maior será a quantidade de azul de metileno ligado ao polímero, e conseqüentemente espera-se que na realização deste trabalho a utilização deste biopolímero seja eficiente na adsorção do azul de metileno, como uma possível aplicação emergente. (15)

Além disso, a interação do azul de metileno com estes polissacarídeos forma complexos denominados de **complexos metacromáticos** solúveis a concentrações baixas dos reagentes, que são perceptíveis por uma mudança de cor na solução de azul para roxo provocados por interação eletrostática, e que pode ser demonstrada também por um aumento da absorvância do complexo a 559 nm e uma diminuição da absorção máxima do corante livre entre 610 e 664 nm (Figura 2.2-3).

Além disso, está descrito que a reatividade dos carragenanos com o azul de metileno aumenta na ordem de κ , ι e λ , consistente com o aumento do teor de sulfato do carragenano. (15)

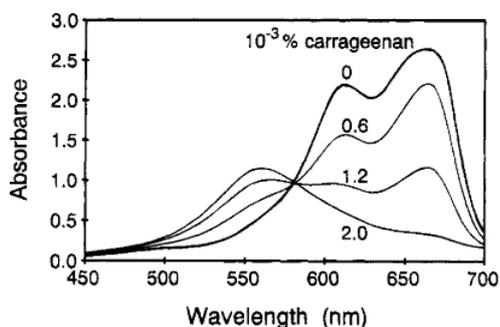


Figura 2.2-3 - Espectro de absorção do azul de metileno (41 μ M) e complexos aquosos de azul de metileno (41 μ M) com λ -carragenano ($0,6 \times 10^{-3}$ a $2,0 \times 10^{-3}$ %) – Retirado de (15)

2.3 Remoção de corantes de efluentes

2.3.1 Métodos de remoção

A generalização de uma consciência ambiental criada pelos métodos modernos de comunicação e divulgação e estimulado pela preocupação com o estado do meio ambiente, levou as autoridades e organismos competentes à criação de normas e regulamentações adotadas pelas indústrias para um controlo mais eficaz e uma melhoria contínua das suas práticas ambientais. Assim sendo, têm surgido ao longo das últimas três décadas novos métodos cada vez mais eficazes para o tratamento de águas contaminadas, principalmente nas áreas têxteis, da pasta e do papel. Segundo estudos relatados, essas tecnologias podem dividir-se em três categorias principais (7):

- **Métodos convencionais** que incluem Coagulação/Floculação, Precipitação, Eletrocoagulação/Electrofloculação, Biodegradação e Adsorção principalmente com carvão ativado;
- **Métodos estabelecidos** como Oxidação, Tratamentos eletroquímicos, Separação por membranas, Incineração e permuta iónica ;

- **Métodos emergentes de remoção** tais como processos de oxidação avançados, biomassa e bioadsorção.

Contudo, os corantes são particularmente difíceis de remover pois além de serem moléculas recalcitrantes, resistentes à digestão aeróbia e muito estáveis, estão presentes na maioria das vezes em concentrações baixas, tornando os métodos comuns de remoção economicamente e tecnicamente desfavoráveis (7). Assim, nem todos estes métodos podem ser aplicados à indústria. É de salientar que alguns mencionados, nomeadamente separação por membranas, só se tornam rentáveis e eficazes para pequenas quantidades de efluente devido ao elevado custo dos mesmos (16). A escolha de um método e material adequado para o tratamento de águas residuais é uma tarefa altamente difícil, que deve considerar uma série de fatores, tais como (17):

- flexibilidade do tratamento e eficiência final
- reutilização de agentes de tratamento
- segurança e compatibilidade ambiental
- baixo custo

Assim sendo, existe a necessidade de desenvolver novas tecnologias eficazes para utilização industrial, sendo que a adsorção utilizando adsorventes de baixo custo surge como um método potencial para a remoção de corantes de efluentes aquosos. Inúmeros materiais não convencionais de baixo custo e com grande capacidade de adsorção têm sido estudados. (7)

2.3.2 Adsorção

A adsorção é considerado o método mais eficiente para a remoção de corantes orgânicos em efluentes aquosos, uma vez que além de ser facilmente concebível, apresenta uma elevada capacidade de adsorção para uma grande variedade de adórvatos (18).

A adsorção é um processo de transferência de massa do tipo sólido-fluido no qual moléculas, átomos ou iões de um gás ou líquido se difundem para a superfície de um sólido ligando-se a esta. Os solutos adsorvidos são denominados de adórvatos e os sólidos de adsorventes. Dependendo das forças entre as moléculas de fluido e de moléculas de sólido a adsorção pode ser dividida em adsorção física e química. (19) Na **adsorção física (ou de van der Waals)**, no caso de um gás, esta ocorre quando as forças atrativas intermoleculares entre as moléculas de sólido e gás são maiores do que aquelas entre as moléculas de gás, sendo a adsorção resultante semelhante a uma condensação, a qual é exotérmica. A adsorção física ocorre rapidamente e pode ocorrer apenas numa camada (monocamada) sendo reversível ou em

várias camadas (multicamada) podendo ocorrer histerese (condensação capilar). (19) Na **adsorção química** há a formação de ligações químicas entre o adsorvente e o adsorvato em sítios específicos “centros ativos” e está restrito à formação de uma monocamada. O calor libertado é muitas vezes maior do que o calor de vaporização. Assim sendo, a quimissorção é específica e depende bastante das espécies em interação. (19)

Para ter um bom processo de separação, convém que o adsorvente contemple as seguintes propriedades desejáveis (7):

- Elevada capacidade de adsorção
- Elevada seletividade
- Elevada área superficial específica
- Eficiência para remoção para uma grande variedade de adsorvatos
- Baixo custo
- Facilidade de aquisição
- Resistência ao atrito
- Boa capacidade de regeneração
- Estabilidade térmica e química e baixa solubilidade no fluido em que contacta

De grande importância é a área superficial específica que é definida como a área superficial por unidade de massa do sólido e é normalmente expressa em centímetros quadrados por grama, que é conseguida por meio de técnicas de fabrico e que resultam em sólidos com estruturas microporosas. Segundo a nomenclatura IUPAC os poros dos adsorventes podem ser classificados de acordo com o seu diâmetro em microporos (<20 Å), mesoporos (20-500 Å) ou macroporos(>500 Å). Os adsorventes comerciais típicos, podem assumir várias formas como grânulos, esferas, cilindros, pellets, flocos, e pós cujos diâmetros podem variar de 50 µm a 1,2 cm e uma área específica de 300 a 1200 m²/g. (19)

No caso da utilização de nanopartículas, verifica-se um aumento significativo da área superficial, uma vez que com a diminuição do tamanho médio de partícula dos materiais, verifica-se um aumento da área superficial por volume, determinando assim diversas propriedades dos nanomateriais como por exemplo a atividade catalítica. Por exemplo, estima-se que numa nanopartícula de ferro que apresente um diâmetro de 30 nm, 5% dos átomos encontram-se à superfície, enquanto que uma nanopartícula com um diâmetro menor, 10 nm, estima-se que 20% encontram-se á superfície. No caso de uma nanopartícula de 3 nm metade dos átomos estão à superfície, o que evidencia a importância dos fenómenos envolvendo a superfície, no caso das nanopartículas. (1)

2.3.2.1 Adsorventes convencionais

Podem-se destacar alguns dos adsorventes mais utilizados e estudados na indústria para controlo da sua poluição, todos eles com aplicação a corantes (2,3):

- **Óxido de alumínio (Al_2O_3) e Bauxita ($\text{Al}(\text{OH})_3$)** sendo o óxido de alumínio um gel cristalino poroso e sintético com uma área superficial específica que varia entre 200-300 m^2g^{-1} utilizado em indústrias para remover água de correntes gasosas e refinação de petróleo, óleos e ceras. Por outro lado, a Bauxita, constituída maioritariamente por óxido de alumínio, com uma área específica de 25 a 250 m^2g^{-1} , é utilizada na remoção de bactérias aeróbias e anaeróbias; (2)
- **Sílica (SiO_2)** apresenta-se como grânulos não cristalinos e porosos, preparado por coagulação do ácido silícico coloidal, e é utilizado para purificação de hidrocarbonetos e remoção de corantes básicos, apresentando uma área superficial específica de 200 a 900 m^2g^{-1} ; (2)
- **Zeólitos** são adsorventes microporosos importantes, que podem ter origem natural ou sintética e apresentam propriedades de permuta iónica e de adsorção molecular. Os zeólitos sintéticos apresentam uma área superficial específica mais elevada que os naturais, rondando 700 m^2g^{-1} e podem ser aplicados na remoção de inúmeros poluentes orgânicos. (2)
- **O carvão ativado (CA)** é o adsorvente mais antigo que se conhece, e tem-se mostrado ser um adsorvente eficaz e comercialmente aplicado para a adsorção de poluentes em efluentes industriais, sendo aplicado em colunas de leito fixo. A sua aplicação mais estudada é a remoção de corantes mostrando-se bastante eficiente para corantes ácidos, básicos e dispersivos, contudo menos bom para corantes diretos. É preparado geralmente partir de carvão comum, cascas de coco, lignite, madeira, etc., e encontra-se disponível em pó ou em grânulos, sendo que este último é o mais indicado para o tratamento de águas pois a sua remoção é mais fácil do que a do pó. A sua boa capacidade de adsorção é originada principalmente pelas suas características estruturais, pela sua estrutura porosa que lhe confere uma área específica elevada de 500 a 2000 m^2g^{-1} , e pela sua natureza química que pode ser facilmente modificada de modo a melhorar a sua compatibilidade com outras espécies. No entanto este adsorvente apresenta desvantagens, pois além de

ser não-renovável, estudos mostram que após a utilização do CA, este fica “saturado” e deve ser regenerado para aplicações futuras, contudo esta regeneração é dispendiosa e além disso acarreta uma perda de capacidade de adsorção pelo carvão ativado regenerado comparativamente com o carvão ativado virgem. (2,3,8)

Pelos motivos apresentados acima, muito investigadores têm vindo a estudar e a preparar alternativas mais económicas para adsorventes, designando-as de “alternativas low-cost” para substituírem o CA no controlo de poluição. (3)

2.3.2.2 Adsorventes *low-cost & bio-friendly*

Pelos motivos descritos anteriormente existe a necessidade de desenvolver novas tecnologias eficazes para utilização industrial, sendo que a adsorção utilizando adsorventes de baixo custo surge como um método potencial para a remoção de corantes de efluentes aquosos. Inúmeros materiais não convencionais de baixo custo e grande capacidade de adsorver têm sido estudados. Muitos dos estudos têm se focado em materiais como biomassa (fungos e bactérias) e biopolímeros, isto é polímeros de origem natural, que são possíveis de obter em grandes quantidades e que são inofensivos para a natureza sendo biodegradáveis (7). Muitos materiais naturais têm sido descritos como potenciais adsorventes, como por exemplo, pó de bambu, turfa, casca de arroz, folhas de chá, lenhina, cascas de coco, espiga de milho, entre muitos outros. (20)

Um dos biopolímeros mais reportados na literatura usados para este fim é o **quitosano**, que é o segundo biopolímero mais abundante no mundo, a seguir à celulose. Este polímero é obtido a partir da quitina, por desacetilação parcial, que é extraída de exosqueletos de crustáceos, cutículas de insetos e paredes celulares de fungos. O quitosano é composto por unidades de glucosamina e de N-acetilglucosamina ligado por ligações glicosídicas [β -1 \rightarrow 4] (Figura 2.3-1 - a)) e contém grupos amina na sua estrutura. (7)

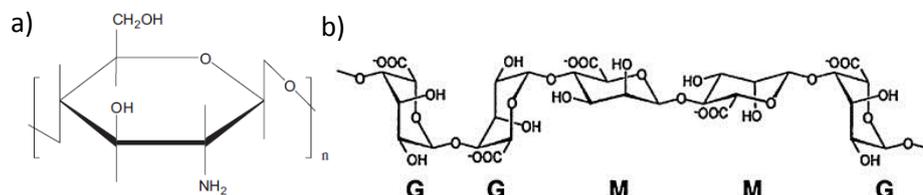


Figura 2.3-1 - Estrutura química da unidade de repetição do quitosano (a) (7) e do alginato (b) (21).

Este polímero mostrou ter grande afinidade para várias classes de corantes tendo mostrado em particular capacidades de remoção excecionais para corantes aniónicos, isto devido à sua estrutura policatiónica única, estando referenciado para remover mais de 100 tipos de corantes.

Além desta elevada afinidade com uma variedade grande de corantes, o quitosano apresenta outras vantagens (7):

- Pequeno volume requerido de adsorvente comparativamente com métodos convencionais
- Elevada capacidade e velocidade de adsorção
- Elevada versatilidade: pode ser transformado em filmes, membranas, fibras, géis e nanopartículas.

No entanto um dos grandes problemas da utilização deste biopolímero no tratamento de água é o facto de **não se encontrar aplicação prática à escala industrial**. Há várias razões que justificam este facto (7):

- Variabilidade e heterogeneidade das características do polímero
- Reduzida área superficial e porosidade
- Sensibilidade a mudanças de pH
- Formação de incrustações em colunas de adsorção

Desta forma, vários investigadores têm desenvolvido e proposto novos materiais compósitos baseados em quitosano para a remoção de poluentes da água, tais como: quitosano/poliuretano para a remoção do corante violeta ácido; quitosano/ bentonite para a adsorção de tartrazina; quitosano/óleo de palma para a remoção do corante azul reativo. (22)

Outro biopolímero bastante reportado na literatura é o **alginato** obtido através de algas e bactérias. É um copolímero formado a partir do ácido manurónico (M) e ácido gulurónico (G) (Figura 2.3-1 – b)) e é utilizado em diversas áreas como farmacêutica, medicina e alimentar. (21) Estão vários sistemas descritos na literatura em que se utiliza este polímero para processos de adsorção, como o caso da adsorção de iões de cobre e neste caso, as micropartículas de alginato mostraram ser mais eficientes para a remoção do que as micropartículas de quitosano. (21) Está igualmente descrito um sistema em que se utiliza compósito de óxido de grafeno e alginado de cálcio para adsorver azul de metileno com elevada eficiência. (23)

2.3.2.3 O Carragenano como adsorvente

Os carragenanos são um nome genérico para uma família de galactanas lineares, parcialmente sulfatadas obtidas por extração a partir da parede celular de algas marinhas vermelhas, conhecidas por Rodófitas de diferentes espécies, *Gigartina*, *Chondrus crispus*, *Eucheuma* e *Hypnea*. Estes polissacarídeos de natureza hidrofílica são constituídos por β -D-galactose e 3,6-anidro- α -D-galactose. (24)

Estes polímeros dividem-se em seis diferentes tipos, Iota (ι -), Kappa (κ -), Lambda (λ -), Mu (μ -), Nu (ν -) e Teta(θ)-carragenano. Os três primeiros tipos, kappa, iota e lambda, são os carragenanos comerciais mais importantes. Estes polissacarídeos são habitualmente extraídos das algas por ação de uma base a temperaturas elevadas de modo a transformar os precursores biológicos μ e ν - carragenano na forma comercial κ - e ι -carragenano (Figura 2.3-2) (25)

Os carragenanos, contêm diferentes quantidades de grupos sulfato em diferentes posições da sua estrutura. Assim sendo, tipicamente o κ -, ι - e λ -carragenano contêm um, dois e três grupos de éster de sulfatos, respetivamente que resultam numa percentagem de 22%, 32% e 38%, respetivamente. No entanto podem ocorrer alterações destes valores dependendo das espécies de algas utilizadas ou dos *batches* de extração destes polímeros que possuem cargas altamente negativas. Todos os carragenanos são solúveis em água quente e insolúveis em solventes orgânicos e óleos mas apenas o kappa e iota são solúveis em água fria e a sua solubilidade depende essencialmente da quantidade de grupos sulfato. (26)

Além dos grupos sulfato mencionados anteriormente podem ainda ser encontrados substituintes adicionais como é o caso mais comum, dos grupos hidroxilo, grupos piruvato no λ -carragenano e ainda pequenas quantidades de xilose com localização indeterminada. (25)

Os carragenanos são largamente utilizados na indústria alimentar devido às suas excelentes propriedades de espessamento, gelificação, estabilização e aglutinação em alimentos. (25) São utilizados em inúmeros produtos podendo-se destacar os produtos lácteos, em que se utiliza o λ -carragenano devido ao seu poder de proporcionar soluções viscosas, carne e seus derivados. É de salientar que os κ - e ι -carragenano formam facilmente hidrogéis, enquanto que o λ -carragenano apenas tem a capacidade de conferir espessamento. (25,26)

Estes polímeros são também utilizados em diversos produtos não alimentares, como por exemplo produtos farmacêuticos, cosméticos, de impressão e têxteis, além disso são utilizados em pensos para feridas e interagem com caroteno humano para conferir características de suavidade à pele e cabelo. (25) Estudos recentes indicam que o carragenano é um poderoso inibidor contra o vírus do papiloma humano. (25)

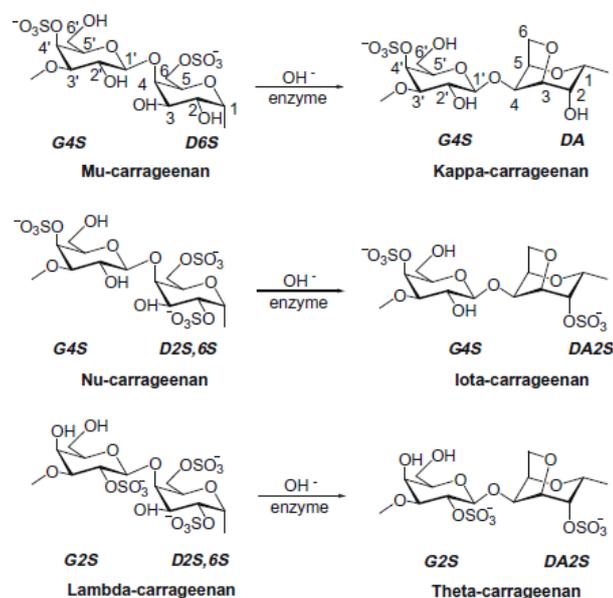


Figura 2.3-2 - Representação esquemática das estruturas da unidade de repetição dos diferentes de carragenanos e suas modificações por ação de uma base. (Retirado de (25))

2.3.2.4 Adsorventes magnéticos – soluções emergentes

A adsorção combinada com processo de separação magnética, por conseguinte, tem sido amplamente utilizado no tratamento de água e limpeza ambiental, e tem-se tornado uma técnica promissora para o tratamento de grandes volumes de água, e consequentemente para aplicação industrial (17). Nestes processos, partículas magnéticas com afinidade para as espécies alvo são misturadas com a solução e após a adsorção dos contaminantes, são removidas do fluido por aplicação de um campo magnético externo. (27) Assim sendo as principais vantagens associadas à utilização de componentes magnéticos em biosistemas são (17):

- baixo custo
- forte capacidade de adsorção
- Facilidade de separação
- simplicidade do projeto, operação e estabilidade

As nanopartículas magnéticas, em particular as de óxidos de ferro, têm sido amplamente estudadas ao longo do tempo e estão reconhecidas como adsorventes eficazes devido ao seu tamanho, à sua elevada área específica e à sua baixa resistência à difusão e claro às suas propriedades magnéticas. Devido a estas e outras características, as nanopartículas magnéticas de óxidos de ferro encontram também aplicações como por exemplo, como agentes de contraste em imagiologia por ressonância magnética e no tratamento de cancro. (17,27) Muitas destas aplicações requerem que as partículas tenham uma distribuição de tamanhos estreita e que não

formem aglomerados de modo a que cada partícula tenha características físicas e magnéticas semelhantes. (28)

A utilização de óxidos de ferro é muito mais económica que a utilização do carvão ativado de elevada eficiência comercialmente disponível, numa proporção de 30:1. (27)

As formas mais comuns de óxidos de ferros que se encontram na natureza são a magnetite (Fe_3O_4), maguemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e a hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). (17)

Atualmente as aplicações dos óxidos de ferro para o tratamento de águas contaminadas podem ser divididas em dois grupos distintos apesar de existirem metodologias que podem utilizar ambas as tecnologias em conjunto (17):

- **Tecnologias que utilizam óxidos de ferro magnéticos combinados com nanosorventes ou compostos com afinidade para contaminantes:** No caso da imobilização de biomassa, a principal vantagem destes sistemas magnéticos reside em ser quimicamente inerte e biocompatível, e fornecerem um suporte mais rígido para a imobilização de fungos e microalgas. Por exemplo, o fungo *Saccharomyces cerevisiae* foi imobilizado na superfície de nanopartículas magnéticas revestidas com quitosano para a remoção de íons de Cu(II) de uma solução aquosa, onde se verificou de facto a eficiência destes sistemas que atingiu 90% em 20 minutos e uma capacidade máxima de adsorção de 134 mg/g. Assim a imobilização de biomassa adequada em suportes magnéticos terá amplas aplicações para tratamento químico e biológico de contaminantes persistentes de águas residuais. (17)
- **Tecnologias fotocatalíticas que utilizam óxidos de ferro para converter contaminantes em formas menos tóxicas:** a fotodegradação de poluentes orgânicos usando nanopartículas de óxidos de ferro tem sido bastante desenvolvida. Porém existem algumas limitações que impedem a sua ampla aplicação, tais como: os custos de separação dos materiais após o processo de tratamento tendem a ser elevados devido à mão de obra, tempo e produtos químicos usados e o baixo rendimento do processo de tratamento que restringe a cinética. Devido a estas limitações têm-se desenvolvido novos procedimentos para melhorar a atividade fotocatalítica, como diminuir o tamanho do fotocatalisador para aumentar a área superficial e combinar o fotocatalisador com nanopartículas metálicas inovadoras. Muitas espécies de óxidos de Fe (III) têm sido propostas, tais como $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-FeOOH}$, $\beta\text{-FeOOH}$ e $\gamma\text{-FeOOH}$, para degradar poluentes orgânicos e reduzir sua toxicidade de uma forma eficaz e segura. Uma aplicação estudada foi a fotodegradação do corante vermelho Congo (CR) usando

nanopartículas de óxido de ferro com tamanho aproximado de 100nm, atingindo 96% de remoção. (17)

As nanopartículas de óxidos de ferros, distinguem-se particularmente por apresentam métodos de síntese e de modificação da superfície simples, que juntamente com a possibilidade de manipulação em escala atômica permite uma maior versatilidade. Além disso as nanopartículas magnéticas de óxidos de ferros apresentam baixa toxicidade e uma grande biocompatibilidade com substratos. (17)

As nanopartículas magnéticas de magnetite e maguemite podem ser produzidas mais usualmente pelo método de **co-precipitação** e é frequente que posteriormente sofram um revestimento da sua superfície e uma funcionalização da mesma. Em relação ao **revestimento da superfície** as partículas, este pode ser efetuado por quatro métodos diferentes, dependendo especificamente da aplicação que se pretende (27):

- Condensação de vapor orgânico;
- *Revestimento com polímero*;
- *Adsorção com surfactante* como por exemplo dodecil sulfato de sódio
- Revestimento com compostos inorgânicos (por exemplo sílica – SiO₂)

A modificação da superfície com moléculas orgânicas simples ajuda na estabilização das nanopartículas e torná-las compatíveis com outra fase, por exemplo a tornarem-nas solúveis em água. (28)

Relativamente à **funcionalização da superfície** com grupos químicos adequados, esta tem como vantagem possibilitar a interação das nanopartículas com outras moléculas e aumentar grandemente a estabilidade de suspensões coloidais de óxidos de ferros fazendo com que estes se mantenham bem dispersos nas suas aplicações futuras, principalmente se forem industriais, e pode ser feita com grupos químicos como ácidos fosfônicos, ácido carboxílico, amina, entre outros (Figura 2.3-3). (17,28)

Assim sendo, devido a todas as vantagens que este tipo de sistemas apresentam esta temática deu origem e continua motivar inúmeros estudos de novos materiais com base magnética para variados corantes que são apresentados na Tabela 2.3-1. Além disso como neste trabalho se estudará a adsorção do azul de metileno, a Tabela 2.3-2 apresenta alguns dos novos materiais adsorventes magnéticos utilizados para a remoção do mesmo de soluções aquosas.

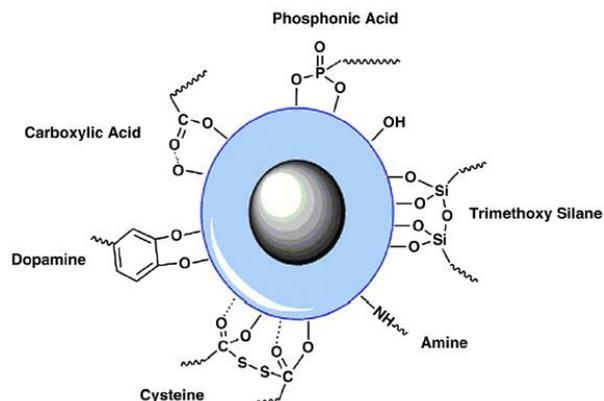


Figura 2.3-3 Funcionalização da superfície da nano partícula de óxido de ferro: exemplos de grupos estruturas que se podem ligar à superfície dos óxidos de ferro (Retirado de (17))

Tabela 2.3-1 - Diversos nanocompósitos magnéticos utilizados para adsorção de corantes.

Compósitos magnético	Corante
Nanopartículas de óxido de ferro revestidas com brometo de cetiltrimetilamónia (29)	Amaranto
Nanopartículas de óxido de ferro reticuladas com quitosano (30)	Laranja de metilo
Nanopartículas de óxido de ferro com ácido poliacrílico (31)	Godamina 6G
Sílica magnética modificada com grupos amina (32)	Laranja Ácido 10
Cascas de amendoim modificadas por fluidos magnéticos (33)	Laranja de acridina, Violeta de cristal, Safranina O e Bismarck marrom
Nanoesferas de magnetite (34)	Vermelho neutro
Celulose magnética/carvão activado (35)	Laranja de metilo e azul de metileno
Quitosano/Maguemite/Caulino (36)	Laranja de metilo
Quitosano/Maguemite/Sílica (37)	Laranja de metilo
Maguemite / <i>N</i> -benzil- <i>O</i> -carboximetilquitosano (38)	Violeta de cristal, verde de anilina e azul de metileno

Tabela 2.3-2 - Adsorventes utilizados para remoção do azul de metileno de soluções aquosas.

Adsorventes
Quitosano/Óxido de grafeno (39)
β -ciclodextrina-quitosano/grafeno (40)
Magnetite/ nanotubos multi parede de carbono (41)
Óxido de ferro/ácido poliacrílico (42)

2.4 Modelação matemática

2.4.1 Cinéticas de adsorção

Para os processos de adsorção, os estudos cinéticos são de elevada relevância pois fornecem informações importantes, uma vez que descrevem a taxa de remoção do adsorvato, fornecendo informações valiosas sobre o tempo de contanto necessário entre o adsorvente e adsorvato para que ocorra adsorção e além disso convém que esta seja rápida para remover contaminantes no menor espaço de tempo possível. (43,2) Desta forma, existem dois modelos cinéticos que são habitualmente usados para descrever o comportamento cinético de vários adsorvatos, nomeadamente do azul de metileno: os modelos de pseudo 1ª ordem e de pseudo 2ª. Estes modelos, além de aplicáveis para a adsorção do corante em estudo em carvão ativado, em nanotubos de carbono mangnéticos (43,18,41) e em partículas de magnetite revestidas apenas com κ -carragenano (44), também são aplicáveis a outros corantes como magenta básico e verde brilhante básico em turfa, entre muitos outros (45). O modelo de pseudo 1ª ordem é dado pelas equações 1 e 2, enquanto que o modelo de pseudo 2ª ordem é dado pelas equações 3 e 4, nas formas não linearizada e linearizada, respectivamente. Nestes modelos, q_t (mg/g) representa a quantidade de corante adsorvida para um determinado tempo t , e q_e (mg/g) representa a quantidade adsorvida no equilíbrio, isto é, ao fim do tempo experimental. As constantes k_1 (min^{-1}) e k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) representam as constantes de velocidade para os modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem, respetivamente. (46)

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

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

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad 3$$

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

2.4.2 Isotérmicas

As isotérmicas de adsorção são requisitos básicos para estudar qualquer sistema de adsorção. As isotérmicas expressam a relação entre a massa de soluto adsorvido (a uma determinada temperatura) constante por unidade de massa de adsorvente e concentração de soluto na fase líquida. Estas descrições matemáticas de equilíbrio de adsorção são indispensáveis para a previsão correta de parâmetros e do comportamento de adsorção nomeadamente para diferentes sistemas e variadas condições. Estes modelos de equilíbrio muitas vezes fornecem igualmente informações sobre o mecanismo de sorção e as propriedades da superfície bem como a afinidade do sorvente. Assim sendo, é importante estabelecer a correlação mais adequada para cada sistema de adsorção. (47) Os modelos mais estudados e aplicados para adsorção de corantes no tratamento de águas são: a isotérmica de Langmuir, a isotérmica de Freundlich e as isotérmicas de Redlich-Peterson e Sips. Os dois primeiros são modelos de 2 parâmetros enquanto que os últimos são modelos de 3 parâmetros. (20) Além destes modelos existem muitos mais, apesar de menos frequentes, como a isotérmica de Flory-Huggins, Dubinin-Radushkevich e Toth, entre outras que se encontram descritas com mais detalhe na literatura.

2.4.2.1 Isotérmica de Langmuir

Esta isotérmica foi originalmente desenvolvida por Langmuir para descrever a adsorção gás-sólido em carvão ativado, no entanto tem vindo a ser tradicionalmente usada para estudar e comparar o desempenho de diferentes bio-adsorventes. (20) Trata-se de um modelo empírico simples que assume formação de uma monocamada e que assenta nas seguintes suposições: (14)

- A superfície do sólido é homogénea e a energia de adsorção é constante em todos os pontos da superfície;
- As moléculas ou átomos são adsorvidos em centros ativos específicos da superfície;
- Cada centro ativo específico apenas adsorve uma molécula.

A nível gráfico esta isotérmica, caracteriza-se por um patamar, que representa o ponto de saturação de equilíbrio, uma vez que quando uma molécula ocupa um centro ativo, não poderá ocorrer mais adsorção nesse mesmo ponto. (20)

A expressão matemática para esta isotérmica é dada pela equação 5 na forma não linear ou pela equação 6 na forma linear em que C_e representa a concentração de equilíbrio (mg/L), q_L a carga máxima de cobertura da monocamada (mg/g), q_e a quantidade de adsorvato no adsorvente no equilíbrio (mg/g) e K_L representa a constante de Langmuir (L/mg). (20)

Além disso, ainda é possível determinar uma constante adimensional, vulgarmente conhecida como fator de separação (R_L) e definido pela equação 7 que permite avaliar a forma da isotérmica, de acordo com a Tabela 2.4-1. (20)

$$q_e = \frac{q_L K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad 5$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_L} + \frac{1}{K_L q_L C_e} \quad 6$$

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

Tabela 2.4-1 Fator de separação R_L e tipo de isotérmica correspondente. (20)

R_L	Tipo de isotérmica
$R_L = 0$	Irreversível
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear

2.4.2.2 Isotérmica de Freundlich

Este modelo empírico é a relação mais antiga que descreve a adsorção não ideal e reversível, que não se restringe à formação da monocamada. Assim sendo este modelo assume as seguintes suposições (20):

- Superfície heterogénea com distribuição não uniforme de calores de adsorção;
- Adsorção em multicamadas.

Atualmente, esta isotérmica é aplicada a sistemas heterogéneos, especialmente para compostos orgânicos. (20) As expressões matemáticas para este modelo são dadas pelas equações 8 e 9 na forma não linear e linear, respetivamente. Neste modelo, q_e representa a quantidade de adsorvato no adsorvente no equilíbrio (mg/g), C_e a concentração no equilíbrio (mg/L), n a intensidade de adsorção e K_f a constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção ((mg/g)(L/mg)^{1/n}). Os parâmetros empíricos K_f e n dão indicação se a isotérmica é favorável ou não, isto é para valores $n > 1$ a isotérmica é favorável e para valores $n < 1$ desfavorável. De uma forma geral pode dizer-se que quanto maiores forem os valores de n e K_f mais favoravelmente ocorre a adsorção. (27)

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad 8$$

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad 9$$

2.4.2.3 Isotérmica de Redlich-Peterson

Esta isotérmica é um modelo híbrido que combina as isotérmicas de Langmuir e de Freundlich e que incorpora três parâmetros. (20)

Este modelo depende da concentração de equilíbrio, C_e , de forma linear no numerador e no denominador com um fator de expoente de modo a ser possível representar processos de adsorção para uma vasta gama de concentrações, tanto para sistemas homogêneos como heterogêneos. No limite, este modelo aproxima o seu comportamento à isotérmica de Freundlich a altas concentrações e para baixas concentrações à isotérmica de Langmuir. (20)

A expressão para este modelo pode ser traduzida pela equação 10 e 11 na forma não linear e linear, respetivamente. Os parâmetros K_R e a_R representam constantes de Redlich-Peterson em (L/g) e (L/mg)^g, respetivamente e g é o expoente do modelo, adimensional. (20)

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

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

2.4.2.4 Isotérmica de Sips

A isotérmica de Sips é um modelo de três parâmetros que descreve sistemas de adsorção heterogêneos, combinando o modelo de Freundlich, a baixas concentrações, com o modelo de Langmuir a elevadas concentrações. A isotérmica é dada pela equação 12, em que q_s representa a quantidade máxima de adsorvida (mg/g) estimada pelo modelo e K_s representa a contante de Sips que está relacionada com a energia de adsorção (L/mg)^{1/m}, e m representa o parâmetro de Sips que descreve a heterogeneidade do sistema. (20,48)

$$q_e = \frac{q_s K_s C_e^{1/m}}{1 + K_s C_e^{1/m}} \quad 12$$

3 Procedimento Experimental

3.1 Reagentes

Os reagentes utilizados ao longo do trabalho experimental, encontram-se listados:

- Cloreto de ferro III hexahidratado, pureza $\geq 98\%$, $M=162,21$ g/mol (Merck-Schuchardt)
- Cloreto de ferro II tetra hidratado, pureza $\geq 99\%$, $M=98,81$ g/mol (Sigma-Aldrich)
- Amónia 25 % em NH_3 (Panreac)
- Ácido nítrico, pureza 65% (Panreac)
- Citrato de sódio di hidratado, pureza $\geq 99\%$ (Sigma-Aldrich)
- Cloreto de potássio, pureza $\geq 99\%$ (Sigma-Aldrich)
- N-hidroxisuccinimida (NHS), pureza 98%, $M=115,09$ g/mol (Sigma-Aldrich)
- Ácido monocloroacético, pureza 99% (Sigma-Aldrich)
- Hidroclorato de N-(3-Dimetilaminopropil)-N'-etilcarbodiimida (EDC), $M=191,7$ g/mol (Sigma-Aldrich)
- κ -carragenano (Fluka)
- ι -carragenano (Fluka)
- λ -carragenano (Fluka)
- Tetraetil-ortossilicato (TEOS), pureza $\geq 99\%$ (Sigma-Aldrich)
- Etanol absoluto, pureza 99,9% (Panreac)
- Trietilamina, pureza $\geq 99,9\%$ (Sigma-Aldrich)
- Acetona, pureza 99,9% (Analar Normapur)
- (3-Aminopropil) Trietoxi Silano (APTES), pureza $\geq 98\%$ (Sigma-Aldrich)
- Resina Amberlyst 15 (Fluka)
- Hidróxido de sódio - pellets (AkzoNobel)
- Hidróxido de sódio, pureza 97,0% (Technical)
- Ácido clorídrico fumante 37% (Analar Normapur)
- Isopropanol, puro (VWR)
- Azul de metileno (Sigma-Aldrich)

3.2 Modificação do biopolímero

3.2.1 Modificação do polímero

Num balão adicionou-se 1,5 g de carragenano, 40 mL de isopropanol e 4,29 g de NaOH (previamente dissolvido em 5 mL de água) deixando em refluxo com atmosfera de azoto a 60°C (em banho de óleo) durante 1 hora com agitação magnética.

Seguidamente, adicionou-se 3 g de ácido monocloroacético previamente dissolvido em 2,5 mL de água e 2,5 mL de isopropanol, deixando 2 horas em refluxo (Figura 3.2-1) Deixou-se arrefecer, e decantou-se o líquido de modo a obter só o precipitado formado. Este precipitado foi dissolvido em água quente e foi novamente precipitado com isopropanol e decantado tendo-se repetido este processo 5 vezes.

Em seguida, filtrou-se o precipitado sob vácuo, levou-se a congelar e a liofilizar. O polímero modificado foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho e o grau de substituição foi determinado por titulação potenciométrica.



Figura 3.2-1 Montagem experimental da preparação de κ -carragenano modificado

3.2.2 Determinação do grau de substituição (carboximetilação) dos carragenanos

3.2.2.1 Ativação da resina Amberlyst-15 e acidificação do polímero utilizando a resina ativada

Numa primeira etapa colocou-se a resina de permuta iónica numa coluna de vidro, fez-se passar água destilada para remover possíveis impurezas, e de seguida adicionou-se à coluna uma solução aquosa de HCl 6M, que ficou em contacto com a resina durante aproximadamente 12 horas. Após retirar o ácido da coluna, fizeram-se várias lavagens com água destilada até ao ponto em que a água de lavagem à saída da coluna apresentasse um valor de pH de 6-7. Por fim, colocou-se a resina a secar na estufa durante 3 dias.

Para a acidificação do polímero, preparou-se uma solução aquosa do polímero modificado e não modificado (10 mg/L) que foi colocada num copo em contacto com uma pequena porção da resina ativada sob agitação magnética, durante um período de 1 hora. Por fim, após separar a solução acidificada da resina, levou-se a mesma a congelar e a liofilizar.

3.2.2.2 Titulação dos polímeros

Nesta etapa, primeiramente dissolveu-se o polímero ácido (após liofilização) em 25 mL de NaOH 0,1 M e adicionou-se 25 mL HCl 0,1 M e de seguida titulou-se o excesso de ácido desta solução com NaOH 0,01 M ou 0,1 M conforme fosse para o κ -carragenano ou o κ -carragenano modificado, respetivamente. Além disso, de forma a conhecer também a concentração exata do ácido preparado (HCl 0,1) titulou-se o mesmo com NaOH 0,1 M.

De forma a verificar se o polímero liofilizado continham alguma quantidade de água, colocou-se uma quantidade de polímero liofilizado pesada exatamente na estufa durante 6 horas, de forma a verificar a perda de água do mesmo pela diferença de massas.

3.3 Preparação e caracterização dos adsorventes

3.3.1 Síntese dos adsorventes

A preparação dos adsorventes é formada por cinco etapas distintas embora todas elas dependentes uma das outras para a obtenção do produto final desejado. As principais etapas são: síntese de nanopartículas de magnetite e sua estabilização com iões citrato; revestimento da

superfície com sílica; funcionalização da superfície com grupos amina e ligação das partículas ao carragenano modificado.

3.3.1.1 Síntese de nanopartículas de magnetite (Fe_3O_4) e sua estabilização com citrato

As nanopartículas de magnetite foram sintetizadas pelo método de co-precipitação de Fe(II) e Fe(III). Inicialmente mediu-se 190 mL de água destilada que foi colocada num balão submetido a agitação mecânica (600rpm) e a atmosfera de azoto, de modo a retirar todo o oxigénio da própria água. Em seguida, adicionou-se ao balão 4,43 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 1,625g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, previamente dissolvidos numa pequena porção de água do balão. Deixou-se borbulhar um pouco mais em azoto até que se adicionou 10 mL de amónia (NH_4OH), reagindo durante 10 minutos (Figura 3.3-1 - a) tendo-se obtido um precipitado de cor preta. Em seguida colocou-se a mistura reacional obtida num copo e procedeu-se à separação magnética do precipitado, seguida de lavagem com água destilada.

Seguidamente, lavou-se a magnetite com solução de ácido nítrico HNO_3 (2 M), e adicionou-se várias gotas de amónia NH_4OH (1 M) para ajustar o pH para 2,5, sendo este ajuste de pH monitorizado com o medidor de pH.

Colocou-se a mistura da magnetite numa proveta e adicionou-se água destilada até 200 mL e recolocou-se essa mistura no balão da montagem experimental, mas desta vez a magnetite não foi sujeita a atmosfera de azoto, mas apenas a agitação mecânica (Figura 3.3-1-b). Adicionou-se ao balão 5 mL de solução de citrato de sódio (0,5 M) e deixou-se reagir durante 1 hora. Posteriormente, voltou-se a passar a mistura para um copo e a submete-la à ação de um campo magnético durante 2 horas. Como durante esse tempo não se verificou a separação, adicionou-se acetona para provocar a desestabilização coloidal da magnetite facilitando deste modo a separação das nanopartículas por aplicação de um campo magnético. Removeu-se o excesso de água e distribuiu-se a magnetite por porta amostras que foram congelar e consecutivamente a liofilizar durante 2 dias.

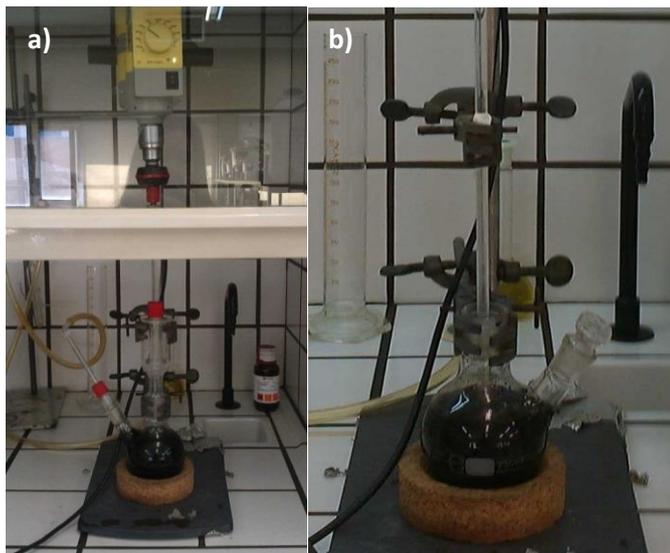


Figura 3.3-1-a)- síntese de magnetite com agitação e atmosfera de azoto ; b)- estabilização da magnetite com citrato apenas com agitação mecânica.

3.3.1.1 Revestimento com sílica das nanopartículas estabilizadas com citrato

Esta etapa consistiu em revestir as partículas de magnetite com uma capa de sílica através de uma reação de hidrólise de um orto-silicato TEOS. Para isso, levou-se ao sonicador 100 mg de nanopartículas estabilizadas com citrato em 18 mL de água destilada durante 10 minutos. Após este tempo, adicionou-se ao balão 1 mL de TEOS e 2 mL de etanol absoluto (previamente misturados) e de seguida 0,1 mL de trietilamina, levando a sonicar durante 15 minutos. Ao fim deste tempo, retirou-se a amostra do sonicador, adicionou-se acetona e separou-se magneticamente. Após retirar os excessos de líquido sobrenadante retirou-se o magneto e adicionou-se água, homogeneizou-se e voltou-se a separar magneticamente, repetindo este processo várias vezes até a água de lavagem estar minimamente limpa – lavagem com água. Levou-se a congelar e a liofilizar durante 1 dia. Por vezes as nanopartículas obtidas eram tao estáveis no meio aquoso que não era possível separar com o magneto que foi necessário proceder à sua separação por centrifugação.

3.3.1.2 Funcionalização com amina das nanopartículas silanizadas

Esta etapa tem como objetivo conferir grupos amina ($-NH_2$) à superfície das partículas que foram revestidas com sílica. Assim sendo, pesaram-se 30 mg de nanopartículas revestidas com sílica e lavaram-se com etanol absoluto três vezes separando-se magneticamente. Em seguida adicionou-se 0,1 mL de APTES e deixou-se em agitação durante 12 horas na velocidade 10 do prato rotativo. Após agitação, separou-se magneticamente, e lavou-se com água várias vezes.

Levou-se a congelar em *ependorfs* e a liofilizar. A lavagem com etanol é especialmente importante no caso em que se realizou a separação das nanopartículas com sílica por centrifugação, pois com esta lavagem garante-se que a última remoção, antes da próxima funcionalização, é magnética e que não há partículas não magnéticas arrastadas indevidamente.

3.3.1.3 Ligação das nanopartículas funcionalizadas com amina ao polímero modificado

Esta fase consiste em ligar covalentemente as partículas funcionalizadas com grupos amina aos grupos carboxilo do polímero modificado, através de uma reação de carbodiimida. Para tal, dispersaram-se 70 mg de nanopartículas funcionalizadas com grupos amina em 5 mL de água destilada e 0,1 g de carragenano, 0,02 g de EDC e 0,025 g de NHS em 10 mL de água. O EDC tem como função estabelecer a ligação entre a amina e o carboxilo e o NHS tem como finalidade ativar os grupos carboxilos para essa mesma ligação, ajudando assim na reação. Em ambas as soluções o pH foi acertado para o valor de 4,5/5 adicionando HCl 0,1 M. Após acertar o pH individualmente, misturaram-se as duas soluções e levou-se a agitar durante 24 horas no prato rotativo a velocidade 10. Após agitação, separou-se magneticamente, lavou-se com água e levou-se a congelar e a liofilizar.

3.4 Ensaios de remoção do azul de metileno

3.4.1 Avaliação do efeito do modo de agitação

Para avaliar qual o efeito do modo de agitação na remoção do azul de metileno, realizou-se um ensaio de adsorção promovendo o contacto entre as nanopartículas e a solução utilizando dois processos de agitação distintos: agitador mecânico e prato rotativo. Em ambos os casos utilizou-se uma solução de azul de metileno 10 mg/L, nanopartículas funcionalizadas com κ -carragenano e a agitação foi promovida durante 2 horas. Para o prato rotativo utilizou-se 5 mL de solução de azul de metileno com 2,5 mg de nanopartículas. No caso de agitador mecânico utilizou-se 40 mL com 20 mg de nanopartículas. Por fim, procedeu-se a separação magnética das nanopartículas e quantificou-se o azul de metileno removido por espectroscopia de UV-Vis. A velocidade utilizada para o agitador mecânico foi de 300 rpm e para o prato rotativo foi de 36 rpm.

3.4.2 Ensaios de cinética

Para a realização dos ensaios cinéticos começou por preparar-se uma solução aquosa com $\text{pH}=10$ com amónia concentrada (NH_4OH 25%). Em seguida preparou-se 40 mL de uma solução de azul de metileno de 10 mg/L por diluição de uma solução de 100 mg/L utilizando para perfazer o volume final a solução preparada com o pH desejado. Esta solução com corante foi adicionada a 20 mg de nanopartículas funcionalizadas com biopolímero que se encontravam num tubo de *falcon*, sendo este tubo de imediato colocado a agitar no prato rotativo (Figura 3.4-1). Foram retiradas alíquotas de 0,7 mL ao longo do tempo para *ependorfs*, os quais foram sujeitos a separação magnética, e após essa separação foram retiradas novas alíquotas de 0,5 mL do líquido sobrenadante. Estas novas alíquotas foram diluídas com KCl 1M e analisadas por espectroscopia de UV-Vis. Este processo foi repetido para partículas funcionalizadas com κ -, ι - e λ -carragenano e para partículas funcionalizadas com grupos amina. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente.



Figura 3.4-1 Ensaio cinético de nanopartículas λ -carragenano em agitação no prato rotativo.

3.4.3 Isotérmicas de adsorção

Para a realização das isotérmicas o procedimento base foi muito semelhante ao procedimento descrito anteriormente para o ensaio cinético. Preparam-se várias soluções de 5 mL azul de metileno com concentrações variáveis desde 2 mg/L até 120 mg/L, as quais também foram preparadas por diluição de soluções de 100mg/L ou 500 mg/L com uma solução previamente preparada com $\text{pH}=10$. De seguida, foram adicionadas 2,5 mg de nanopartículas a cada solução que foram sujeitas a agitação no prato rotativo durante 2 horas. Ao fim desse tempo, as soluções foram sujeitas a separação magnética e de seguida retirou-se uma alíquota do sobrenadante, que foi diluída com KCl 1 M e analisada por espectroscopia de UV-Vis. Este procedimento foi repetido para partículas kappa, iota e lambda. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente.

3.4.4 Ensaios de regeneração

Os ensaios de regeneração consistiram na lavagem das nanopartículas magnéticas e no estudo da sua reutilização na remoção do azul de metileno.

Numa primeira etapa identificou-se nos ensaios das isotérmicas de cada adsorvente, a concentração inicial de azul de metileno para a qual o valor de % de remoção era superior. Selecionaram-se estas concentrações para testar a regeneração das nanopartículas. Assim, separou-se magneticamente a amostra pretendida retirando todo o líquido corante sobrenadante, de modo a obter só as partículas com o mínimo de líquido possível. De seguida, fizeram-se 4 lavagens com 5 ml de solução aquosa de KCl 1 M, todas elas seguidas de separação magnética, e por fim duas lavagens com água destilada. No caso das partículas de λ -carragenano efetuaram-se 6 lavagens com KCl. Posteriormente adicionou-se novamente uma nova solução de azul de metileno com a concentração inicial e colocou-se no prato rotativo durante 2 horas, seguindo o procedimento descrito em 3.4.3. Ao fim deste ciclo avaliou-se a concentração por espectroscopia de UV-Vis.

Os ciclos de remoção/regeneração foram repetidos 5 vezes para cada adsorvente (κ , ι e λ).

3.5 Instrumentação

- Espectroscopia de UV-Visível: Para a medição da absorvância do azul metileno para os ensaios cinéticos e ensaios para isotérmicas utilizou-se o espectrofotómetro HITACHI U2000, utilizando células de quartzo com um percurso óptico de 10 mm e como referência água destilada, para um comprimento de onda máximo de absorção de 663 nm.
- Espectroscopia de Infravermelho (FTIR/ATR): Os espectros de infravermelho foram obtidos utilizando um espectrofotómetro Brucker Tensor 27 com um acessório de reflexão total atenuada (ATR). Os espectros foram adquiridos em modo de absorvância com uma resolução de 4 cm^{-1} e 256 varrimentos.
- Agitador Prato Rotativo: A agitação durante a preparação das nanopartículas, bem como a agitação durante o processo de adsorção do azul de metileno, ensaios cinéticos e

isotérmicas, foi conseguida através da utilização do agitador Falc 205, na velocidade 10, que corresponde à velocidade máxima de 36 rotações por minuto.

- Medidor de pH: Foi utilizado o equipamento Consort C861, calibrado com soluções padrão de pH=4 e pH=7, para acertar o pH das soluções para os ensaios cinéticos e isotérmicas (pH=10) e também para as titulações para a determinação do grau de substituição dos polímeros.
- Medições de Potencial zeta e de tamanho hidrodinâmico: Para a determinação da carga superficial das nanopartículas e do seu diâmetro hidrodinâmico, antes e após o revestimento com o polímero, utilizou-se o equipamento Zetasizer Nanoseries da Malvern Instruments.
- Sonicador: Utilizou-se o sonicador “Sonics vibra-cell” para uma melhor dispersão das partículas durante o revestimento com sílica.
- Liofilizador: Recorreu-se ao equipamento “Labconco” para liofilizar as nanopartículas no final de cada etapa de produção, bem como dos polímeros modificados e acidificados. Antes de liofilizar as amostras foram previamente congeladas.
- Análise elementar: Para determinar o teor em C, H, S e N das amostras de nanopartículas funcionalizadas com grupos amina, e nanopartículas ligadas aos polímeros kappa, iota e lambda utilizou-se o equipamento Truspec 630-200-200.
- Área superficial específica das nanopartículas: Foi determinada através do método BET de adsorção de N₂ utilizando um equipamento Gemini Micromeritics.
- Difração de raios-X: Os difratogramas nanopartículas magnéticas foram obtidos num difractorímetro Rigaku Geigerflex Dmax X-ray equipado com uma fonte de radiação monocromática Cu Kr.

3 Procedimento Experimental

- Microscopia eletrónica de transmissão: As nanopartículas foram analisadas por microscopia eletrónica de transmissão (TEM) utilizando um microscópio FEI Tecnai T20 operado a 200 kV. A preparação das amostras consistiu na deposição de uma gota de uma suspensão aquosa das nanopartículas, numa grelha de cobre revestida com um filme de carbono e deixando-se posteriormente evaporar o solvente.
- Propriedades magnéticas: As medidas foram realizadas num Magnetómetro da Quantum Design modelo MPMS-5s da Universidade do Porto, equipado com um superconducting quantum interference device. As medidas foram feitas a 300 K, com campos magnéticos desde 5×10^5 até -300 Oe.

4 Discussão de Resultados

4.1 Carboximetilação do carragenano

O processo de modificação do polímero consiste em substituir os grupos hidroxilo (-OH) presentes no polímero por grupos metil-carboxilo (-CH₂COOH) através de uma reação de carboximetilação, que acontece em dois passos consecutivos de acordo com as reações 13 e 14. (49)



Os carragenanos não modificados e modificados foram analisados por duas técnicas, espectroscopia de infravermelho e por titulação potenciométrica para determinação do grau de substituição dos mesmos. Deste modo, foi possível obter informação importante quanto à modificação do polímero.

4.1.1 Espectro de Infravermelho dos carragenanos

Pela análise dos espectros de infravermelho do κ-carragenano sem modificação (Figura 4.1-1) foi possível identificar a banda típica de absorção do carragenano correspondente à vibração de alongação assimétrica da ligação S-O, rondando os 1230 cm⁻¹. Além disso, identificam-se bandas a 1063, 1036, 920 e a 844 cm⁻¹ correspondentes às vibrações de ligações C-OH, C-O, C-O-C e C-O-S da α(1-3)-D-galactose, respectivamente. Também, por volta de 3380 cm⁻¹ ocorre uma banda significativamente larga que se deve à vibração de ligações do tipo O-H. (50,51)

Comparando o espectro do polímero sem modificação com o espectro do carragenano modificado, isto é após reação de carboximetilação, verifica-se que ambos os espectros são semelhantes, no entanto surge uma banda a 1423 cm⁻¹ correspondente à vibração de alongação simétrica de ligações C-O-O⁻ indicam a presença de grupos metil-carboxilo. Observa-se também o aparecimento da banda a 1601 cm⁻¹ da alongação assimétrica do C-O-O⁻. (51)

Analisando o espectro de infravermelho do λ-carragenano sem modificação, este apresenta as mesmas bandas mencionadas anteriormente para o polímero kappa, identificando-se a 1220, 1067, 1023, 927, 846 e 3432cm⁻¹ as bandas correspondentes às vibrações das ligações S-O, C-OH, C-O, C-O-C, C-O-S da e O-H respectivamente. Adicionalmente o λ-carragenano tem uma banda que surge a 803cm⁻¹ que provém do grupo sulfato na unidade 3,6-anidrogactose-2-sulfato. (50)

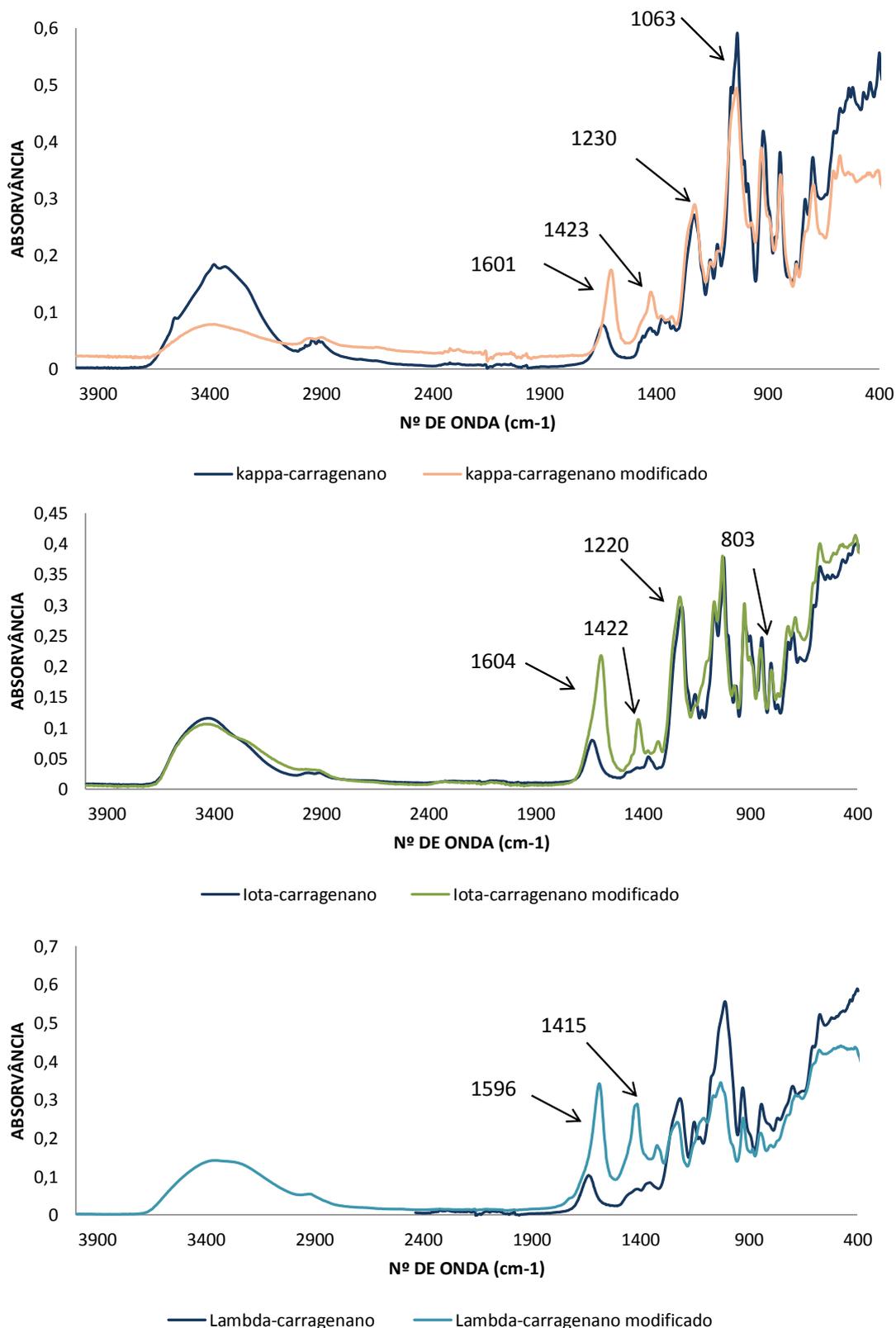


Figura 4.1-1- Espectros de infravermelho dos vários tipos de carragenano antes e após a carboximetilação.

Comparando, o λ -carragenano natural com o modificado, verifica-se igualmente como no caso do carragenano modificado, um aumento relativo da banda referente à vibração da ligação C-O-O⁻ e o aparecimento das bandas características de 1422cm^{-1} e 1604cm^{-1} que sugerem a presença de grupos metil-carboxilo e portanto indicam que a modificação do polímero deve ter ocorrido com sucesso.

No caso do espectro do λ -carragenano, observam-se as ligações características anteriores, bem como no caso do polímero modificado as bandas correspondentes aos grupos metil-carboxilo a 1415 e a 1596cm^{-1} .

4.1.1 Determinação do grau de substituição dos carragenanos

O grau de substituição (DS) é o número médio de grupos hidroxilo que foram substituídos por grupos carboximetilo em cada unidade de repetição do polímero durante a modificação do mesmo, e é dado pela equação 15. O número de moles de grupos carboxilo (n_{COOH}) é calculado por titulação, tendo em conta que quando se titula o polímero modificado titulam-se grupos ácidos que incluem grupos carboxilo e sulfato enquanto que, quando se titula o polímero não modificado, apenas se titulam grupos sulfato, uma vez que ainda não ocorreu modificação do polímero. Assim sendo, para obter o valor n_{COOH} tem que se subtrair ao número de grupos ácidos do polímero modificado o número de grupos ácidos obtido na titulação do polímero não modificado. Na equação de DS, o valor “58” representa precisamente o aumento da massa molecular em cada unidade do dissacarídeo devido à substituição do hidrogénio pelo grupo metil-carboxilo na modificação do polímero, M_0 representa as massas moleculares do polímero e m_{ds} representa a massa de polímero seco que é calculada através da massa de amostra m_s utilizando a equação 16, onde w é o conteúdo de água na amostra de polímero seco. (52) O valor de DS determinado para o κ -carragenano foi de 2,69 e o valor de n_{COOH} obtido foi de $42\text{mmol/g}_{\text{polímero}}$. Uma vez que o valor de DS obtido é superior a 1 é de esperar que após a ligação covalente do polímero às nanopartículas magnéticas também possam ficar grupos carboxilo livres à superfície das mesmas, disponíveis para adsorver o azul de metileno, juntamente com os grupos sulfato. Relativamente às nanopartículas iota e lambda não foi possível determinar o grau de substituição utilizando este método, uma vez que após a protonação com a resina de permuta iónica houve uma diminuição significativa da solubilidade do polímero. Verificou-se igualmente que após a este processo os polímeros apresentaram um ligeiro escurecimento da cor o que eventualmente poderá indicar alguma degradação do polímero, apesar da mesma não ter sido visível por

espectroscopia de infravermelho, que não mostrou diferenças significativas em relação ao polímero não acidificado.

$$DS = \frac{n_{\text{COOH}} M_0}{m_{\text{ds}} - 58n_{\text{COOH}}} \quad 15$$

$$m_{\text{ds}} = \left(1 - \frac{W_{\text{water}}}{100}\right) m_s \quad 16$$

4.2 Caracterização dos adsorventes

Os adsorventes foram sintetizados de acordo com a secção 3.3.1, envolvendo diversas etapas como a síntese de nanopartículas de magnetite e sua estabilização com iões citrato, revestimento da superfície com sílica, funcionalização da superfície com grupos amina e ligação das nanopartículas ao carragenano modificado. Estas etapas encontram-se esquematizadas na Figura 4.2-1.

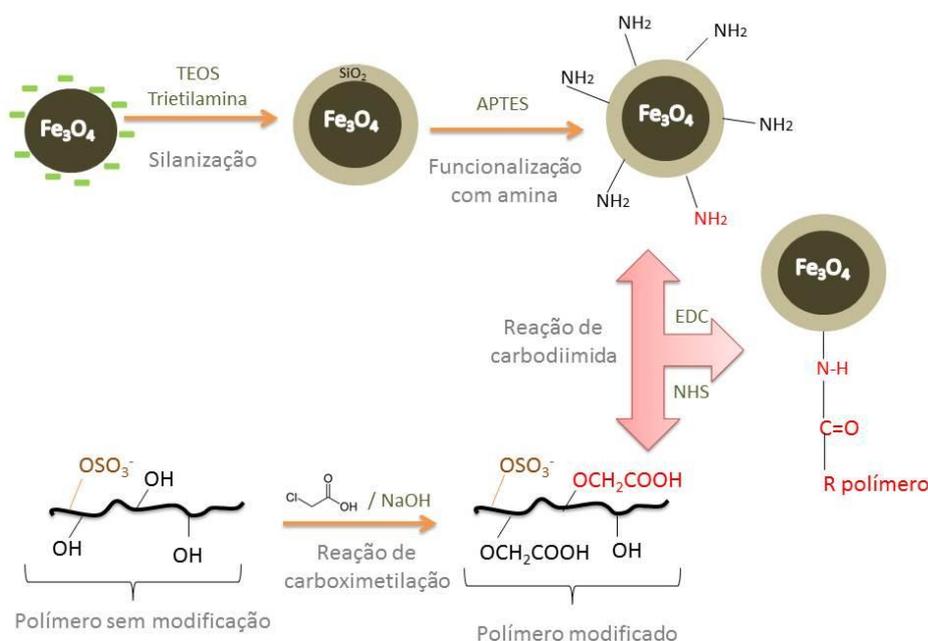
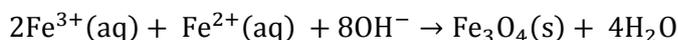


Figura 4.2-1- Esquema representativo da síntese das nanopartículas.

A síntese das nanopartículas de magnetite da primeira etapa, ocorreu segundo a equação 17. Relativamente à estabilização das nanopartículas com iões citrato, esta etapa é bastante importante pois confere às mesmas uma maior estabilização coloidal, uma vez que ao introduzir grupos citrato à superfície, esta fica carregada negativamente aumentando assim a repulsão entre partículas e consequentemente aumentando a sua dispersão e evitando a formação de agregados de nanopartículas. Deste modo garante-se que a formação da capa de sílica (etapa seguinte)

ocorre em torno de partículas isoladas e não em agregados de nanopartículas.. As nanopartículas estabilizadas com íons citrato foram analisadas por difração de raios-X e estudos de magnetização. (Figura 4.2-2). (53)



17

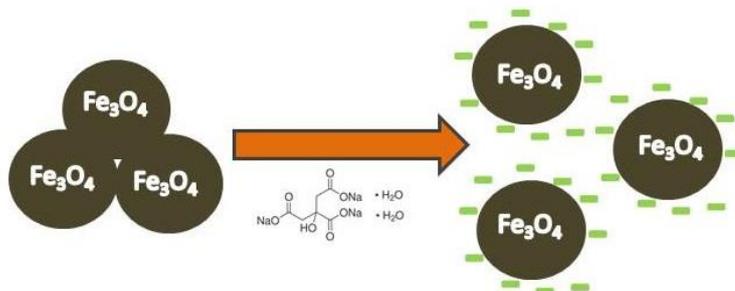
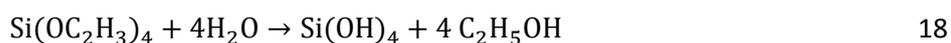


Figura 4.2-2 Estabilização das partículas com citrato de sódio.

A etapa seguinte é de elevada importância, uma vez que o revestimento com sílica (SiO_2) além de conferir à superfície grupos silanol importantes para as funcionalizações das etapas seguintes, também funciona como proteção nomeadamente contra a degradação e oxidação das partículas. As equações 18 e 19 descrevem a hidrólise e condensação do TEOS, que descrevem esta etapa, ocorrendo na presença de trietilamina, que atua como catalisador, e etanol. A última etapa antes da ligação ao polímero modificado é a funcionalização com grupos amina, que é igualmente importante pois são estes grupos específicos à superfície que permitem a ligação covalente entre as nanopartículas produzidas até então com o polímero modificado, contendo grupos COOH . As nanopartículas produzidas em cada etapa mencionada anteriormente foram analisadas por espectroscopia de infravermelho. As nanopartículas com grupos $-\text{NH}_2$ e as nanopartículas ligadas covalentemente ao carragenano foram adicionalmente analisadas por técnicas análise elementar, potencial zeta, DLS (dispersão de luz dinâmica), análise BET estudos de magnetização e microscopia.



18



19

4.2.1 Difração de raios-X

A difração de raios-X é um método adequado para determinar a composição de materiais cristalinos. Esta técnica permitiu confirmar que o material sintetizado foi magnetite (Fe_3O_4), uma vez que esta além se apresentar cor negra e propriedades magnéticas, também apresenta o difractograma de raios-x típico para a magnetite de acordo com a ficha para magnetite cúbica (54). A partir do difractograma é possível estimar o tamanho aproximado de nano cristalites em materiais cristalinos. O tamanho da cristalite é dado pela equação de Scherrer (equação 20) em que L representa o tamanho da cristalite, λ é o comprimento de onda dos raios-X (nm), K é constante e relaciona-se com a forma das partículas e geralmente assume o valor de 0,9 para o caso de partículas esféricas; e β representa a largura a meia altura do pico máximo de difração (rad). Para a determinação de β uma boa estimativa é aproximar o pico de difração a uma distribuição Gaussiana em que o parâmetro b está associado ao erro do equipamento (equação 21). (55)

Assim sendo, obteve-se uma estimativa para o diâmetro da cristalite de $9,8 \approx 10$ nm, utilizando a largura de linha de reflexão do plano (311).

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad 20$$

$$B^2 = b^2 + \beta^2 \quad 21$$

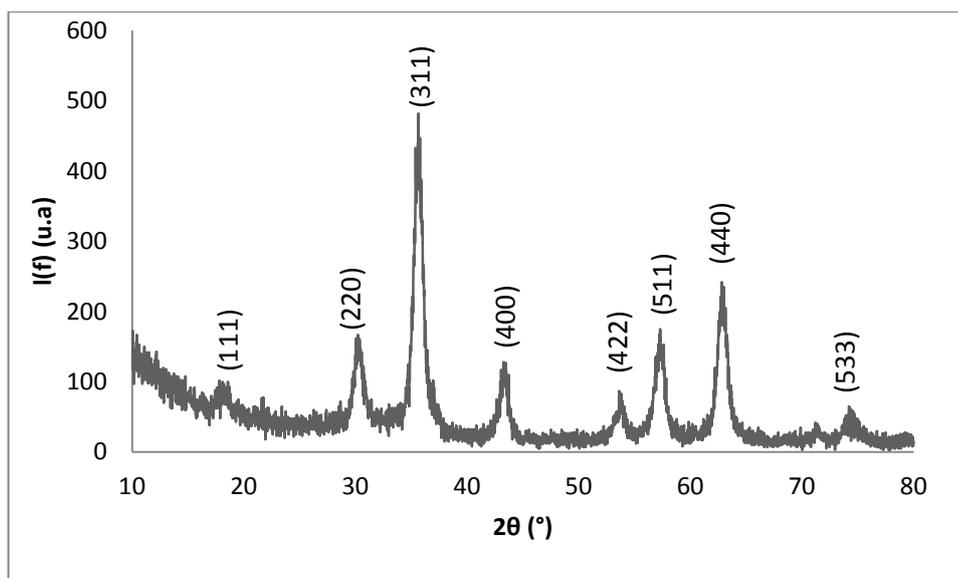


Figura 4.2-3 Difractograma de raios-X das nanopartículas de magnetite.

4.2.2 Propriedades magnéticas

As medidas de magnetização foram realizadas para partículas de magnetite, partículas revestidas com sílica e nanopartículas kappa e lambda, de modo a verificar se as várias etapas de revestimento e funcionalização interferiam no comportamento magnético das nanopartículas. A Figura 4.2-4 mostra as curvas de magnetização das amostras estudadas verificando-se um comportamento superparamagnético uma vez estas apresentam valores de coercividade e remanência de aproximadamente zero, o que significa que após se retirar o campo magnético as nanopartículas deixam de exibir magnetização.

A magnetização de saturação (M_s) obtida para a magnetite foi de 70 emu/g, valor idêntico ao reportado na literatura para nanopartículas de magnetite com tamanho de 10 nm. (56) Comparando com as restantes amostras, este valor decresce ligeiramente, possivelmente devido às modificações da superfície da magnetite com material diamagnético (SiO_2 e polímero). As nanopartículas iota não foram analisadas, no entanto prevê-se que tenham um comportamento semelhante ao apresentado.

Desta forma, este estudo demonstra que as nanopartículas revestidas continuam a mostrar comportamento magnético, sendo vantajosas para a separação magnética.

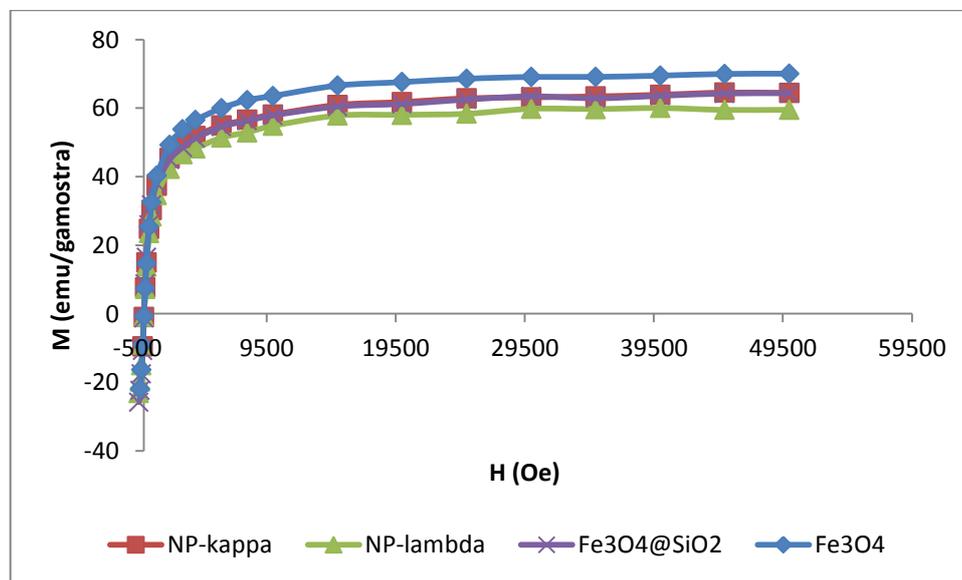


Figura 4.2-4 - Magnetização da amostra em função do campo magnético aplicado a 300 K para diferentes tipos de partículas – Medidas efetuadas pelo Dr. Nuno João Silva.

Tabela 4.2-1 - Valores de magnetização de saturação para as amostras submetidas a estudos de magnetização.

	M_s (emu/g)
Fe_3O_4	70,04
$Fe_3O_4@SiO_2$	64,33
NP-kappa	64,42
NP-lambda	59,51

4.2.3 Espectroscopia de Infravermelho

As nanopartículas produzidas em cada etapa da síntese, após serem liofilizadas, foram analisadas por espectroscopia de infravermelho de forma a estudar as diferenças ocorridas ao longo do processo e assim inferir se estas pela presença de determinadas bandas, estariam a ser corretamente produzidas.

4.2.3.1 Partículas de Fe_3O_4 estabilizadas com citrato / revestidas com sílica ($Fe_3O_4-SiO_2$) / funcionalizadas com amina (NP-NH₂)

Pela análise do espectro de infravermelho da magnetite observa-se a 535 cm^{-1} uma banda correspondente à vibração da ligação Fe-O, característica da magnetite. Além disso, surgem a 1390 e a 1590 cm^{-1} dois picos correspondentes aos das vibrações de alongação simétrica e antissimétrica, respetivamente, dos grupos carboxilo do citrato de sódio (COO⁻) que comprovam que houve uma complexação entre os grupos citrato e os iões ferro à superfície da magnetite. A banda a 3337 cm^{-1} surge relacionada com moléculas de água adsorvidas na superfície da molécula de magnetite. (53)

O revestimento das nanopartículas magnéticas com sílica pode ser comprovado pela análise do espectro de infravermelho uma vez que este revela bandas a 1057 , 961 e 806 cm^{-1} que correspondem às vibrações de ligações do tipo SiO-Si, Si-O-Fe e Si-OH, respetivamente. (57)

Analisando o espectro de infravermelho das partículas funcionalizadas com grupos amina verifica-se que a intensidade relativa das bandas diminuí, contudo não é possível reconhecer nenhuma banda característica, por exemplo correspondente à ligação N-H, uma vez que esta deve ter uma intensidade muito fraca. Contudo, testes complementares como a análise elementar complementarão a informação confirmando a presença de azoto nas partículas. A banda correspondente à ligação Fe-O referida anteriormente continua bem visível neste espectro, bem como no espectro das partículas revestidas com sílica.

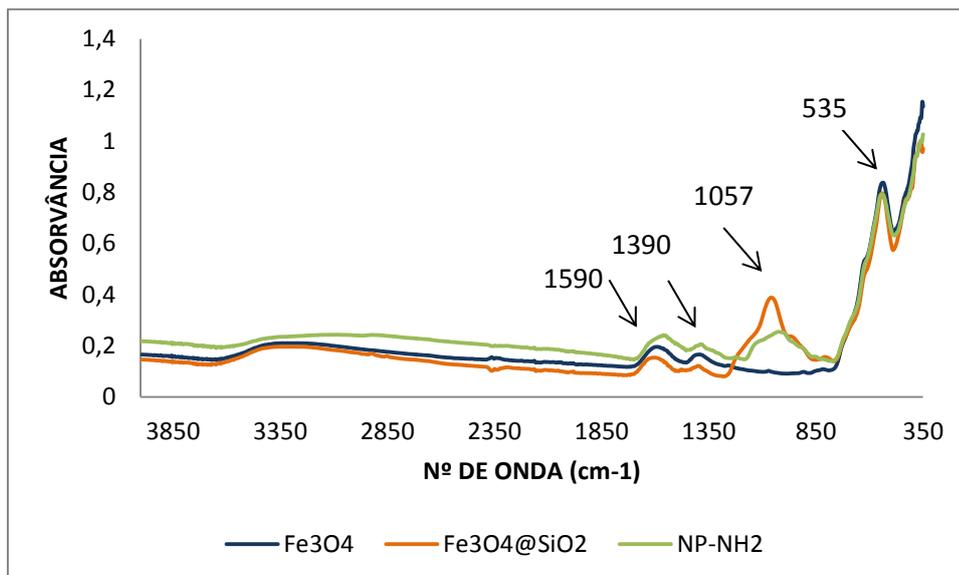


Figura 4.2-5 - Espectros de infravermelho de nanopartículas estabilizadas com citrato, revestidas com sílica e funcionalizadas com grupos amina.

4.2.3.1 Partículas funcionalizadas com amina (NP-NH₂) e ligadas ao polímero

Os espectros das nanopartículas finais mostram uma banda característica das vibrações das amidas I e amidas II. A banda da região da amida I por volta de 1662 cm^{-1} e 1668 cm^{-1} para o kappa e iota carragenano corresponde à vibração de alongação da ligação C=O do grupo amida na presença de ligações N-H e C-N. Para o lambda esta banda não será muito intensa não sendo por isso visível. A banda da região da amida II está centrada a 1580 , 1579 e 1584 cm^{-1} para as partículas kappa, iota e lambda, respetivamente. Esta banda está relacionada com a vibração da ligação N-H quando próxima de ligações C-N. (58) A identificação das referidas bandas comprova a ligação covalente dos carragenanos às nanopartículas.

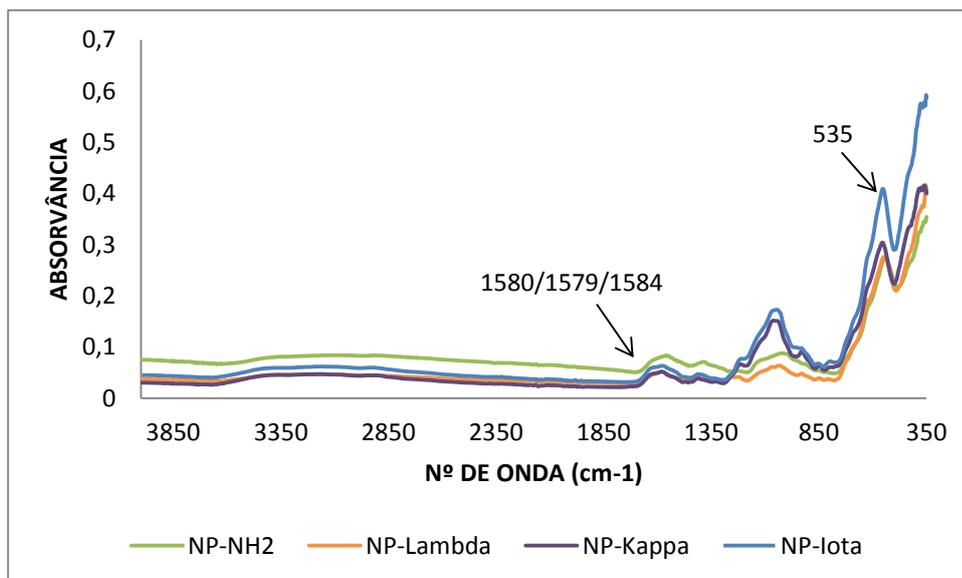


Figura 4.2-6 - Espectros de infravermelho das nanopartículas ligadas covalentemente ao polímero.

4.2.4 Análise Elementar e área superficial específica

A análise elementar consistiu em investigar a percentagem de elementos, como carbono, hidrogénio, azoto e enxofre, presentes nas amostras através de diversos métodos de deteção tais como absorção em Infravermelho e condutividade térmica. Os resultados obtidos encontram-se na

Tabela 4.2-2. Em relação à percentagem de enxofre os resultados não são muito conclusivos para os sistemas kappa iota e lambda, uma vez que seria de esperar uma maior percentagem para as lambda, seguidamente para iota e kappa. Seria de esperar esta tendência se assumirmos que o número de moléculas de carragenano que se liga às nanopartículas é idênticos nos três casos. Os resultados mostram que isso possivelmente não acontece. No entanto, o facto de não se detetar enxofre nas partículas funcionalizadas com amina sugere que o enxofre presente nas outras partículas resulta de facto da bio funcionalização com polímero. Além disso ao detetar 0,4287% de azoto nas NP-NH₂ indica igualmente a presença de azoto proveniente de funcionalizações com APTES, que não tinha sido detetada através da análise de espectroscopia de infravermelho. Relativamente às percentagens de carbono e hidrogénio verifica-se um aumento com a introdução do polímero, comparativamente com as partículas NH₂, uma vez que este sendo um polissacarídeo contém estes elementos em abundancia, o que mais uma vez poderá indicar a correta biofuncionalização das partículas.

Analisando os valores da área superficial específica verifica-se que há um aumento, aproximadamente para o dobro, da mesma após o revestimento com o polímero, o que faz sentido uma vez que se está a introduzir nas partículas grupos funcionais que conferem à mesma uma elevada área superficial. Os valores obtidos para as partículas kappa, iota e lambda encontram-se todas na mesma ordem de grandeza.

Tabela 4.2-2- Resultados obtidos para a análise elementar para cada tipo de partículas e a área superficial específica BET.

Amostra	%C	%H	%N	%S	S _g (m ² /g)
NP-NH ₂	2,673	0,71681	0,4287	-	71,4 ± 1,7
NP-kappa	2,9383	0,9974	0,5370	0,1822	170 ± 2,9
NP-iota	2,7163	1,0377	0,1452	0,2168	170,6 ± 3,1
NP-lambda	4,8404	1,277	0,3265	0,17082	101,9 ± 2,0

4.2.5 Potencial zeta e diâmetro hidrodinâmico

Através das medições de potencial zeta foi possível determinar a carga superficial das partículas kappa, Iota e Lambda que são mais negativas do que as partículas funcionalizadas com amina. Isto poderá ser justificado pela introdução do biopolímero aniónico, devido à presença de grupos sulfato e possíveis grupos carboxilo. Assim sendo, o λ-carragenano tem mais grupos sulfato por unidade de dissacarídeo, apresentando um potencial zeta mais negativo (-36,7 mV), já por outro lado como o κ-carragenano com menos grupos sulfato na sua constituição terá consequentemente um potencial zeta menos negativo (-14,2 mV).

O diâmetro hidrodinâmico das partículas foi determinado utilizando a técnica de dispersão de luz dinâmica (DLS) que permite determinar a distribuição de tamanho de partículas dispersas num líquido, através da dispersão da luz provocada por estas mesmas partículas. Deste modo determinou-se o diâmetro hidrodinâmico das partículas em estudo. As partículas Fe₃O₄-SiO₂-NH₂ apresentam um diâmetro significativamente inferior ao diâmetro obtido para as partículas kappa e iota, o que faz sentido uma vez que estas ainda não estão ligadas covalentemente ao carragenano. Por outro lado, o diâmetro hidrodinâmico das partículas lambda é muito superior ao das partículas kappa e iota que por sua vez também apresentam um diâmetro bastante superior ao observado por microscopia. Isto poderá dever-se à formação de agregados durante as medições que dispersam mais luz do que as partículas individuais e por isso darão um

valor superior de diâmetro. Contudo ao realizar estas medições sem agitação dificilmente se consegue que as partículas não aglomerem, uma vez que a medição demora alguns minutos.

Tabela 4.2-3 - Valores de potencial zeta (mV) e diâmetro hidrodinâmico (nm).

Partículas	ξ (mV)	D (nm)
NP-NH ₂ (pH 6,5)	-12,3 ± 2,1	130 ± 55,1
NP-Kappa (pH 6,0)	-14,2 ± 1,2	364 ± 187,0
NP-Iota (pH 6,2)	-21,1 ± 1,4	325 ± 23,3
NP-Lambda (pH 6,5)	-36,7 ± 3,6	581 ± 12,2

4.2.6 Microscopia

Na Figura 4.2-7 apresenta-se uma imagem de microscopia electrónica de transmissão (TEM) das nanopartículas funcionalizadas com grupos amina e após ligação ao polímero. O tamanho médio das nanopartículas determinado foi de $7,8 \pm 1,3$ nm, que está dentro da gama dos valores obtidos pela difração de raios-X para a magnetite. Pela análise das imagens de microscopia, não se verifica grandes diferenças entre as partículas antes e após a ligação ao polímero (Figura 4.2-7); tal não se seria de esperar uma vez que se trata apenas de um revestimento em pequenas quantidades. Não foi possível observar a capa de sílica provavelmente porque apresenta uma espessura muito reduzida.

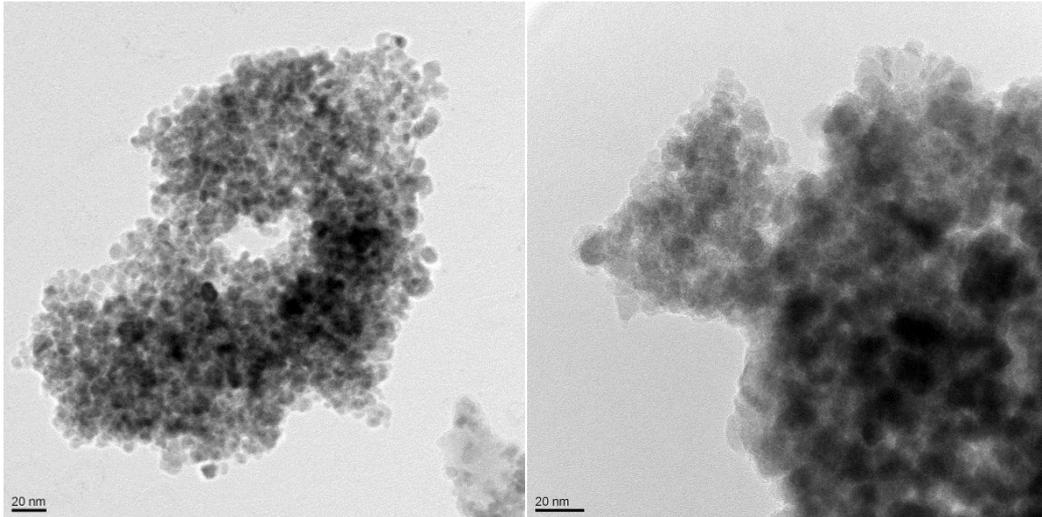


Figura 4.2-7 – Esquerda: TEM de nanopartículas NH_2 (antes do revestimento com o polímero). Direita: Imagem de TEM de nanopartículas kappa (após revestimento com polímero).

4.3 Estudo da remoção do azul de metileno

4.3.1 Avaliação do efeito do modo de agitação

O efeito da agitação no processo de adsorção foi estudado variando o tipo de agitação entre duas agitações distintas: Agitação com agitador mecânico e agitador com prato rotativo. Como se pode avaliar pelos resultados obtidos pela Tabela 4.3-1 a remoção obtida pelos dois métodos de agitação é idêntico, sendo ligeiramente superior quando utilizada a agitação do tipo prato rotativo, provavelmente devido a uma melhor mistura do fluido com as partículas. Neste tipo de agitação, todo o fluido e partículas se movimentam conjuntamente com o movimento do “prato”, já no agitador mecânico durante o processo facilmente poderá existir pequenas zonas de acumulação de partículas influenciando a remoção do corante.

Tabela 4.3-1 - Remoção de corante para diferentes tipos de agitação utilizando NP-kappa.

	%R
Agitador mecânico	$63,6 \pm 0,03$
Prato rotativo	$66,4 \pm 0,11$

4.3.2 Efeito do pH do meio

O pH é um parâmetro muito importante num processo de adsorção uma vez que define o mecanismo envolvido no processo de adsorção, uma vez que o pH ótimo cria condições para a adsorção ou desadsorção máxima. (47) Para um sistema semelhante de interação carragenano-azul de metileno descrito na literatura a adsorção máxima ocorreu para valor de pH de 9 (44), verificando-se existir também outros sistemas de adsorção de azul de metileno por exemplo em alginatos em que as remoções máximas ocorrem também valores de pH alcalinos. Ensaio preliminares mostraram que para as nanopartículas em estudo a remoção era máxima a pH de 10 tendo-se selecionado este valor de pH para a realização deste trabalho. Isto poderá ser justificado pelo facto de que para valores ácidos de pH existir uma quantidade excessiva de protões em solução o que poderá provocar competição excessiva com os catiões de corante para se ligarem aos sítios ativos das partículas, neste caso os grupos negativos do polímero, os grupos sulfato ou os grupos carboxilo. (59) Desta forma a adsorção aumenta aumentando o pH da solução pois se verifica uma menor competição entre H^+ e o azul de metileno.

4.3.3 Estudo da cinética e das isotérmicas

4.3.3.1 Cinética

Realizaram-se ensaios cinéticos de adsorção conforme descritos na secção 3.4.2 para as nanopartículas kappa, iota e lambda e também para as nanopartículas funcionalizadas com grupos amina, de modo a verificar as diferenças existentes entre as cinéticas destas partículas. Analisando a cinética das partículas para uma concentração inicial de azul de metileno de 10 mg/L (Figura 4.3-2), verifica-se que as partículas kappa, iota e lambda apresentam todas a mesma tendência, no entanto para as partículas kappa obtêm-se tempos de equilíbrio de adsorção mais curtos, 75 minutos, comparativamente com as partículas iota e lambda que necessitam de tempos mais longos, aproximadamente 2 horas, para atingirem o equilíbrio. As partículas kappa apresentam uma cinética muito mais rápida do que as outras partículas, uma vez que passado 1 minuto de processo de adsorção as partículas kappa conseguem remover cerca de 50% de corante enquanto que as partículas iota removem 40 % e as partículas lambda apenas conseguem adsorver cerca de 23%. Os valores de remoção (% R) foram calculados segundo a equação 22, onde C_0 representa a concentração inicial de corante na solução (10 mg/L), e C_t representa a concentração de corante na solução após decorrido o tempo t , sendo esta medida por espectroscopia de UV-Vis.

$$\% \text{Remoção} = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad 22$$

Relativamente às percentagens de remoção de corante adsorvidas no final do processo, verifica-se que as partículas que conseguem remover mais azul de metileno são as nanopartículas iota, com cerca de 91% de remoção, e de seguida as nanopartículas kappa e lambda com remoções de 86% e 69%, respetivamente. Como foi mencionado anteriormente, a interação entre o corante e as partículas ocorre nos grupos sulfatos e assim sendo poder-se-ia esperar que quantos mais grupos sulfatos as partículas apresentassem maior fosse a remoção, e isso verifica-se para as partículas kappa e iota, uma vez que a remoção para as partículas iota é superior às kappa. No entanto, para as partículas lambda que apresentam mais grupos sulfato isso não se verifica. Além disso, o azul de metileno também tem afinidade com grupos COO^- provenientes do polímero modificado, que por algum motivo possam não ter reagido, podendo o corante também adsorver nestes grupos (Figura 4.3-1). Em relação ao ensaio cinético efetuado com as partículas somente funcionalizadas à superfície com grupos amina, verifica-se que a curva obtida não exibe um comportamento idêntico ao das restantes curvas. Passado um minuto do ensaio, remove-se cerca de 4% de corante, sendo que este valor não se altera significativamente até ao fim do ensaio, obtendo-se o valor final para a remoção de 15%. Estes valores são muito inferiores aos valores apresentados pelas partículas funcionalizadas com o biopolímero. Este resultado era já de algum modo esperado dado que, a superfície destas partículas foi funcionalizada apenas com grupos amina, sem os grupos com afinidade para o corante (sulfato e carboxilo), e comprova a mais-valia de funcionalizar as nanopartículas com o biopolímero, na remoção do azul de metileno.

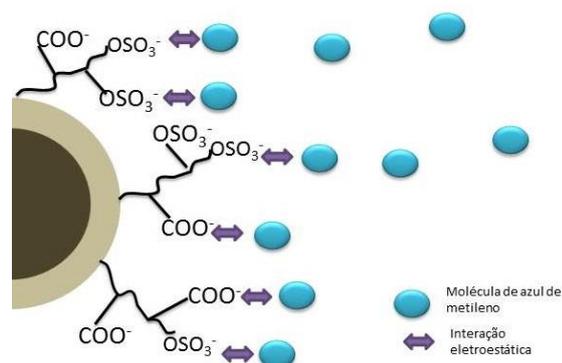


Figura 4.3-1 - - Interação entre o azul de metileno e o carragenano nos sítios ativos (SO_3^- e COO^-).

4 Discussão de Resultados

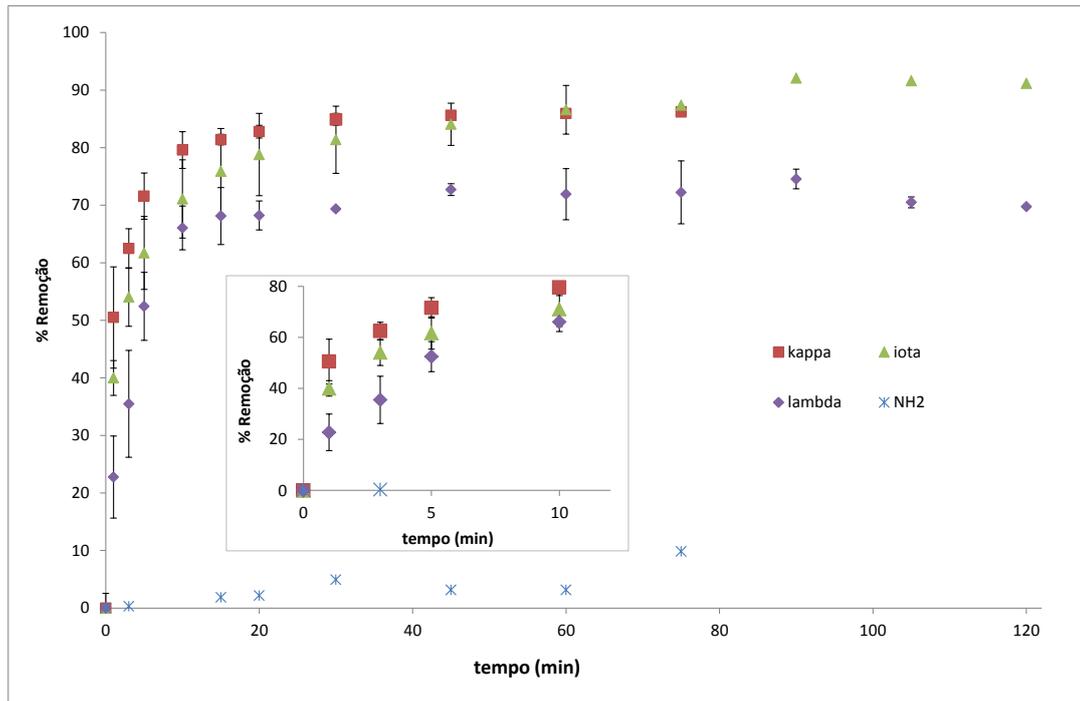


Figura 4.3-2 - Curvas de cinética de adsorção do azul de metileno ($C_0=10$ mg/L) utilizando nanopartículas kappa, iota, lambda e NH_2 .

Os dados cinéticos foram ajustados a dois modelos cinéticos, o modelo de pseudo 1ª ordem e o modelo de pseudo 2ª, equações 1 e 3, uma vez que estes modelos são muito aplicáveis para a adsorção do azul de metileno, como já referido anteriormente.

Para a realização deste ajuste, calculou-se para cada ponto da cinética o valor de q_t , pela equação 23, em que o valor de C_t é o valor de concentração do corante da solução sobrenadante após adsorção, para cada alíquota tirada para cada tempo, V (L) o volume de solução e W (g) a massa de nanopartículas utilizada.

Para o ajuste ao modelo de pseudo 1ª ordem realizou-se o ajuste recorrendo ao *software solver* do *excel*, uma vez que para efetuar o ajuste ao modelo através de regressão linear, introduz-se erros dado que é necessário saber antecipadamente os valores de q_e , para traçar o gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ vs tempo (equação 2). No entanto, para esta representação gráfica ao se considerar o valor de $q_{e,experimental}$ (isto é o q_t ao fim das 2 horas de ensaio) introduzem-se erros, e consequentemente obtém-se um ajuste menos correto. Em relação ao modelo de pseudo 2ª ordem, isto não se verifica, uma vez que na sua forma linear apenas tem que se representar graficamente o tempo e o q_t , sendo que o valor de q_e é determinado através do declive da reta e a constante de velocidade, k_2 , da ordenada na origem (equação 4). No entanto, por coerência entre os ajustes e para se poder comparar os modelos entre si, optou-se por ajustar os dois modelos

pelo *solver* e não pelo método de regressão linear. Uma vez utilizado este método o coeficiente de correlação foi calculado utilizando a equação 24, onde $q_{t,exp}$ e $\overline{q_{t,exp}}$ representam o valor de q_t experimental e o seu valor médio, respetivamente. Os resultados obtidos na Tabela 4.3-2 indicam que a adsorção segue preferencialmente um modelo de pseudo 2ª ordem para as partículas kappa e iota, apresentando valores de coeficientes de correlação significativamente superiores para este modelo do que para o modelo de pseudo 1ª ordem. Em relação às partículas lambda, denota-se que para o modelo de pseudo 1ª ordem o coeficiente de correlação é ligeiramente superior ao que para o segundo modelo em estudo, permitindo concluir que este aplica-se melhor para este tipo de partículas. Estes ajustes permitem fornecer estimativas das constantes de velocidade bem como das quantidades de corante adsorvidas no equilíbrio. Verifica-se que não existe grande diferença entre os valores de q_e calculados a partir dos modelos e os valores de q_e experimentais. O estudo cinético tem grande importância para o estudo das isotérmicas, uma vez que através dos ensaios cinéticos foi possível determinar o tempo ideal, tempo de equilíbrio, para a realização dos ensaios das isotérmicas.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \quad 23$$

$$R^2 = \frac{\sum(q_{t,est} - \overline{q_{t,exp}})^2}{\sum(q_{t,est} - \overline{q_{t,exp}})^2 + \sum(q_{t,est} - q_{t,exp})^2} \quad 24$$

Tabela 4.3-2 - Valores numéricos obtidos para os ajustes cinéticos aos modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem.

	Modelo de pseudo 1ª ordem			Modelo de pseudo 2ª ordem		
	R ²	k ₁ (min ⁻¹)	q _e (mg/g)	R ²	K ₂ (g.mg ⁻¹ min ⁻¹)	q _e (mg/g)
kappa	0,958	0,687	16,445	0,993	0,067	17,273
iota	0,914	0,325	17,132	0,967	0,027	18,197
lambda	0,989	0,265	14,202	0,983	0,028	15,029

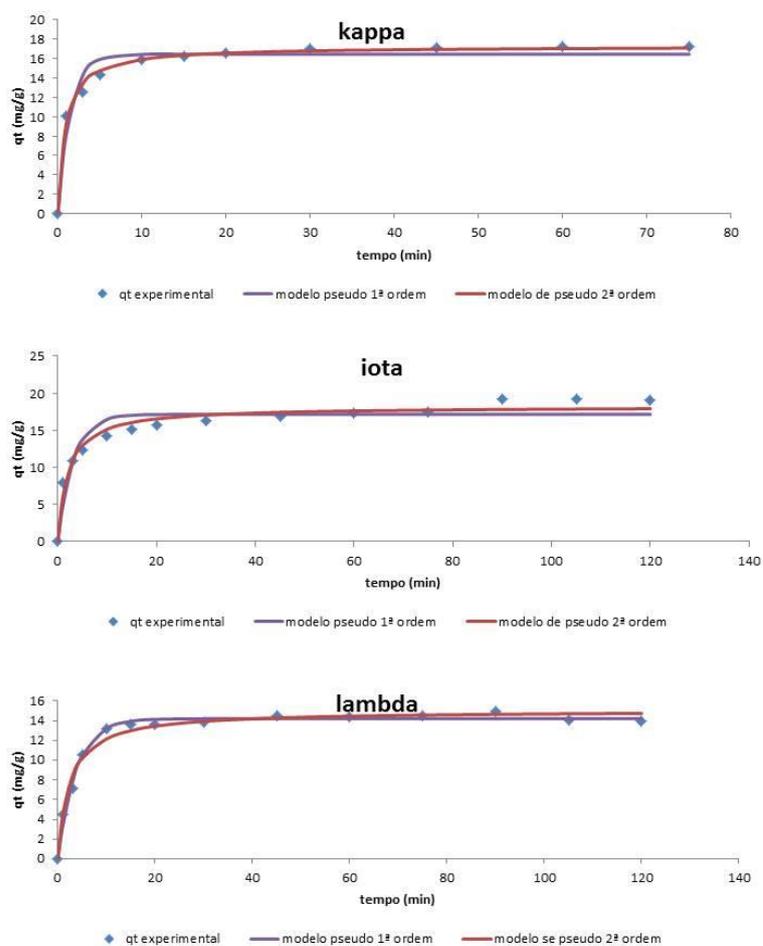


Figura 4.3-3- Ajuste da cinética a modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem aos valores experimentais.

4.3.3.2 Isotérmicas

O estudo das isotérmicas é bastante importante uma vez que indica como as moléculas estão distribuídas entre a fase líquida e a fase sólida quando o processo de adsorção atinge o estado de equilíbrio, permitindo inferir como os solutos interatuam com os adsorventes. Além disso a modelação de isotérmicas, ajustando-as a modelos adequados permite compreender melhor essa mesma interação entre os adsorventes e adsorvato. (12)

Desta forma, para o estudo das isotérmicas fez-se variar a concentração inicial de azul de metileno mantendo-se constante o volume de solução, a quantidade de adsorvente e o tempo de contacto entre o adsorvente e o adsorvato. Os resultados para as nanopartículas kappa, iota e lambda encontram-se na Figura 4.3-4, Figura 4.3-5 e Figura 4.3-6 respetivamente, em que q_e representa a quantidade de azul em solução de adsorvido nas nanopartículas no equilíbrio (mg/g) e C_e a concentração de azul de metileno no equilíbrio (mg/L). A quantidade de corante adsorvido

no equilíbrio foi calculada segundo a equação 25, em que V (L) representa o volume da solução do ensaio de adsorção, W (g) a massa de nanopartículas e C_0 (mg/L) a concentração inicial de corante na solução. (12)

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad 25$$

Para o caso das nanopartículas funcionalizadas com κ -carragenano fez-se variar as concentrações C_0 entre 2 mg/L a 40 mg/L, verificando-se que para concentrações baixas de corante, até 25 mg/L, a curva aumenta significativamente em forma de degrau, evidenciando uma forte interação com as nanopartículas (Figura 4.3-4). Esta variação inicial depende da taxa de variação da disponibilidade do local com o aumento do soluto adsorvido, isto é quantas mais moléculas de corante forem adsorvidas menor é a probabilidade de uma molécula encontrar outro sítio ativo para adsorver. (18,60) Para valores de C_0 entre os 25 mg/L e os 30 mg/L verifica-se que os valores de C_e diminuem (recoo da curva), sendo que a partir dos 30 mg/L voltam a aumentar, atingindo um patamar, indicando a possível saturação da superfície, obtendo-se o valor da capacidade máxima de adsorção (q_{max}). A quantidade máxima de corante adsorvida neste ensaio foi de 54 mg/g para uma concentração de solução azul de metileno de 40 mg/L. As maiores percentagens de remoção de corante foram de 91,7% e 96,3% para concentrações de 20 mg/L e 10 mg/L, respetivamente. Isotérmicas com esta forma já foram reportadas na literatura para sistemas como p-nitrofenol em celulose seca (61) e também de nanopartículas de magnetite revestidas com κ -carragenano para adsorção do azul de metileno, sendo este tipo classificadas como isotérmicas do tipo-Z. (44)

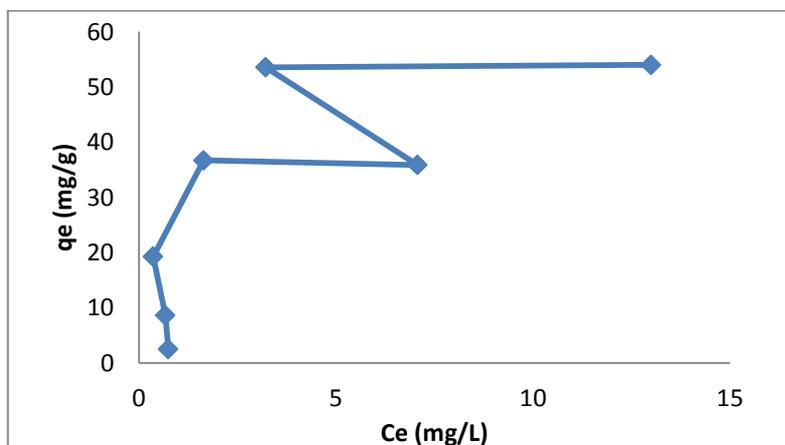


Figura 4.3-4 – Isotérmica para as NP-kappa.

Relativamente ao ensaio com as nanopartículas iota, fez-se variar a concentração de corante entre 2 mg/L e 100 mg/L tendo-se verificado que a curva obtida é diferente da anterior, uma vez que não apresenta o comportamento do tipo-Z, isto é, C_e e q_e apresentam a tendência de aumentar (Figura 4.3-5). Inicialmente denota-se um degrau que mostra grande afinidade entre o corante e as partículas; á medida que a solução de azul de metileno se torna mais concentrada tende-se a um patamar, indicador da saturação da superfície das partículas.

No entanto, neste caso conseguiu-se atingir valores superiores de quantidades máximas adsorvidas, sendo o valor máximo obtido de 79,5 mg/g para uma concentração de 80 mg/L, enquanto que as remoções mais elevadas foram obtidas para 20 mg/L e 30 mg/L tendo-se obtido 97,3% e 96,5 % de remoção, respetivamente.

Esta isotérmica pode ser classificada na classe L (Langmuir type) segundo o autor Giles et al, sendo das isotérmicas mais conhecidas e que ocorre na maior parte dos casos de adsorção. (60)

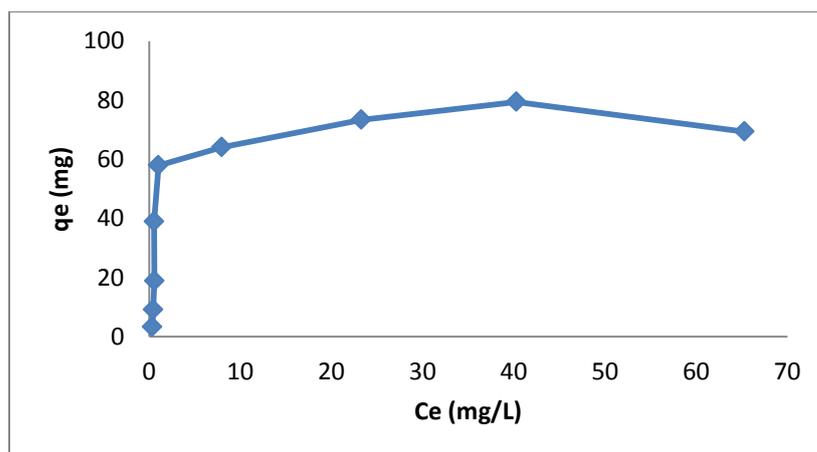


Figura 4.3-5 - Isotérmica para as NP-iota.

Em relação à isotérmica com nanopartículas lambda, esta foi realizada variando a concentração inicial de corante entre 2 mg/L e 120 mg/L verificando-se que a curva com a forma do tipo-Z novamente, mas no entanto mais pronunciada que a curva correspondente ao ensaio kappa (Figura 4.3-6). Pela análise da curva pode-se verificar que para concentrações baixas a intermédias de azul de metileno, isto é para valores de C_0 entre 2mg/L e 60 mg/L, verifica-se que a curva apresenta uma forma de degrau acentuado. Entre os 60 mg/L e 100 mg/L a curva apresenta novamente um recuo, tendência verificada na isotérmica kappa, uma vez que os valores de C_e diminuem enquanto que os valores de q_e aumentam. Isto poderá sugerir a formação de novos centros ativos que adsorvem o azul de metileno com o aumento da concentração inicial do

mesmo. A partir dos 100 mg/L a curva tende a atingir o ponto correspondente à capacidade máxima de adsorção de 153 mg/g. A remoção máxima conseguida foi de 76,6 % para uma concentração inicial de 100 mg/L.

Ao realizar os ensaios de adsorção deste tipo de partículas verificou-se que as soluções assumiram cor roxa para concentrações entre 2 mg/L a 60 mg/L sugerindo a formação de complexos metacromáticos entre o azul de metileno e o λ -carragenano. Para concentrações acima de 70 mg/L não se verificou nenhuma alteração da cor de azul para roxo. A formação destes complexos poderá ser justificada pela possível presença de pequenas quantidades de carragenano adsorvido nas nanopartículas lambda (para além do polímero ligado covalentemente) que quando colocadas em solução se libertam e formam complexos com o corante. Esta possibilidade de apenas o carragenano apresentar a cor roxa e por sua vez possuir moléculas de polímero adsorvidas à superfície poderá vir do facto do λ -carragenano ser, de todos os carragenanos, o mais negativo devido à presença de maior quantidade de grupos sulfato e possíveis grupos carboxilo.

Quando se fez a análise da concentração de corante por espectroscopia de UV-vis, diluíram-se sempre as alíquotas retiradas com KCl (1M) de modo a descomplexar todo o azul de metileno, e poder medi-lo na forma livre e garantir a medição mais correta da quantidade de azul de metileno presente na solução após o ensaio.

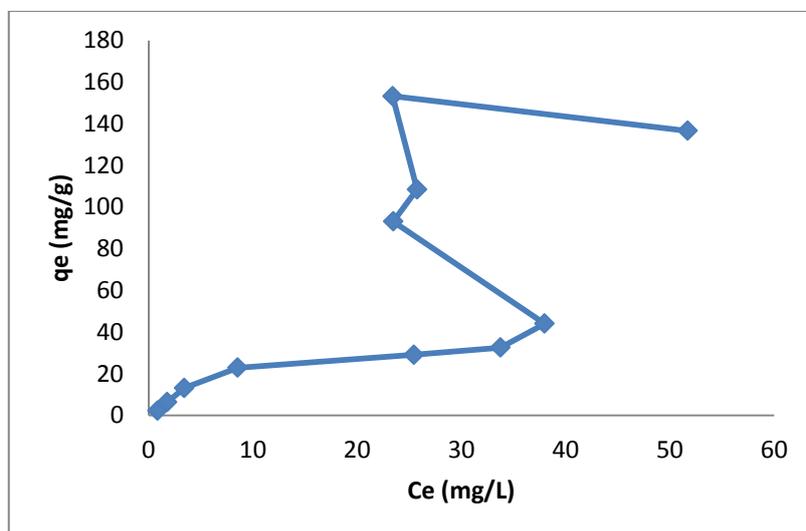


Figura 4.3-6 - Isotérmica para as NP-lambda.

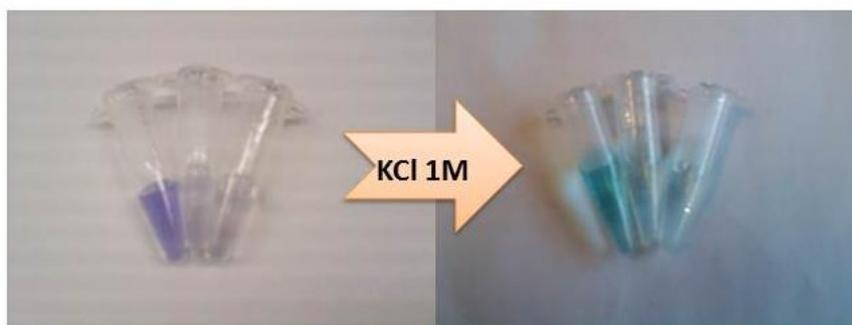


Figura 4.3-7- Aliquotas da cinética de λ -carragenano (1, 60 e 120 min) e sua descomplexação do azul de metileno pela adição de KCl (aq) 1 M.

4.3.3.3 Modelação das isotérmicas

Para estudar os modelos mais apropriados para as isotérmicas optou-se por ajustar aos pontos da isotérmica iota alguns modelos mais usados nos processos de adsorção de corantes. Como já foi referido anteriormente, a forma obtida para a isotérmica iota é do tipo L e portanto sugere a aplicação de dois modelos de dois parâmetros, Langmuir e Freundlich e um modelo de três parâmetros como o modelo de Sips. A Figura 4.3-8 apresenta o ajuste dos modelos aos pontos experimentais e a determinação dos parâmetros correspondentes, realizado com a função *cftool* do *matlab*, verificando-se que o modelo que se ajusta melhor é o modelo de Sips, seguido do modelo de Langmuir. Isto pode-se dever ao facto da isotérmica de Sips ser aplicável a uma vasta gama de concentrações. A Tabela 4.3-3 resume os parâmetros determinados para cada modelo bem os seus coeficientes de correlação. Como se pode verificar pelo modelo de Langmuir a quantidade máxima adsorvida estimada correspondente a uma monocamada completa seria de 76,39 mg/g, sendo o valor experimental máximo obtido no ensaio em questão de 79,5 mg/g, enquanto que para a isotérmica de Sips a quantidade máxima adsorvida é de 71,35 mg/g. Relativamente à isotérmica de Freundlich verifica-se que o valor da constante de equilíbrio de adsorção (K_f) é elevada bem como o valor da constante “n”, indicando que a adsorção ocorre favoravelmente. Além disso o factor R_L assume valores entre 0 e 1 e portanto confirma novamente que as moléculas de corante foram adsorvidas de forma favorável na superfície das nanopartículas. O estudo das isotérmicas permitiu concluir que a capacidade máxima de adsorção do azul de metileno ($q_{m\acute{a}x}$) das nanopartículas segue a tendência decrescente NP-lambda (153 mg/g), NP-iota (79,5 mg/g) e NP-kappa (54 mg/g) e que portanto a capacidade máxima de adsorção do azul de metileno aumenta com o número de grupos sulfato presente no polímero. Contudo, o valor de $q_{m\acute{a}x}$ obtido para as NP-lambda poderá estar “inflacionado” devido à presença de carragenano adsorvido, para além do ligado covalentemente.

Tabela 4.3-3 - Valores dos parâmetros obtidos para o ajuste da isotérmica aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.

Langmuir		Freundlich		Sips	
q_L	76,39	K_f	32,66	q_s	71,35
K_L	0,959	n	4,44	m	0,2799
R^2	0,855	R^2	0,733	K_s	4,623
				R^2	0,9326

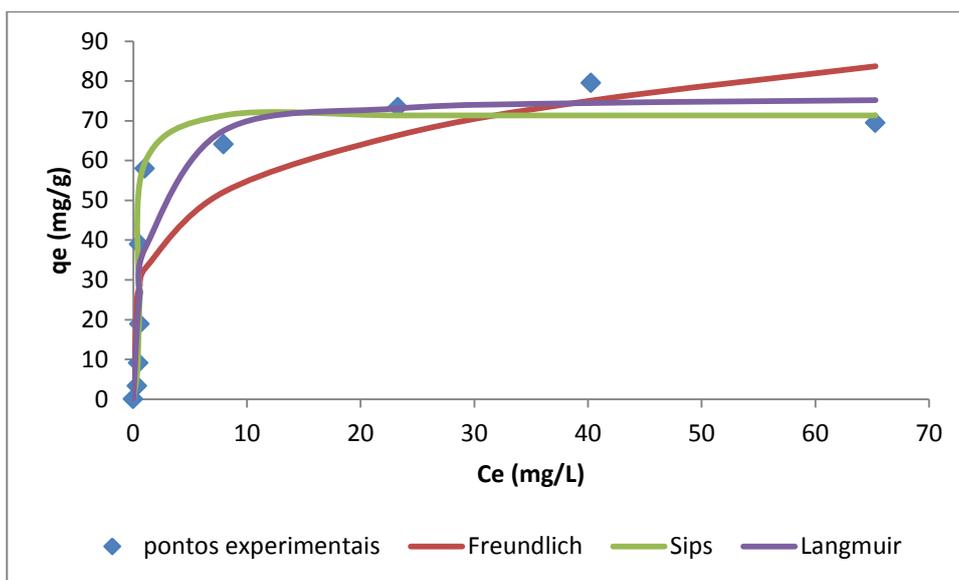


Figura 4.3-8-Ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips à isotérmica de adsorção.

4.3.4 Regeneração e reutilização dos adsorventes

Atualmente a regeneração e reutilização dos adsorventes tem elevada importância principalmente devido a fatores económicos. (62) Como descrito na literatura soluções de electrólitos como cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de potássio (KCl) afetam a interação entre o azul de metileno e o carragenano e consequentemente promovem a sua descomplexação. Esta inversão da interação do azul de metileno com o biopolímero com a adição de electrólitos indica uma interação iónica entre o corante e o carragenano. (15,44)

Desta forma, os ensaios de regeneração dos adsorventes foram realizados de acordo com a descrição da secção 3.4.4, realizando várias lavagens às nanopartículas com soluções de electrólito, mas neste caso utilizando cloreto de potássio (KCl 1 M), seguidas de lavagens com água para retirar resíduos de solução de electrólito que possam interferir do processo de adsorção.

As regenerações foram efetuadas para três *batch* dos ensaios das isotérmicas correspondentes às remoções mais elevadas; para o sistema kappa efetuou-se a regeneração das nanopartículas usadas com uma solução de azul de metileno com a concentração inicial de 20 mg/L, e para os sistemas iota e lambda realizou-se para 30 mg/L e 100 mg/L, respetivamente. Foram escolhidos estes *batches*, uma vez que apresentando valores de percentagem de remoção elevados seria mais vantajoso estudar o comportamento dos mesmos passados vários ciclos de regeneração.

Ao adicionar a solução de KCl às nanopartículas verificou-se de imediato que esta assumia a cor azul, indicando que o azul de metileno estava a desadsorver da superfície das nanopartículas. Foram efetuadas diversas lavagens até se verificar que a solução de KCl deixava de assumir uma tonalidade azul, sugerindo que não seria possível retirar mais azul de metileno das nanopartículas com estas condições. No caso das nanopartículas kappa e iota foram necessárias 4 lavagens com KCl enquanto que com as nanopartículas lambda foram necessárias 6 lavagens para a solução de azul de metileno se tornar “limpa”. É de notar que ao efetuar as lavagens às nanopartículas lambda a solução de lavagem de KCl tomou sempre a cor azul e não roxa.

A Figura 4.3-9 traduz o comportamento da regeneração dos vários tipos de partículas para 5 ciclos de regeneração. Como se pode verificar inicialmente (ciclo 0) as nanopartículas iota apresentavam maior remoção (96,6%) seguidamente das kappa (91,8%) e das lambda (76,6%). Ao longo da realização da regeneração verifica-se que para todos os sistemas a percentagem de remoção diminuiu comparativamente com o ciclo 0, evidenciando uma diminuição da capacidade de adsorção ao longo dos ciclos. De todos os sistemas, o sistema kappa é onde se verifica uma menor diferença entre os valores de remoção iniciais e ao longo das regenerações dado que após 5 ciclos de regeneração houve uma diminuição de 91,8 % para 83,7 % da capacidade de remoção. Para o sistema lambda esta diferença é a mais significativa, indicando que as nanopartículas lambda são menos regeneráveis que as iota, que por sua vez são menos regeneráveis que as kappa. Este decréscimo nos valores de remoção indicam que nem todo o azul de metileno terá sido desadsorvido durante a regeneração. (63) A diferença significativa verificada entre o ciclo 0 (76,6%) e o ciclo 1 (47,9%) das partículas lambda, mais uma vez poderá reforçar a ideia de que este sistema inicialmente possuía moléculas de polímero adsorvido à superfície, além das ligadas covalentemente, que foram gradualmente removidas com as lavagens ao longo do processo de regeneração. De salientar que existe igualmente reportado na literatura estudos de regeneração para nanopartículas de magnetite revestidas (não covalentemente) com κ -carragenano a adsorver azul de metileno, sendo esta regeneração também feita com KCl 1 M, em que se verificou que a percentagem de remoção antes de regeneração foi de 81% e após 4 ciclos foi de

47%. (44) Esta variação foi atribuída à perda de polímero da superfície das nanopartículas, durante os ensaios de regeneração. Neste caso, o sistema kappa em estudo apresenta uma menor variação entre a remoção inicial (antes da regeneração) e a final (após 5 ciclos), mostrando a vantagem de se ligar covalentemente o biopolímero à superfície das nanopartículas.

Existem outros sistemas semelhantes descritos na literatura também regeneráveis como é o caso de nanopartículas de magnetite revestidas com sílica e funcionalizadas com grupos amina usando TPED (N-[3-(trimetoxisilil)propil]-etilenodiamina) para a remoção de íons de cobre em solução. Neste caso o agente de desadsorção utilizado foi ácido nítrico (HNO_3) de diferentes concentrações,, mostrando ser uma aplicação eficiente com um fator de desadsorção que ronda perto de 80% para uma concentração de ácido de 0,1 M. (64) Os sistemas em estudo no presente trabalho têm a vantagem de serem regeneráveis utilizando soluções menos agressivas.

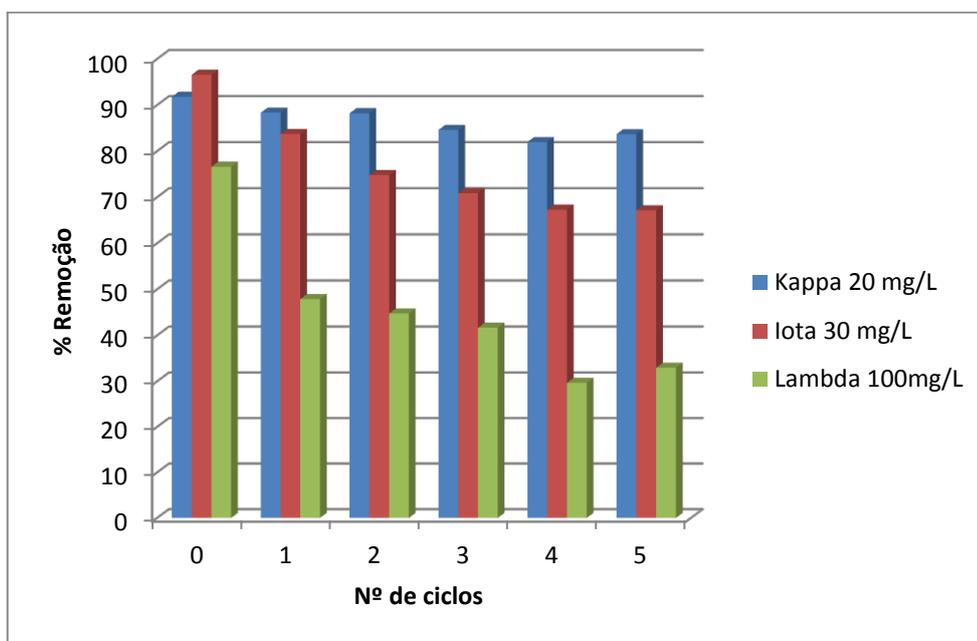


Figura 4.3-9 - Remoção dos adsorventes ao longo dos ciclos de regeneração.

5 Considerações finais

5.1 Conclusões e Perspetivas de trabalho futuro

O trabalho realizado permite concluir que a combinação de nanopartículas magnéticas, que são facilmente removidas das soluções com um magneto convencional, com um biopolímero com elevada afinidade para o azul de metileno resulta numa combinação com grande potencial para adsorção do azul de metileno.

Os ensaios cinéticos mostraram que o processo de adsorção ocorre rapidamente, e que o tempo necessário para que o processo atinja o equilíbrio é de no máximo 2 horas sendo, por exemplo possível remover cerca de 91% de azul de metileno de uma solução com 10 mg/L usando nanopartículas funcionalizadas com λ -carragenano. Os dados cinéticos foram ajustados a modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem, verificando-se de uma forma geral que o modelo que melhor se ajusta é o modelo de pseudo 2ª ordem para as nanopartículas kappa e iota e o modelo de pseudo 1ª ordem para as partículas lambda.

Relativamente aos ensaios de adsorção, estes evidenciaram um comportamento pouco vulgar no caso das partículas kappa e lambda, apresentando uma curva de isotérmica do tipo-Z, já reportado na literatura para sistemas semelhantes. Relativamente à isotérmica aplicada às nanopartículas iota, foi possível concluir que o modelo que melhor se ajusta à mesma, é o modelos de Sips. A capacidade máxima de adsorção de azul de metileno das nanopartículas aumenta com o teor de grupos sulfato presentes no biopolímero, seguindo a tendência NP-lambda > NP-iota > NP-kappa, o que mostra a relevância destes grupos na adsorção do azul de metileno.

Com este trabalho foi igualmente possível concluir que estas partículas são regeneráveis e reutilizáveis, apesar de mostrarem uma diminuição da capacidade de adsorção ao longos dos ciclos de reutilização, sendo que de todas as que apresentam maior carácter de regenerabilidade são as nanopartículas kappa, seguidamente das iota e das lambda.

Em relação a perspetivas de trabalho futuro, seria interessante estudar a quantidade “ótima” de adsorvente necessária para o processo, isto é, realizar ensaios com quantidades variáveis de massa de adsorvente para o mesmo volume e concentração de solução de corante e verificar qual a quantidade mínima suficiente a remoção.

Poder-se-ia também avaliar o mesmo sistema a adsorver outros corantes catiónicos, como por exemplo o violeta de metilo ou verde de anilina. Além disso, seria igualmente uma mais valia estudar a funcionalização destas partículas com outro biopolímero que pudessem interagir favoravelmente com o azul de metileno, como é o caso dos alginatos que devido à presença de grupos carboxilo formam complexos com este corante, e estudar a sua adsorção analisando se esta interação é mais favorável do que a do carragenano.

Em relação à aplicabilidade deste tipo de sistemas em efluentes industriais, apresenta-se como grande vantagem a sua fácil remoção dos mesmos, devido às suas propriedades magnéticas conjugado com o facto de estas apresentarem elevada área superficial específica e possibilidade de regeneração e reutilização. No entanto, o facto destas partículas apresentarem remoções sensíveis a variações de pH poder-se-á apresentar como um ponto menos positivo uma vez que implicaria que o pH do efluente se encontrasse ou fosse modificado para o valor de pH ótimo. Além disso, estes testes de adsorção foram realizados contando apenas com o azul de metileno em solução, e sabe-se que os efluentes industriais contêm muitas mais substâncias que poderão competir no processo de adsorção, por exemplo, se os efluentes contiverem sais, estes poderão provocar a dissociação das moléculas adsorvidas do adsorvente. De uma forma geral, prevê-se que a adsorção em efluentes industriais utilizando estas partículas seja inferior à obtida experimentalmente em laboratório, no entanto estas continuam a apresentar potencial para aplicação industrial mediante novos estudos de otimização para as condições do efluente em que possam ser inseridas.

6 Bibliografia

1. Martins, M. A.; Trindade, T., Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. *Química Nova* **2012**, *35* (7), 1434-1446.
2. Gupta, V. K.; Carrott, P.J.M.; Carrott, M.M.L.; Suhas., Low-Cost Adsorbents: Growing Approach to Wastewater Treatment—a Review. *Critical Reviews in Environmental* **2009**, *39* (10), 783-842.
3. Gupta, V. K.; Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management* **2009**, *90* (8), 2313–2342.
4. Hunger, K., Cap.1, Dyes, General Survey, In *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications 3rd Edition*; Wiley-VCH: Germany, 2003; pp 1,2,151.
5. Pearce, C. I.; Lloyd, J.R.; Guthrie, J.T., The removal of colour from textile wastewater using whole. *Dyes and Pigments* **2003**, *58* (3), 179–196.
6. Guaratini, C. C. I.; Zanon, M. V. B., Corantes têxteis. *Química Nova* **2000**, *23* (1).
7. Crini, G.; Badot, P., Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science* **2008**, *33* (4), 399-447.
8. Crini, G., Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology* **2006**, *97* (9), 1061–1085.
9. Pierce, J., Colour in textile effluents - the origins of the problem. *Journal of the Society of Dyers and Colourists* **1994**, *110*.
10. Almeida, C.A.P.; Debacher, N.A.; Downs, A.J.; Cottet, L.; Mello, C.A.D., Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, *332* (1), 46–53.
11. Malana, M. A.; Ijaz, S.; Ashiq, M. N., Removal of various dyes from aqueous media onto polymeric gels by adsorption. *Desalination* **2010**, *263* (1-3), 249–257.
12. Hameed, B. H.; Ahmad, A. L.; Latiff, K. N. A., Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Dyes and Pigments* **2007**, *75* (1), 143–149.
13. Ozer, D.; Dursun, G.; Ozer, A., Methylene blue adsorption from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, *144* (1-2), 171–179.

14. Chandra, T. C.; Mirna, M.M.; Sudaryanto, Y.; Ismadji, S., Adsorption of basic dye onto activated carbon prepared from durian shell: Studies of adsorption equilibrium and kinetics. *Chemical Engineering Journal* **2007**, *127* (1-3), 121-129.
15. Soedjak, H. S., Colorimetric Determination of Carrageenans and Other Anionic Hydrocolloids with Methylene Blue. *Analytical Chemistry* **1994**, *66* (24), 4514–4518.
16. Robinson, T.; McMullan, G.; Marchant, R.; Nigam, P., Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology* **2001**, *77* (3), 247-255.
17. Xu, P.; Zeng, G. M.; Huang, D. L.; Feng., C. L.; Hu, S.; Zhao, M. H.; Lai, C.; Wei, Z. ; Huang, C. ; Xie, G. X.; Liu, Z. F., Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. *Science of the Total Environment* **2012**, *424*, 1–10.
18. Tan, I.A.W.; Ahmad, A.L.; Hameed, B.H., Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *154* (1-3), 337–346.
19. Seader, J. D.; Henley, E. J.; Roper, D. K., Adsorption, Ion Exchange, Chromatography, and Electrophoresis. In *Separation process principles*, 3rd ed.; Wiley: United States of America, 2011; p 571.
20. Foo, K.Y.; Hameed, B.H., Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal* **2010**, *156* (1), 2-10.
21. Yu, K.; Ho, J.; McCandlish, E.; Buckley, B.; Patel, R.; Li, Z.; Shapley, N., Copper ion adsorption by chitosan nanoparticles and alginate microparticles for water purification applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2013**, *425*, 31–41.
22. Wan, W.S.; Teonga, L.C.; Hanafiah, M.A.K.M., Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers* **2011**, *83* (4), 1446–1456.
23. Li, Y.; Du, Q.; Liu, T.; Sun, J., Wang, Y.; Wu, S.; Wang, Z.; Xia, Y.; Xia, L., Methylene blue adsorption on graphene oxide/calcium alginate. *Carbohydrate Polymers* **2013**, *95* (1), 501–507.
24. De Ruiter, G. A. ; Rudolph, B., Carrageenan biotechnology. *Trends in Food Science & Technology* **1997**, *8* (12), 389–395.
25. Campo, V. L.; Kawano, D. F.; Silva, J., Braz; C., Ivone., Carrageenans: Biological properties, chemical modifications and structural analysis – A review. *Carbohydrate Polymers* **2009**, *77* (2), 167–180.

26. Phillips, G. O.; Williams, P. A., Cap 7- Carrageenan and furcellaran. In *Handbook of hydrocolloids*; Woodhead Publishing Limited: Cambridge, 2009.
27. Afkhami, A.; Saber-Tehrani, M.; Bagheri, H., Modified maghemite nanoparticles as an efficient adsorbent for removing some cationic dyes from aqueous solution. *Desalination* **2010**, *263* (1-3), 240-248.
28. Lopez-Cruz, A.; Barrera, C.; Calero-DdelC, V. L. ; Rinaldi, C., Water dispersible iron oxide nanoparticles coated with covalently linked chitosan. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19* (37), 6870-6876.
29. Zargar, B.; Parham, H.; Hatamie, A., Fast removal and recovery of amaranth by modified iron oxide magnetic nanoparticles. *Chemosphere* **2009**, *76* (4), 554–557.
30. Zhua, H.; Jiang, R.; Xiao, L. ; Li, W., A novel magnetically separable γ -Fe₂O₃/crosslinked chitosan adsorbent: Preparation, characterization and adsorption application for removal of hazardous azo dye. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *179* (1-3), 251–257.
31. Xu, Y-Y.; Zhou, M.; Geng, H-J. ; Hao, J-J. H.; Ou, Q-Q. O.; Qi, S-D. ; Chen, H-L. ; Chen, X-G., A simplified method for synthesis of Fe₃O₄@PAA nanoparticles and its application for the removal of basic dyes. *Applied Surface Science* **2012**, *258* (8), 3897– 3902.
32. Atia, A. A.; Donia, A. M.; Al-Amrani, W. A., Adsorption/desorption behavior of acid orange 10 on magnetic silica modified with amine groups. *Chemical Engineering Journal* **2009**, *150* (1), 55–62.
33. Safarik, I.; Safarikova, M., Magnetic fluid modified peanut husks as an adsorbent for organic dyes removal. *Physics Procedia* **2012**, *9*, 274–278.
34. Iram, M.; Guo, C.; Guan, Y.; Ishfaq, A.; Liu, H., Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe₃O₄ hollow nanospheres. *Journal of Hazardous Materials* **2012**, *181* (1-3), 1039–1050.
35. Luo, X.; Zhang, L., High effective adsorption of organic dyes on magnetic cellulose beads entrapping activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *171* (1-3), 340–347.
36. Zhu, H-Y.; Jiang, R.; Xiao, L., Adsorption of an anionic azo dye by chitosan/kaolin/ γ -Fe₂O₃ composites. *Applied Clay Science* **2010**, *48* (3), 522–526.
37. Zhua, H. Y.; Jiang, R.; Fu, Y.Q.; Jiang, J.H.; Xiao, L.; Zeng, G.M., Preparation, characterization and dye adsorption properties of γ -Fe₂O₃/SiO₂/chitosan composite. *Applied Surface Science* **2011**, *258* (4), 1337– 1344.
38. Debrassi, A; Corrêa, A. F.; Baccarin, T.; Nedelko, N.; Slawska-Waniewska, A.; Sobczak, K.; Dluzewski, P.; Greneche, J-M.; Rodrigues, C.A., Removal of cationic dyes from aqueous

- solutions using N-benzyl-O-carboxymethylchitosan magnetic nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *183*, 284–293.
39. Fan, L.; Luo, C.; Li, X.; Lu, F.; Qiu, H.; Sun, M., Fabrication of novel magnetic chitosan grafted with graphene oxide to enhance adsorption properties for methyl blue. *Journal of Hazardous Materials* **2012**, *215–216*, 272–279.
40. Fan, L.; Luo, C.; Sun, M.; Qiu, H.; Li, X., Synthesis of magnetic B-cyclodextrin-chitosan/graphene oxide as nanoadsorbent and its application in dye adsorption and removal. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2013**, *103*, 601-607.
41. Ai, L.; Zhang, C.; Liao, F.; Wang, Y.; Li, M.; Meng, L.; Jiang, J., Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: Kinetic, isotherm and mechanism analysis. *Journal of Hazardous Materials* **2012**, *198*, 282–290.
42. Mak, S-Y.; Chen, D-H., Fast adsorption of methylene blue on polyacrylic acid-bound iron oxide magnetic nanoparticles. *Dyes and Pigments* **2004**, *61* (1), 93–98.
43. Lin, J.; Wang, L., Comparison between linear and non-linear forms of pseudofirst-order and pseudo-second-order adsorption kinetic models for the removal of methylene blue by activated carbon. *Science Engeneering* **2009**, *3* (3), 320-324.
44. Salgueiro, A. M.; Daniel-da-Silva, A. L.; Girão, A. V.; Pinheiro, P. C.; Trindade, T., Unusual dye adsorption behavior of κ -carrageenan coated superparamagnetic nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* **2003**, *229*, 227–284.
45. Sun, Q.; Yang, L., The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat–resin particle. *Water Research* **2003**, *37* (7), 1535–1544.
46. Mahmoodi, N. M.; Hayati, B.; Arami, M., Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of ternary system dye removal using a biopolymer. *Industrial Crops and Products* **2012**, *35* (1), 295–301.
47. Inbaraj, B. S.; Chien, J.T.; Ho, G.H.; Yang, J.; Chen, B.H., Equilibrium and kinetic studies on sorption of basic dyes by a natural biopolymer poly(γ -glutamic acid). *Biochemical Engibeering Journal* **2006**, *31* (3), 204-215.
48. Theydana, S. K.; Ahmed, M. J., Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by FeCl₃ activation: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2012**, *97*, 116–122.
49. Daniel-da-Silva, A. L.; Fateixa, S.; Guiomar, A. J.; Costa, B. F. O.; Silva, N. J. O.; Trindade, T.; Goodfellow, B. J.; Gil, A. M., Biofunctionalized magnetic hydrogel anospheres of magnetite and κ -carrageenan. *Nanotechnology* **2009**.

50. Daniel-da-Silva, A. L.; Trindade, T.; Goodfellow, B. J. ; Costa, B. F. O., In Situ Synthesis of Magnetite Nanoparticles in Carrageenan Gels. *Biomacromolecules* **2007**, *8* (8), 2350-2357.
51. Fan, L.; Wang, L. ; Gao, S. ; Wu, P.; Li, M.; Xie, W.; Liu, S.; Wang, W., Synthesis, characterization and properties of carboxymethyl kappa carrageenan. *Carbohydrate Polymers* **2011**, *86* (3), 1167–1174.
52. Stojanovic, Z.; Jeremic, K.; Jovanovic, S.; Lechner, M. D., A Comparison of Some Methods for the Determination of the Degree of Substitution of Carboxymethyl Starch. *Starch* **2005**, *57* (2), 79-83.
53. Haw, C.Y.; Chia, C.H. ; Zakaria, S. ; Mohamed, F.; Radiman, S.; Teh, C.H.; Khiew, P.S.; Chiu, W.S.; Huang, N.M., Morphological studies of randomized dispersion magnetite nanoclusters coated with silica. *Ceramics International* **2011**, *37* (2), 451–464.
54. Daniel-da-Silva, A. L. ; Moreira, J.; Neto, R.; Estrada, A. C.; Gil, A. M.; Trindade, T., Impact of magnetic nanofillers in the swelling and release properties of k-carrageenan hydrogel nanocomposites. *Carbohydrate Polymers* **2012**, *87* (1), 328– 335.
55. Monshi, A.; Foroughi, M. R.; Monshi, M. R., Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. *World Journal of Nano Science and Engineering* **2012**, *2* (3), 154-160.
56. Goya, G. F.; Berquó, T. S.; Fonseca, F. C.; Morales, M. P., Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles. *Journal of Applied Physics* **2003**, *94* (5), 3520.
57. Girginova, P. I.; Daniel-da-Silva, A. L. ; Lopes, C. B.; Figueira, P.; Otero, M. ; Amaral, V. S.; Pereira, E.; Trindade, T., Silica coated magnetite particles for magnetic removal of Hg²⁺ from water. *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, *345* (2), 234–240.
58. Daniel-da-Silva, A. L.; Salgueiro, A. M.; Trindade, T., Effects of Au nanoparticles on thermoresponsive genipin-crosslinked gelatin hydrogels. *Gold Bulletin* **2013**, *46* (1), 25-33.
59. Inbaraj, B. S.; Chen, B.H., Dye adsorption characteristics of magnetite nanoparticles coated with a biopolymer poly(γ -glutamic acid). *Bioresource Technology* **2011**, *102*, 8868–8876.
60. C. H., Giles; T. H., Macewans; S. N., Nakhwa; D. Smith., System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. *Journal of the Chemical Society* **1960**.
61. Giles, C. H.; Smith, D., A General Treatment and Classification of the Solute I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science* **1974**, *47* (3), 755–765.
62. Zhang, X.; Zhang, P.; Wu, Z; Zhang, L.; Zeng, G.; Zhou, C., Adsorption of methylene blue onto humic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles. *olloids and Surfaces A: Physicochemical and*

Engineering Aspects **2013**.

63. Jingjing, L.; Jiangtao, F.; Wei, Y., Excellent adsorption and desorption characteristics of polypyrrole/TiO₂ composite for Methylene Blue. *Applied Surface Science* **2013**, *279*, 400-408.
64. Lin, Y.; Chen, H.; Lin, K.; Chen, B.; Chiou, C., Application of magnetic particles modified with amino groups to adsorb copper ions in aqueous solution. *Journal of Environmental Sciences* **2011**, *23* (1), 44–50.
65. Pretsch, E.; Buhlmann, P.; Badertscher, M., *Structure Determination of Organic Compounds, Tables of spectra data*, 4th ed.; Springer: Switzerland, 2009.
66. Qu, L.; Tie, S., Mesoporous silica-coated superparamagnetic magnetite functionalized with CuO and its application as a desulfurizer. *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, *117* (1-2), 402–405.
67. Almeida, C.A.P.; Debacher, N.A.; Downs, A.J.; Cottet, L. ; Mello, C.A.D. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, *332* (1), 46–53.

7 Apêndice

7.1 Estimativa do tamanho da nano cristalite por difração de raios-X

Tabela 7.1-1 - Dados relativos à difração de raios- X.

k	0,9
λ (Å)	1,5405
b (rad)	0,001745
B (graus)	0,85481

7.2 Dados relativos à determinação do grau de substituição (DS) dos polímeros

Tabela 7.2-1 - Dados das soluções utilizadas, massas pesadas e valores obtidos para a determinação do grau de substituição dos polímeros.

	Kappa	Kappa modificado
C_{NaOH} (0,1M)	0,1009	0,1009
C_{NaOH} (0,01M)	0,0103	0,0103
C_{HCl} (0,1M)	0,0773	0,0773
V_{HCl 0,1M solução} (L)	0,0250	0,0250
V_{NaOH 0,1M solução} (L)	0,0250	0,0250
m_{polímero} (g)	0,1023	0,1059
V_{NaOH gasto titulação HCl} (L)	0,0192	0,0192
V_{NaOH gasto titulação polim} (L)	0,0233	0,0071
n_{grupos ácidos}	0,0008	0,0013
n_{grupos ácidos}/m (mol/g)	0,0081	0,0124
n_(COOH) (mol)	-	0,0042

7.3 Ensaios cinéticos e Isotérmicas

7.3.1 Calibração

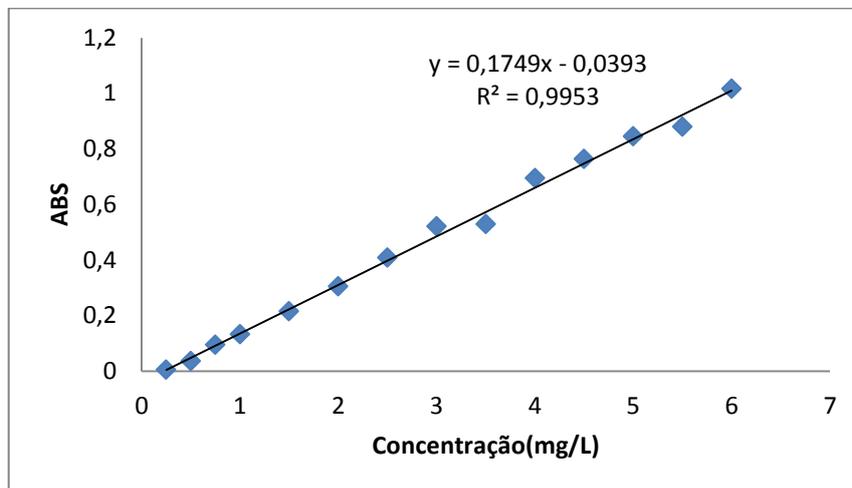


Figura 7.3-1- Reta de calibração para o azul de metileno.

7.3.2 Cinética

Tabela 7.3-1 - Dados experimentais para o ensaio cinético de NP-kappa – Ensaio 1.

t (min)	Abs	$C_{\text{diluída}}$ (mg/L)	C_e (mg/L)	%R
0	0	0	0	0
1	0,188	1,300	4,328	56,723
3	0,145	1,054	3,509	64,910
5	0,095	0,768	2,557	74,430
10	0,056	0,545	1,814	81,855
15	0,055	0,539	1,795	82,046
20	0,047	0,493	1,643	83,569
30	0,036	0,431	1,434	85,663
45	0,035	0,425	1,415	85,854
60	0,035	0,425	1,415	85,854
75	0,034	0,419	1,396	86,044

Tabela 7.3-2 -Dados experimentais para o ensaio cinético de NP-kappa – Ensaio 2.

t (min)	Abs	C _{diluída} (mg/L)	C _e (mg/L)	%R
0	0	0	0	0
1	0,448	2,786	5,572	44,277
3	0,310	1,997	3,994	60,057
5	0,234	1,563	3,125	68,748
10	0,159	1,134	2,268	77,324
15	0,129	0,962	1,925	80,755
20	0,118	0,899	1,799	82,013
30	0,099	0,791	1,581	84,185
45	0,088	0,728	1,456	85,443
60	0,083	0,699	1,399	86,015
75	0,080	0,682	1,364	86,358

Tabela 7.3-3 - Dados experimentais para o ensaio cinético de NP- iota – Ensaio 1.

t (min)	Abs	C _{diluída} (mg/L)	C _e (mg/L)	%R
0	0	0	0	0
1	0,508	3,129	6,258	37,416
3	0,389	2,449	4,898	51,023
5	0,340	2,169	4,337	56,627
10	0,269	1,763	3,525	64,746
15	0,231	1,545	3,091	69,091
20	0,211	1,431	2,862	71,378
30	0,186	1,288	2,576	74,237
45	0,151	1,088	2,176	78,239
60	0,110	0,854	1,707	82,927
75	0,108	0,842	1,684	83,156

Tabela 7.3-4 - Dados experimentais para o ensaio cinético de NP-iota – Ensaio 2

t (min)	Abs	C _{diluída} (mg/L)	C _e (mg/L)	%R
0	0	0	0	0
1	0,602	3,667	7,333	26,667
3	0,495	3,055	6,110	38,902
5	0,425	2,655	5,309	46,907
10	0,345	2,197	4,395	56,055
15	0,291	1,889	3,777	62,230
20	0,262	1,723	3,445	65,546
30	0,223	1,500	2,999	70,006
45	0,201	1,374	2,748	72,521
60	0,172	1,208	2,416	75,838
75	0,153	1,099	2,199	78,010

Tabela 7.3-5 - Dados experimentais para o ensaio cinético de NP-iota – Ensaio 3

t (min)	Abs	C _{diluída} (mg/L)	C _e (mg/L)	%R
0	0	0	0	0
1	0,463	2,872	5,744	42,561
3	0,336	2,146	4,292	57,084
5	0,251	1,660	3,320	66,804
10	0,158	1,128	2,256	77,439
15	0,112	0,865	1,730	82,699
20	0,081	0,688	1,376	86,244
30	0,061	0,573	1,147	88,531
45	0,049	0,505	1,010	89,903
60	0,046	0,488	0,975	90,246
75	0,034	0,419	0,838	91,618
90	0,030	0,396	0,792	92,075
105	0,034	0,419	0,838	91,618
120	0,038	0,442	0,884	91,161

Tabela 7.3-6 -Dados experimentais para o ensaio cinético de NP-lambda – Ensaio 1

t (min)	Abs	C _{diluída} (mg/L)	C _e (mg/L)	%R
0	0	0	0	0
1	0,364	2,306	7,679	23,214
3	0,273	1,786	5,946	40,540
5	0,176	1,231	4,099	59,008
10	0,117	0,894	2,976	70,241
15	0,114	0,877	2,919	70,813
20	0,146	1,059	3,528	64,720
30	0,131	0,974	3,242	67,576
45	0,103	0,814	2,709	72,907
60	0,112	0,865	2,881	71,193
75	0,090	0,739	2,462	75,382
90	0,074	0,648	2,157	78,428
105	0,122	0,922	3,071	69,289
120	0,116	0,888	2,957	70,432

Tabela 7.3-7 - Dados experimentais para o ensaio cinético de NP- lambda – Ensaio 2

t (min)	Abs	C _{diluída} (mg/L)	C _e (mg/L)	%R
0	0	0	0	0
1	0,640	3,884	7,768	22,321
3	0,569	3,478	6,956	30,440
5	0,434	2,706	5,412	45,878
10	0,294	1,906	3,811	61,887
15	0,263	1,728	3,457	65,432
20	0,208	1,414	2,828	71,721
30	0,213	1,443	2,885	71,149
45	0,201	1,374	2,748	72,521
60	0,200	1,368	2,736	72,636
75	0,231	1,545	3,091	69,091
90	0,217	1,465	2,931	70,692
105	0,208	1,414	2,828	71,721
120	0,231	1,545	3,091	69,091

Tabela 7.3-8 -Dados experimentais para o ensaio cinético de NP-NH₂.

t (min)	Abs	C _{diluída} (mg/L)	C (mg/L)	%R
0	0	0	0	0
1	0,817	4,896	9,792	4,001
3	0,813	4,873	9,746	4,450
5	0,825	4,942	9,883	3,104
10	0,818	4,902	9,803	3,889
15	0,797	4,782	9,563	6,243
20	0,794	4,764	9,529	6,580
30	0,766	4,604	9,209	9,719
45	0,784	4,707	9,415	7,701
60	0,784	4,707	9,415	7,701
75	0,716	4,318	8,637	15,324

7.3.3 Isotérmicas

Tabela 7.3-9 - Dados experimentais isotérmica kappa.

C (mg/L)	ABS	C _{diluída}	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	%R
2	0,091		0,745	2,510	62,750
5	0,078		0,671	8,659	86,587
10	0,024		0,362	19,276	96,381
20	0,248		1,643	36,715	91,787
25	0,579	3,535	7,070	35,859	71,719
30	0,017	0,322	3,219	53,562	89,270
40	0,188	1,300	12,996	54,008	67,510

Tabela 7.3-10 - Dados experimentais isotérmica λ .

C (mg/L)	ABS	$C_{\text{diluída}}$	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	%R
2	0,021		0,345	3,310	82,762
5	0,037		0,436	9,128	91,275
10	0,061		0,573	18,853	94,265
20	0,055		0,539	38,922	97,304
30	0,140		1,025	57,950	96,583
40	0,656	3,975	7,951	64,098	80,123
60	0,368	2,329	23,288	73,425	61,187
80	0,665	4,027	40,269	79,463	49,664
100	0,722	4,353	65,292	69,417	34,708

Tabela 7.3-11 - Dados experimentais isotérmica λ .

C (mg/L)	ABS	$C_{\text{diluída}}$	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	%R
2	0,096	0,774	0,859	2,283	57,066
5	0,117	0,894	1,787	6,425	64,254
10	0,260	1,711	3,423	13,155	65,775
20	0,708	4,273	8,545	22,909	57,273
40	0,406	2,546	25,460	29,079	36,349
50	0,551	3,375	33,751	32,499	32,499
60	0,625	3,798	37,982	44,037	36,697
70	0,371	2,346	23,459	93,082	66,487
80	0,411	2,575	25,746	108,508	67,817
100	0,370	2,340	23,402	153,196	76,598
120	0,865	5,170	51,704	136,592	56,913

7.3.4 Ensaios de Regeneração

Tabela 7.3-12 - Dados experimentais Ensaios de regeneração.

	NP-kappa (20 mg/L)	NP-iota (30 mg/L)	NP-Lambda (100 mg/L)
Ciclo	%R	%R	%R
0	91,78	96,58	76,60
1	88,32	83,71	47,90
2	88,21	74,79	44,75
3	84,61	70,87	41,66
4	81,95	67,28	29,64
5	83,67	67,13	32,99