



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TIAGO MELO FREIRE

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOQUITOSANAS MAGNÉTICAS POR
SONOQUÍMICA E SUA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE AZO COMPOSTOS.**

FORTALEZA / 2016

TIAGO MELO FREIRE

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOQUITOSANAS MAGNÉTICAS POR
SONOQUÍMICA E SUA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE AZO COMPOSTOS.

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Química do centro de Ciência da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida
Fechine

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

F935s Freire, Tiago Melo.
Síntese e caracterização de nanoquitosanas magnéticas por sonoquímica e sua aplicação na remoção de azo compostos / Tiago Melo Freire. – 2016.
85 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2016.

Orientação: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine.

1. Quitosana. 2. Magnetita. 3. Adsorção. 4. Nanocompósitos. 5. Ultrassom. I. Título.

CDD 540

Esta Dissertação foi aprovada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química, área de concentração Físico-Química, outorgada pela Universidade Federal do Ceará, em cuja Biblioteca de Ciências e Tecnologia/UFC encontra-se à disposição dos interessados.

Tiago Melo Freire

Tiago Melo Freire

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 18/02/2016.

EXAMINADORES:

Pierre Basílio Almeida Fechine

Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine
Universidade Federal do Ceará – UFC

Adonay Rodrigues Loiola

Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola
Universidade Federal do Ceará – UFC

Ivanildo José da Silva Junior

Prof. Dr. Ivanildo José da Silva Junior
Universidade Federal do Ceará – UFC

RESUMO

Nanocompósitos de magnetita-quitosana foram preparados utilizando diferentes proporções de quitosana por combinação dos métodos de co-precipitação e irradiação ultrassônicas. Após a síntese, os materiais foram modificados com glutaraldeído e epícloridrina. As amostras foram caracterizadas por difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TG), Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) e pelas curvas de ZFC-FC. Após a caracterização, os nanocompósitos foram aplicados como adsorvente dos corantes alaranjado de metila e reativo preto 5. A incorporação das nanopartículas magnéticas (NPMs) inorgânicas na matriz de quitosana foi confirmada pelas técnicas de FTIR e TG. A identificação do sistema foi realizada por DRX, onde a fase cristalina presente em todos os nanocompósitos foi a magnetita, apresentando tamanho de cristalito variando de 11 a 14 nm. As imagens de MET mostraram que as amostras possuem uma forma esferoidal com diâmetro variável de 10 – 24 nm. A partir da análise de VSM foi observado um comportamento superparamagnético para todas as amostras. Além disso, foi observado que a magnetização de saturação (M_s) verdadeira variou de 57 a 73 emu.g⁻¹ e que as amostras possuíam uma temperatura de bloqueio abaixo da temperatura ambiente. Os testes de adsorção para corantes azo mostraram que as amostras modificadas com glutaraldeído e epícloridrina apresentam um pH ótimo de adsorção em pH 4. O estudo cinético mostrou que o tempo de equilíbrio dos nanocompósitos modificados é superior ao material não modificado. Dentre os modelos cinéticos teóricos aplicados, o de pseudosegunda ordem foi o mais adequado para descrever o comportamento experimental das amostras. A partir das isotermas de adsorção, foi possível observar que as modificações com glutaraldeído e epícloridrina diminuem a quantidade adsorvida máxima em relação ao material não modificado. Os resultados experimentais obtidos evidenciam que, a rota sintética proposta neste trabalho apresenta um grande potencial para substituir as estratégias tradicionalmente empregadas para a obtenção de nanocompósitos. Além disso, a estratégia utilizada reduz o tempo de síntese para minutos, melhora a dispersão da magnetita na matriz de quitosana e produz nanocompósitos com boa capacidade de adsorção de corantes azo e com alta magnetização de saturação.

Palavras Chave: Quitosana; Magnetita; Adsorção; Nanocompósitos

ABSTRACT

Magnetite chitosan were prepared in one quick step using different proportions of chitosan by co-precipitation combined with ultrasonication. After synthesis, the materials were modified with glutaraldehyde and epichlorohydrin. The samples were characterized by Transmission Electron Microscopy (TEM), X-Ray Powder Diffraction (XRPD), Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy, Thermal Gravimetric Analysis (TGA) and the magnetic behavior was studied by Vibrating Sample Magnetometer (VSM) and curves of the ZFC_FC. Then characterization of the samples, the nanocomposites were applied as adsorbent of the dyes reactive black 5 and methyl orange. The incorporation of magnetic nanoparticles (NPMs) in the matrix of chitosan was also confirmed by FTIR and TGA techniques. The identification of the system was realized by XRPD and the results showed that the crystalline phase present in all the nanocomposites is magnetite, presenting an average crystallite size ranging from 11 to 14 nm. TEM images allowed to identify spheroidal morphology nanoparticles with average diameter between 10 and 24 nm. The samples presented superparamagnetic behavior and saturation magnetization real (M_{sr}) range from 57 to 73 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ and θ which had a blocking temperature below room temperature. From the adsorption results for azo dyes can be seen that the samples modified with glutaraldehyde and epichlorohydrin have a pH optimum adsorption equal 4. From the adsorption isotherms was possible to verify that the crosslinking reactions decrease the maximum adsorption capacity the nanocomposite unmodified. The kinetic study showed that the kinetic model pseudo-second order is the most fitting to describe the behavior of the experimental behavior of the samples. Through adsorption isotherms was observed that the modification with glutaraldehyde and epichlorohydrin decrease the maximum adsorbed amount relative to the unmodified material. Thus This new synthetic route by the aid of ultrasound has a great potential to replace the strategies traditionally employed for obtaining this material or other nanocomposites. Based on these results, can be seen that the new synthetic route with the assistance of ultrasonic irradiation has great potential to replace strategies traditionally used for obtaining this material or other nanocomposites, since the strategy used reduces the synthesis time for minutes, improves dispersion of the magnetite in the chitosan matrix and produces nanocomposites with good coloring rise adsorption capacity and high saturation magnetization.

Keywords: Chitosan, Magnetite, Adsorption, Nanocomposites.

DEDICATÓRIA

- Dedico este trabalho aos meus pais, Jonivaldo Freire de Sousa e Maria do Rosário Melo, que sempre estavam presentes e trabalharam muito para garantir uma boa educação para mim e meu irmão.
- Ao meu irmão, Rafael Melo Freire, por ser um grande irmão e amigo.
- A minha amada noiva, Jessica Miranda Abreu, por todo seu amor, companheirismo e apoio durante o trabalho.
- A todos os meus amigos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

- A Deus por tudo que tem acontecido em minha vida.
- Aos meus pais, Jonivaldo Freire de Sousa e Maria do Rosário Melo, que sempre me guiaram pelos melhores caminhos e são os principais responsáveis pelo meu ingresso e sucesso na faculdade.
- Ao meu irmão, Rafael Melo Freire que sempre me ajudou e apoiou em todas as horas.
- A minha noiva, Jessica Miranda Abreu, que conheci no primeiro semestre de faculdade, e sempre me ajudou nas horas e nos momentos mais delicados.
- Ao professor e também amigo Pierre Basílio Almeida Fachine, por toda paciência durante o tempo do mestrado e pela enorme contribuição para a minha formação profissional e pessoal.
- A todos os integrantes do laboratório GQMAT da Universidade Federal do Ceará, pelo grande apoio e amizade.
- Aos amigos que fiz durante toda a faculdade, pois estes contribuíram diretamente para a minha formação profissional e cidadã.
- Agradeço a todas as pessoas que ajudaram, direta ou indiretamente, para minha formação acadêmica e pessoal.
- Agradeço a Universidade Federal do Ceará pela oportunidade de fazer o mestrado.
- Agradeço a CAPES pela bolsa concedida durante todo o período do mestrado.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação do alinhamento dos spins para materiais ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos.	16
Figura 2: Representação da estrutura de espinélio do tipo AB_2O_4	18
Figura 3: Estrutura da Quitosana.	20
Figura 4: TEM de Fe_3O_4 produzido por Li e colaboradores.....	22
Figura 5: Estrutura molecular dos corantes reativo preto 5 e alaranjado de metila.....	25
Figura 6: Fluxograma da classificação de corantes quando sua carga iônica.	25
Figura 7: Representação esquemática da formação do Fe_3O_4 -quitosana por ultrassom.....	41
Figura 8: Reação de reticulada entre quitosana e glutaraldeído.	42
Figura 9: Padrões de difração de raios-X da (I) Fe_3O_4 (Okudera <i>et al.</i> , 1996), (II) Fe_3O_4 , (III) ChM 0,01, (IV) ChM 0,05 e (V) ChM 0,1.	44
Figura 10: Gráfico de Williansom – Hall de todas as amostras sintetizadas.....	46
Figura 11: Imagens da MET da amostra ChM 0,05: (a) 100 nm, (b) 50 nm, (c) de 20 nm e (d) histograma correspondente ao diâmetro das partículas.	48
Figura 12: Espectro na região do infravermelho das amostras (I) Fe_3O_4 , (II) quitosana (III) ChM 0,1 , (IV) ChM 0,05 e (V) ChM 0,01.....	50
Figura 13: Curva de (a) TG e (b) DTG das amostras de Ch (quitosana), ChM 0,01, ChM 0,05, ChM 0,10 Fe_3O_4	51
Figura 14: Curva de Magnetização ajustadas através da função de Langevin.	55
Figura 15: Curvas de magnetização das amostras normalizadas apenas pela massa de magnetita.	56
Figura 16: (a) Mostra a dependência da magnetização de saturação com a espessura da camada morta. (b) ilustração da desorganização dos spins que ocorre na superfície do da magnetita recoberta com quitosana.	57
Figura 17: Curvas de ZFC-FC das amostras ChM 0,10, ChM 0,01 e Fe_3O_4	58
Figura 18: Efeito do pH na adsorção do RP5.	60
Figura 19: O efeito do pH na adsorção do AM.	61
Figura 20: Estudo do tempo de contato na adsorção das amostras (-■-) ChM 0,05 N-RET, (-■-) ChM 0,05 GL e (-■-) ChM 0,05 ECH com o RP5.	62
Figura 21: Estudo cinético das amostras (-■-) ChM 0,05 N-RET, (-■-) ChM 0,05 GL e (-■-) ChM 0,05 ECH com o adsorbato AM.	64

Figura 22: Influência da concentração inicial do RP5 no equilíbrio de adsorção ((-■-) ChM 0,05 N-RET, (-■-) ChM 0,05 GL e (-■-) ChM 0,05 ECH).	66
Figura 23: Influência da concentração inicial do AM no equilíbrio de adsorção ((-■-) ChM 0,05 N-RET, (-■-) ChM 0,05 GL e (-■-) ChM 0,05 ECH).	67
Figura 24: Gráfico dos ajustes das isotermas aos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos corantes quanto a seus grupos cromóforos	26
Tabela 2: Características gerais do corante Reativo Preto 5	39
Tabela 3: Características gerais do corante Alaranjado de Metila	39
Tabela 4: Resumo dos dados obtidos a partir do método de refinamento Rietveld de todas as amostras.	47
Tabela 5: Perda de massa característica de cada etapa de degradação térmica das amostras e a quantidade relativa de quitosana nos nanocompósitos a partir das curvas de DTG.	53
Tabela 6: Parâmetros cinéticos para o RP5	63
Tabela 7: Parâmetros cinéticos para o AM.....	65
Tabela 8: Parâmetros obtidos a partir dos ajustes dos dados experimentais do corante RP5 aos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.	68
Tabela 9: Parâmetros obtidos a partir dos ajustes dos dados experimentais do corante AM aos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.	69

SUMÁRIO

1. Introdução	13
2. Revisão Bibliográfica.....	15
2.2. Nanopartículas magnéticas	17
2.3. Magnetita	18
2.4.1. Método da co-precipitação	20
2.4.2. Decomposição térmica	21
2.4.3. Sonoquímico.....	23
2.5. Corantes	24
2.5.1. Classificação dos Corantes	25
2.5.2. Adsorção de Corantes.....	27
2.5.3. Fatores que afetam a adsorção de corantes	27
2.6. Isotermas de adsorção	30
2.6.1. Modelo de Langmuir	30
2.6.2. Modelo de Freundlich	30
2.6.3. Modelo de Dubinin-Radushkevich.....	31
2.7. Cinética de adsorção	32
2.7.1. Modelo cinético de pseudoprimeira ordem.....	33
2.7.2. Modelo de pseudossegunda ordem	33
2.7.3. Modelo de difusão intra-partícula	34
3. Objetivos.....	35
3.1. Objetivo Geral.....	35
3.2. Objetivos Específicos	35
4. Procedimentos Experimentais	36
4.1. Materiais	36
4.2. Síntese dos nanocompósitos de Fe ₃ O ₄ /Quitosana.....	36

4.3. Caracterizações dos nanocompósitos.....	37
4.3.1. Difração de Raios-X (DRX)	37
4.3.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)	37
4.3.3. Análise Termogravimétrica (TG)	37
4.3.4. Medidas Magnéticas	37
4.3.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	38
4.4. Adsorção do corante Reativo Preto 5 e do corante Alaranjado de Metila.	38
4.4.2. Cinética de adsorção	40
4.4.3. Isoterma de adsorção	40
5. Resultados e Discussão	41
5.1. Processo de Síntese dos nanocompósitos	41
5.2. Caracterização dos nanocompósitos Fe ₃ O ₄ – quitosana	43
5.2.1. Difração de Raios - X.....	43
5.2.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	47
5.2.3. FTIR	49
5.3. Adsorção	59
5.3.1. Efeito do pH	59
5.3.2. Cinética de Adsorção	61
5.4. Isotermas de adsorção	65
6. CONCLUSÃO.....	70
7. Perspectivas	72
8. Trabalhos publicados/submetidos.....	72
9. REFERÊNCIAS	73

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o desenvolvimento de nanocompósitos baseados em materiais poliméricos e inorgânicos tem atraído a atenção de muitos pesquisadores, uma vez que estes vêm sendo aplicados em diferentes áreas da ciência, tais como a química (Zhang *et al.*, 2010), física (Diamond *et al.*, 2008), biologia (Murphy *et al.*, 2008) e medicina (Yallapu *et al.*, 2011). Desta forma, várias metodologias têm sido desenvolvidas a fim de obter vários nanocompósitos: co-precipitação (Silva *et al.*, 2013), técnica de reticulação por miniemulsão (Shi *et al.*, 2011), hidrotérmica (Gyergyek *et al.*, 2012) e por sonoquímica (Theerdhala *et al.*, 2010). No entanto, é importante salientar as estratégias de síntese envolvendo esta última, pois a irradiação ultrassônica aparece como uma ferramenta simples, rápida e fácil para sintetizar novos materiais, inclusive controlando a sua morfologia (Carroll *et al.*, 2011).

Uma ampla gama de nanomateriais, tais como as nanopartículas de prata (He *et al.*, 2014), ferritas de magnésio (Chen *et al.*, 2013) e óxidos de ferro (Dolores *et al.*) foram sintetizadas com o auxílio da irradiação ultrassônica. Nanopartículas magnéticas (NPMs) têm sido amplamente utilizada em vários trabalhos científicos, devido às suas propriedades e enorme potencial para aplicações tais como a imobilização de enzimas, tratamento de águas residuais, carreador de drogas, biossensores, entre outros (Zhang *et al.*, 2010; Zhang, W. *et al.*, 2012). As NPMs mais utilizados nestas aplicações são os óxidos de ferro, tal como magnetita (Fe_3O_4), devido ao seu comportamento superparamagnético e baixa toxicidade. A grande razão da área superficial por volume de nanopartícula de Fe_3O_4 exibe elevada energia e tendem a agregar. Isto limita drasticamente seu espectro de aplicações (Yallapu *et al.*, 2011; Gregorio-Jauregui *et al.*, 2012). Com o intuito de resolver o referido problema, uma grande variedade de compostos de baixo peso molecular, polímeros e/ou outros materiais têm sido usados para cobrir as NPMs para controlar a distribuição de tamanho e promover a funcionalização da superfície e, assim, a estabilidade coloidal (Zhang, W. *et al.*, 2012; Nicolás *et al.*, 2013). De fato, diversos trabalhos revelaram que Fe_3O_4 revestido por vários materiais orgânicos, tais como quitosana (Shete *et al.*, 2014), poli (álcool vinílico) (Mahmoudi *et al.*, 2009), poli (ácido acrílico) (Xu *et al.*, 2013), DNA (Navarathne *et al.*, 2011), ou proteínas (Bayrakci *et al.*, 2014) estabilizam a dispersão das NPMs. Entre estes materiais, a quitosana merece destaque, uma vez que é um polímero biodegradável natural com excelentes propriedades como baixa toxicidade e disponibilidade de grupos amino, permitindo a formação de complexos carregados positivamente que fornecem sítios reativos para ligar as NPMs (Zhang *et al.*, 2010; Shen *et al.*,

2011). Em geral, cada síntese resulta em dois tipos de estruturas diferentes: um único núcleo de magnetita rodeado por uma camada de quitosana e/ou de magnetita "multi-núcleos" disperso numa matriz de quitosana (Reddy, D. Harikishore Kumar e Lee, Seung-Mok, 2013). Além disso, as técnicas descritas na literatura usam reagentes específicos e exigem muitas vezes uma grande demanda de tempo (Li *et al.*, 2006; Yallapu *et al.*, 2011).

Desta forma, o presente trabalho apresenta uma nova estratégia para a produção de nanocompósitos a base de NPMs de Fe_3O_4 sintetizadas *in situ* na matriz de quitosana. Esta rápida estratégia promove a formação de NPMs com baixo tamanho de cristalito, alta cristalinidade e magnetização de saturação. Algumas das vantagens alcançadas por esta rota são: a diminuição da oxidação da magnetita, aumento da homogeneidade das NPMs na matriz de quitosana e diminuição drástica do tempo de síntese, de horas para minutos, em comparação com os métodos tradicionais de co-precipitação existentes na literatura (Wang *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2010; Shen *et al.*, 2011). Além do estudo do processo de síntese, os nanocompósitos foram modificados com glutaraldeído e epícloridrina e um estudo de adsorção de corantes azo foi realizado para verificar a influência das modificações em cima do processo de adsorção de corantes.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

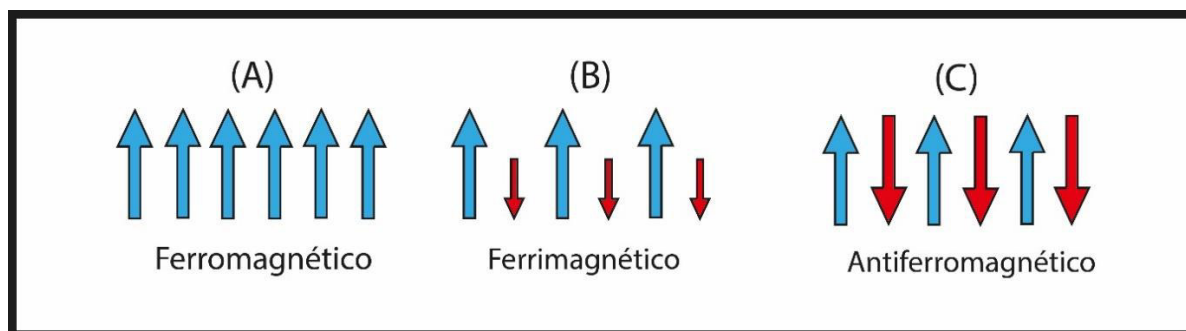
O fenômeno do magnetismo começou a ser estudado no século XVI, após a publicação do estudo de William Gilbert. Esse pesquisador foi o primeiro a aplicar métodos científicos no estudo do magnetismo, e seus estudos deram origem aos fundamentos para a ciência da eletricidade e do magnetismo. Além dele, vários pesquisadores contribuíram para desvendar o fenômeno do magnetismo ao longo do tempo, como Charles Coulomb, Hans Christian Oersted, Carl Friederich Gauss, Michael Faraday, Pierre Curie e Niels Bohr.

O magnetismo de um material é uma consequência direta do momento angular orbital e do momento de spin dos elétrons. Em cada átomo, os momentos magnéticos de orbital e de spin do conjunto de todos os elétrons se acoplam, resultando no cancelamento total ou a soma destes momentos. Assim, o magnetismo observado nos átomos é uma consequência da existência ou não do cancelamento desses momentos, sendo que o não cancelamento destes, leva ao momento magnético atômico resultante (Silva, 2013).

Todos os materiais podem ser classificados de acordo com sua resposta a um campo magnético externo, podendo ser chamados de diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, ferrimagnéticos ou antiferromagnéticos. Há ainda uma classe especial denominada de superparamagnética, que pode ser considerada uma subclasse dos ferromagnéticos e ferrimagnéticos (Kolhatkar *et al.*, 2013).

Um material é caracterizado como diamagnético quando seus spins se alinham de forma contrária ao sentido de um campo magnético externo. O paramagnetismo é observado em materiais que naturalmente não possuem um momento magnético líquido, mas que, ao serem expostos a um campo magnético externo, seus spins se alinham na direção do campo aplicado. Materiais ferrimagnéticos exibem uma magnetização líquida similar a dos ferromagnéticos, sendo a diferença entre eles atribuída ao alinhamento dos spins. Para os materiais ferromagnéticos, todos os momentos de spins estão paralelos uns aos outros, enquanto que para os materiais ferrimagnéticos existem spins antiparalelos. Os materiais antiferromagnéticos, por sua vez, não apresentam momento magnético líquido, pois todos os seus spins encontram-se orientados de forma antiparalela. Um esquema geral dos momentos de spins dos materiais ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos encontra-se na Figura 1.

Figura 1: Representação do alinhamento dos spins para materiais ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos.



Fonte: próprio autor

A resposta magnética de um material em função do campo magnético externamente aplicado (H) pode ser interpretada através da mudança nos domínios magnéticos do material. Inicialmente, os momentos dos domínios estão orientados de forma aleatória e, à medida que o campo H aumenta, os domínios orientados a favor do campo crescem à custa daqueles que estão orientados de forma desfavorável. Esse processo continua até que toda a amostra seja representada apenas por um domínio, e, nesse ponto, pode-se dizer que a amostra alcançou sua magnetização de saturação.

Após esse processo, se o campo H for revertido, a resposta magnética da amostra pode seguir por dois caminhos: (i) à medida que o campo H for sendo reduzido pela reversão da direção do campo, a curva da magnetização da amostra não retorna pelo seu caminho original, produzindo um efeito de histerese, onde o campo B (resposta magnética da amostra após aplicação de um campo H) diminui a uma taxa mais baixa. Dessa forma quando o campo H for zero ainda restará um campo residual B na amostra chamada de densidade de fluxo remanescente ou remanência; (ii) a curva de magnetização da amostra retorna pelo caminho original, não apresentando efeito de histerese. Este segundo caminho é bem conhecido por ser característico de amostras superparamagnéticas (Kolhatkar *et al.*, 2013).

A teoria do superparamagnetismo, introduzida por Bean e Livingston em 1959, descreve o magnetismo em pequenas partículas. Nessa teoria, considera-se que as partículas sejam formadas por apenas um único domínio magnético e seu momento magnético seja bem representado por apenas um único vetor clássico. Assim, essa teoria descreve bem o comportamento magnético de muitas nanopartículas, pois, abaixo de certo diâmetro crítico, a formação de domínios é energeticamente desfavorável (Arantes, 2010).

2.2. Nanopartículas magnéticas

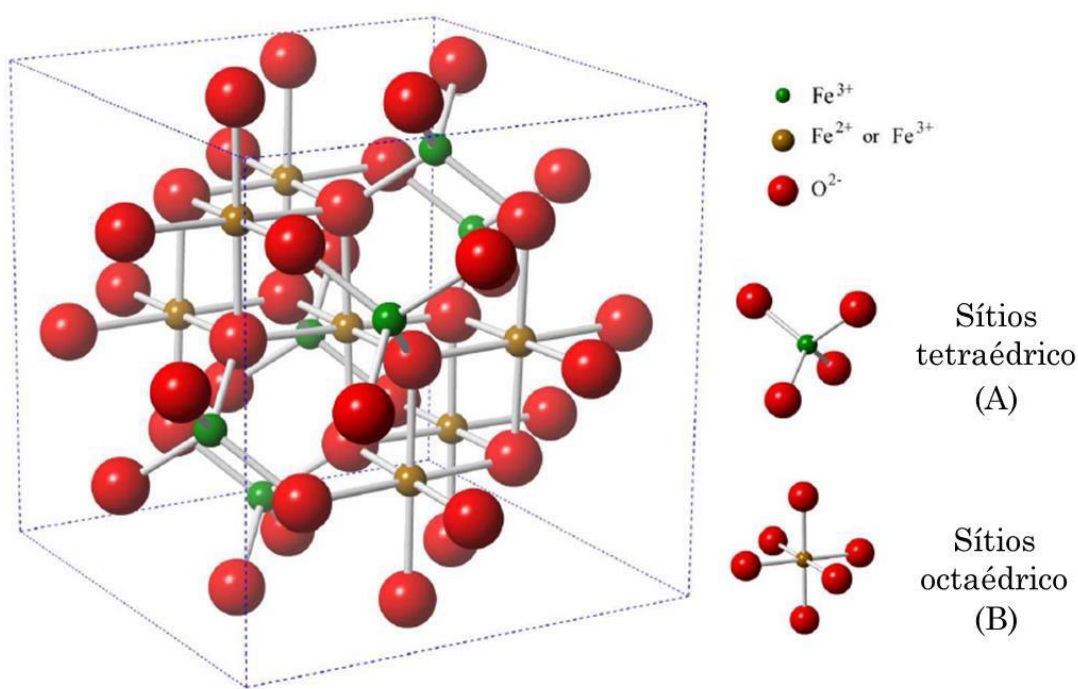
O termo “nanopartículas” é utilizado para definir partículas com uma faixa de tamanho de 1 a 100 nm em pelo menos uma de suas três dimensões. Esse tipo de material tem ganhado bastante destaque, uma vez que apresenta uma grande quantidade de átomos na superfície e elevada área por unidade de volume, resultando em propriedades únicas que não podem ser prevista a partir de uma extrapolação simples das propriedades do seu bulk (Hatton, 2008). Devido a essas propriedades únicas, materiais na escala manométrica podem ser aplicados nas mais diversas áreas como química (Zhang *et al.*, 2010), física (Diamond *et al.*, 2008), biologia (Murphy *et al.*, 2008) e medicina (Yallapu *et al.*, 2011). A aplicação de nanopartículas em tratamento de águas residuais tem se tornado bastante comum, através do uso de nanotubos de carbono (Qu *et al.*, 2015), ZnO (Mandal e Natarajan, 2015), MgO (Moussavi e Mahmoudi, 2009), TiO₂ (Filice *et al.*, 2016), nanopartículas magnéticas (NPMs) (Saha *et al.*, 2011), dentre outros. Apesar de muitas nanopartículas fornecerem bons resultados no tratamento de efluentes, aplicá-las na prática torna-se complicado devido aos obstáculos relacionados à separação destas do meio reacional.

Nas últimas décadas, as NPMs foram alvo de extensos estudos graças à quantidade de aplicações tecnológicas em que elas podem ser utilizadas, tais como no tratamento de águas (Reddy, D. Harikishore Kumar e Lee, Seung-Mok, 2013), na imobilização de enzimas (Jiang *et al.*, 2009), na catálise (Cano *et al.*, 2013), no contraste para imagens de ressonância magnética (Shete *et al.*, 2014) e no carreamento de fármacos (Barreto *et al.*, 2013). Além disso, as nanopartículas magnéticas, em especial a magnetita e a maghemita (γ -Fe₂O₃), têm mostrado desempenho promissor na remoção de poluentes e na mitigação tóxica (Tang e Lo, 2013). Esses óxidos de ferro não só apresentam uma alta capacidade de remoção, mas também uma rápida cinética e alta reatividade para remoção de contaminantes, devido a seu pequeno tamanho de partícula e alta razão área superficial/volume (Tang e Lo, 2013). Além disso, esses materiais apresentam um comportamento magnético que pode ser explorado de modo a facilitar a remoção do material do meio reacional pela aplicação de um campo magnético externo. Espera-se que a separação magnética forneça uma estratégia com melhor custo/benefício em comparação aos métodos convencionais para separação de partículas, como por exemplo a filtração por membrana (Tang e Lo, 2013).

2.3. Magnetita

A magnetita é um dos materiais que vem ganhando bastante atenção em aplicações ambientais, uma vez que este possui uma baixa toxicidade e um excelente comportamento magnético (Reddy, D Harikishore Kumar e Lee, Seung-Mok, 2013). Esse material pertence a uma classe de materiais com estrutura cúbica de espinélio (Figura 2), cuja fórmula geral é escrita como AB_2O_4 , em que A e B denotam os sítios tetraédricos e octaédricos ocupados por cátions de carga 2+ e 3+, respectivamente. No caso da magnetita, considera-se sua estrutura como sendo de espinélio inverso, uma vez que a posição dos cátions é invertida: os íons Fe^{2+} ocupam metade dos sítios B, enquanto que o Fe^{3+} ocupam todos os sítios A e metade dos sítios B.

Figura 2: Representação da estrutura de espinélio do tipo AB_2O_4



Fonte: (Galvão *et al.*, 2016)

O magnetismo observado no Fe_3O_4 está diretamente relacionado à distribuição catiônica em sua estrutura: os íons Fe^{3+} que ocupam ambos os sítios A e B apresenta alinhamento antiparalelo, havendo, portanto, um cancelamento total dos seus respectivos momentos magnéticos. Desse modo, a magnetização líquida do material é resultante apenas da

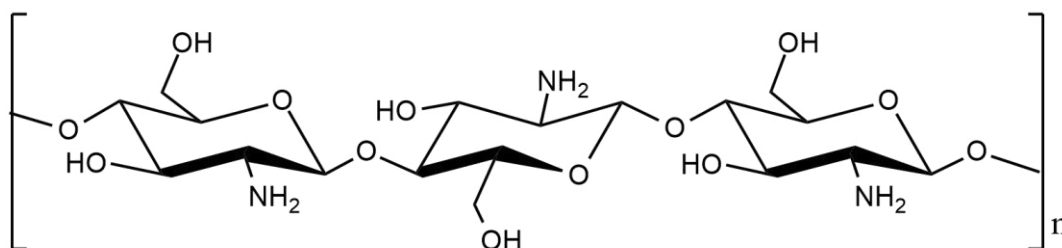
contribuição dos íons Fe^{2+} (Souza, 2011), podendo a magnetita ser considerada ferromagnética, com alta magnetização de saturação.

Embora possa ser aplicada em diferentes áreas, a magnetita apresenta limitações relacionadas à fácil oxidação causada pela exposição ao ar, que ocorre devido à presença dos íons ferrosos em sua estrutura. Além disso, é bem conhecido que as ferritas de espinélio têm uma tendência a se aglomerarem naturalmente, fenômeno causado pela interação de dipolos nos cristais. Para minimizar esses efeitos, pode-se fazer o recobrimento da superfície do Fe_3O_4 com espécies químicas funcionalizantes de modo a melhorar a estabilidade oxidativa e a obtenção de dispersões coloidais estáveis. Além disso, o recobrimento pode também melhorar a capacidade de adsorção, característica essencial para aplicações em tratamentos de água. (Tan *et al.*, 2015)

Dentro da comunidade científica, é comum encontrar trabalhos que utilizam NPMs de Fe_3O_4 revestidas por vários materiais orgânicos que estabilizam a dispersão das nanopartículas, como quitosana (Shete *et al.*, 2014), poli (álcool vinílico) (Mahmoudi *et al.*, 2009), poli (ácido acrílico) (Xu *et al.*, 2013), DNA (Navarathne *et al.*, 2011), proteínas (Bayrakci *et al.*, 2014). Dentre estes, a quitosana merece um maior destaque, pois apresenta baixa toxicidade, abundância e boa capacidade de adsorção de metais pesados e corantes (Wan Ngah *et al.*, 2011). Além disso, o estudo da utilização desse biopolímero como agente de revestimento de nanopartículas magnéticas para aplicações em tratamento de águas tem ganhado bastante destaque (Chang e Chen, 2005).

A quitosana (Figura 3) é um copolímero obtido a partir da desacetilação da quitina e é constituído de unidades β (1 $\rightarrow$ 4)-2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose e β (1 $\rightarrow$ 4)-2-acetamida-2-detoxi-D-glicopirranose. É uma base fraca, insolúvel em meio neutro ou básico e em solventes orgânicos, mas é solúvel em soluções de ácidos diluídos ($\text{pH} < 6,5$), devido à protonação dos grupamentos amino (Sinha *et al.*, 2004). A quitosana é também biodegradável, apresenta boa biocompatibilidade e baixa toxicidade, o que a possibilita ser aplicada nas áreas biomédicas e de tratamento de águas residuais (Sinha *et al.*, 2004)(Wan Ngah *et al.*, 2011). Além disso, quando esse copolímero está associado a nanopartículas magnéticas como a magnetita, ele atua controlando o tamanho de partícula, de forma a se obter uma estreita distribuição de tamanho (Gregorio-Jauregui *et al.*, 2012).

Figura 3: Estrutura da Quitosana.



Quitosana

Fonte: Próprio Autor.

2.4. Métodos de síntese

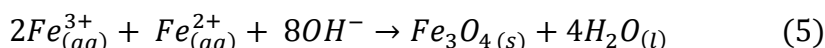
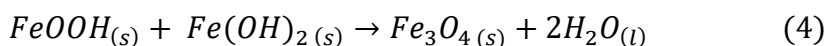
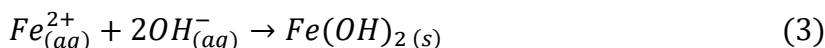
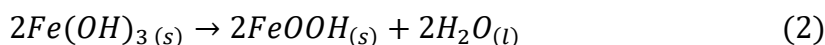
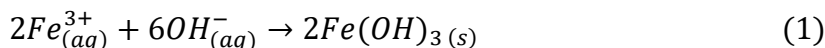
O controle das propriedades das NPMs, como o magnetismo, o tamanho de partícula, a magnetização de saturação, dentre outros (Vijay K. Varadan, 2008), é fundamental para o sucesso da aplicação desses materiais em uma determinada área. As propriedades físicas e químicas das NPMs dependem diretamente do método de síntese empregado (Wu *et al.*, 2008). Na literatura, pode ser encontrada uma gama de trabalhos relacionados ao desenvolvimento de metodologias para a síntese de materiais magnéticos, dentre as quais podem ser citadas a co-precipitação, a decomposição térmica, a microemulsão, a síntese hidrotérmica e a sonoquímica. Destas, a síntese sonoquímica e a co-precipitação terão destaque neste trabalho, em virtude de a estratégia aqui desenvolvida fazer uso de uma combinação de ambas.

2.4.1. Método da co-precipitação

O método da co-precipitação é amplamente utilizado na síntese de nanopartículas para aplicações biomédicas, uma vez que pode ser facilmente implementado para a produção de uma diversidade de materiais com diferentes propriedades. Além disso, esse método utiliza materiais e processos com baixo índice de periculosidade, é relativamente simples e rápido, é reprodutível e apresenta um baixo custo, sendo uma das mais promissoras metodologias sintéticas (Arelaro, 2008; Freire, 2012).

Quando aplicado na formação da magnetita, esse método baseia-se na obtenção de uma solução de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} na razão molar 1:2, a qual é aquecida e precipitada adicionando-se um agente precipitante (usualmente um composto alcalino, como hidróxido de sódio ou hidróxido de amônio), havendo a posterior formação de um sólido negro – o Fe_3O_4 . Em resumo, o processo consiste na formação de espécies hidroxiladas de Fe^{2+} e Fe^{3+} pela ação do agente

precipitante; depois, essas espécies reagem entre si através das pontes de hidróxidos por ligações de oxigênio e formam a magnetita (Salunkhe *et al.*, 2015), segundo as equações químicas abaixo:



O método da co-precipitação fornece magnetitas facilmente funcionalizáveis, pois elas apresentam hidroxilas ligadas a sua superfície, que atuam como sítios de funcionalização (Galvão *et al.*, 2015).

Recentemente, alguns estudos têm demonstrado o efeito das condições experimentais sobre as características das NPMs. Vikram e coautores demonstraram que a razão estequiométrica entre os íons trivalentes e bivalentes e a velocidade de adição da base afetam as propriedades magnéticas das NMPs (Vikram *et al.*, 2015). Eles também reportaram que a mudança na concentração da base precipitante fornece materiais com comportamento ferromagnético ao invés de superparamagnético.

Valenzuela e colaboradores mostraram que a velocidade de agitação da solução de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} não pode exceder 25000 rpm, devido ao aumento da temperatura da solução, que leva à formação de materiais não-magnéticos (Valenzuela *et al.*, 2009). Alguns autores têm reportado que grandes concentrações dos metais em solução levam à formação de grandes partículas e de um material menor pureza (Galvão *et al.*, 2015). O grande desafio na síntese de Fe_3O_4 pelo método da co-precipitação é encontrar as condições experimentais que forneçam uma estreita distribuição de tamanho de partícula, uma vez que a temperatura de bloqueio depende diretamente deste parâmetro (Duong *et al.*, 2014).

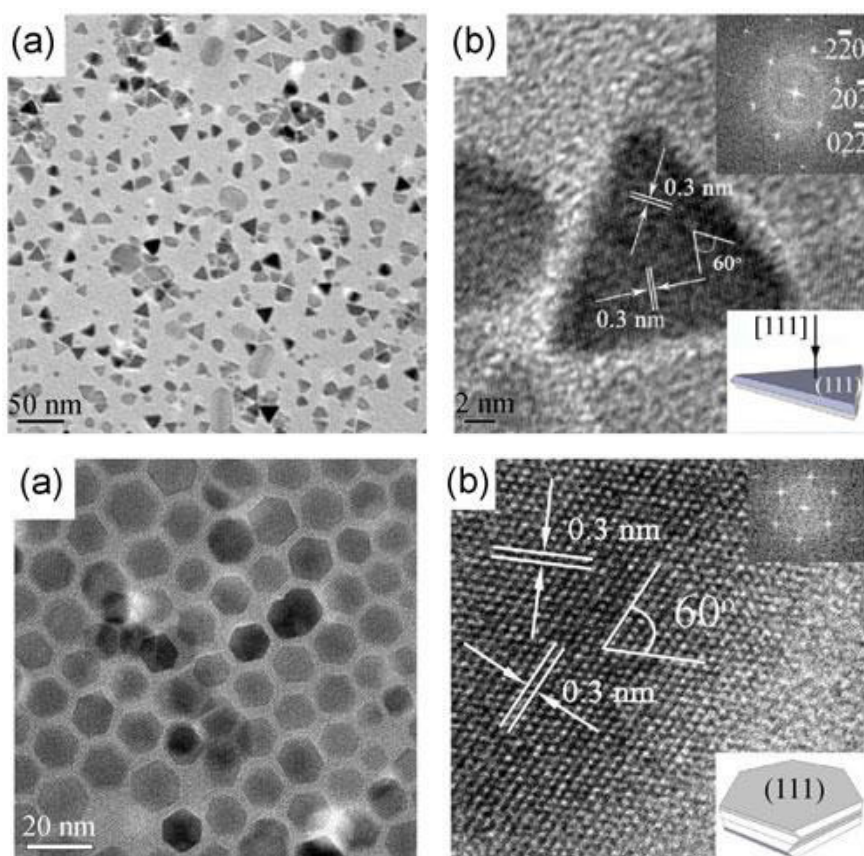
2.4.2. Decomposição térmica

O controle do processo de nucleação e de crescimento do cristal são etapas cruciais na obtenção de pequenos tamanhos de partículas, sendo o método da decomposição térmica o que oferece a melhor distribuição de tamanho, podendo-se obter nanopartículas com diferentes formas, tamanhos e de ótima cristalinidade (Galvão *et al.*, 2015). Para tanto, essa metodologia

faz uso de um surfactante e de um solvente com alto ponto de ebulição (Kandasamy e Maity, 2015).

O uso da decomposição térmica para produção de magnetita comumente envolve a decomposição de um complexo de ferro na presença de um surfactante, geralmente o oleato de sódio, e de um solvente, comumente o octil éter, sendo a mistura aquecida até 300°C. Esse processo permite a produção de partículas de estreita distribuição de tamanho, variando de 4 - 16 nm (Laurent *et al.*, 2008). Muitos pesquisadores têm demonstrado a influência do surfactante na forma e no tamanho das nanopartículas obtidas. Li e colaboradores sintetizaram Fe_3O_4 com uma morfologia triangular e com tamanho de 16 nm usando como surfactante o ácido oleico. Contudo, também foram obtidas partículas hexagonais, com um tamanho variando entre 12-14 nm, quando diminuiu-se o tempo de síntese (Li *et al.*, 2014). A Figura 4 mostra as micrografias obtidas por esses autores.

Figura 4: TEM de Fe_3O_4 produzido por Li e colaboradores.



Fonte: (Li *et al.*, 2014)

2.4.3. Sonoquímico

O ultrassom foi descoberto em 1880 pelo pesquisador Curie. No entanto, foi somente em 1977 que Alfredo Loomi demonstrou os efeitos da propagação de ondas ultrassônicas intensas em um líquido. Recentemente, muitas publicações destacaram o método sonoquímico como um efetivo método de síntese de nanopartículas, cujas vantagens incluem (i) uma síntese fácil, verde e não perigosa, (ii) rápidas taxas de reação, (iii) condições reacionais controláveis e (iv) capacidade de preparar nanopartículas uniformes e de estreita distribuição de tamanho (Galvão *et al.*, 2015).

Muitos pesquisadores relatam o desenvolvimento de metodologias que fazem uso das ondas ultrassônicas em diferentes aplicações, tais como na polimerização por emulsão (Teo *et al.*, 2011), na aceleração dos tempos de reação (Han e Boudjouk, 1983), no tratamento de poluentes orgânicos e na limpeza de materiais (Okitsu *et al.*, 2005). Entretanto, seu potencial para a síntese direta de materiais cerâmicos funcionalizados começou a ser mais explorado apenas nos últimos anos (Amir Hassanjani-Roshana, 2011; Ashiri *et al.*, 2014). Nagaraj Basavegow e colaboradores reportaram uma metodologia rápida e simples para preparar Fe_3O_4 utilizando um agente redutor (Basavegowda *et al.*, 2014). Além disso, alguns trabalhos têm mostrado melhores resultados através da combinação dos métodos sonoquímico e de co-precipitação (Morel *et al.*, 2008).

Para a síntese de nanopartículas, a faixa frequência do ultrassom energético (20 – 100 KHz) é a mais utilizada, uma vez que nela ocorre o fenômeno da cavitação de bolhas (Hay, 2013). Essas bolhas se comportam muitas vezes como micro reatores individuais, pois são acompanhadas por um colapso violento no qual grande quantidade de energia é liberada, dando início às reações de formação das nanopartículas. Na literatura, é relatado que o colapso dessas bolhas gera altas temperatura, pressão e taxa de arrefecimento de até 5000 K, 2000 atm e 10^{10} K s^{-1} , respectivamente (Sodipo e Aziz, 2014).

O processo de cavitação de bolhas ocorre devido ao ciclo de fases de compressão e expansão (regiões de rarefação) da onda ultrassônica. Ciclos de compressão exercem uma pressão positiva no líquido, forçando as moléculas presentes a ficarem mais unidas. Por outro lado, na expansão a onda exerce uma pressão negativa sobre o líquido, forçando suas moléculas a se afastarem. Quando a amplitude de pressão excede a resistência à tração do líquido nas regiões de rarefação, são criados pequenos espaços vazios cheios de vapor, as chamadas bolhas de cavitação (Sauter *et al.*, 2008); 53. É devido a esses espaços que a síntese envolvendo ondas ultrassônicas produz nanopartículas com tamanho controlado, graças à influência de três efeitos

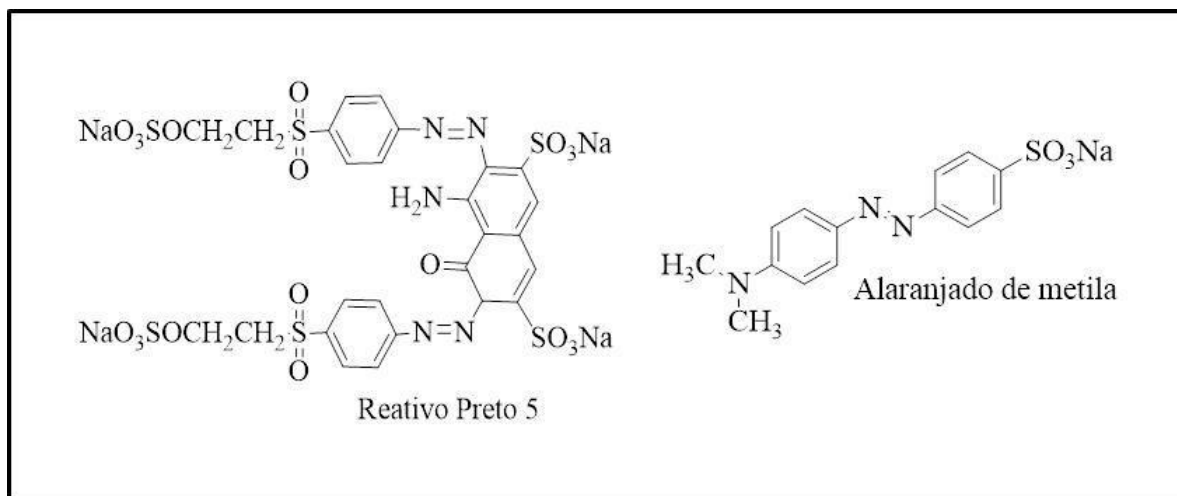
na cristalização: (i) o local de aquecimento transiente de um líquido após o colapso da bolha, (ii) as ondas de choque durante as implosões dificultam a formação de aglomerados e (iii) a excelente condição de mistura criada pelo processo de cavitação (Bund e Pandit, 2007; Luque De Castro e Priego-Capote, 2007). Todos esses fenômenos permitem uma redução no tamanho de partícula e uma estreita distribuição de tamanho devido ao controle do processo de nucleação.

2.5. Corantes

Corantes são compostos químicos que podem ser conectados a uma superfície de modo a atribuir cor aquela superfície (Yagub *et al.*, 2014). Dentre os corantes mais utilizados podem ser citados os sintéticos, pois são especialmente desenvolvidos para aplicação em indústrias (Yagub *et al.*, 2014). Muitos destes, entretanto, são prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente, e estima-se que cerca de 10 a 15% é de todo corantes produzido seja descartado como água tratada (Tan *et al.*, 2015). Aliado a isso, tem-se que esses compostos são resistentes a processos degradativos (Tanhaei *et al.*, 2015). Assim, fazem-se necessários estudos envolvendo tratamento de águas, a fim de minimizar a quantidade de corante presente nos efluentes industriais.

A grande quantidade de corantes existentes faz que muitos trabalhos utilizem moléculas modelo para seus estudos de remoção (Nghah *et al.*, 2011). Os corantes reativo preto 5 e alaranjado de metila (Figura 5), que foram escolhidos como moléculas modelo neste trabalho, são amplamente reportados na literatura (Nematollahzadeh *et al.*, 2015; Tanhaei *et al.*, 2015). Esses corantes podem ser classificados como sendo aniônicos do tipo reativo e do tipo direto, respectivamente, podendo também serem chamados de corantes azo, devido ao grupamento – N=N–.

Figura 5: Estrutura molecular dos corantes reativo preto 5 e alaranjado de metila.

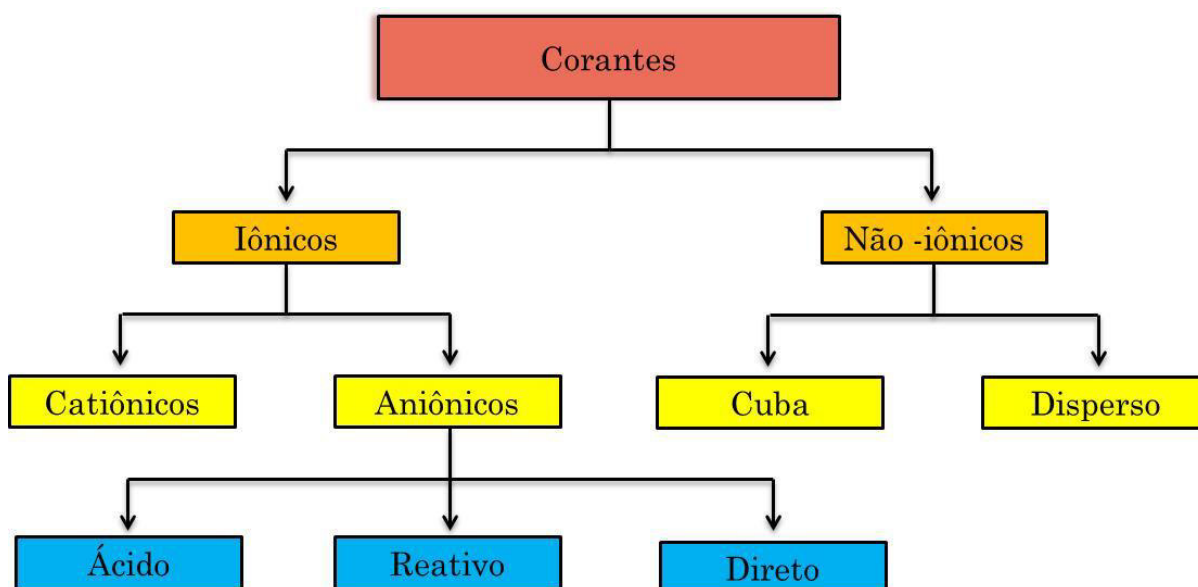


Fonte: Próprio autor

2.5.1. Classificação dos Corantes

Os corantes podem ser classificados, em geral, de acordo com sua estrutura, grupo funcional, cor e pela carga iônica mediante dissolução em solução aquosa (Clarke e Anliker, 1980). A Figura 6 mostra um fluxograma da classificação de corantes quanto a sua carga.

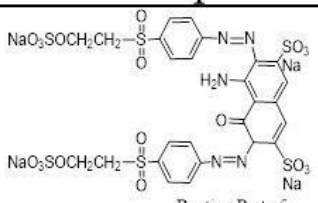
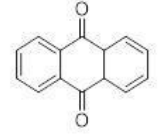
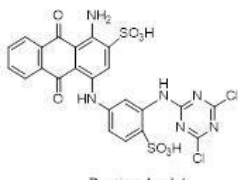
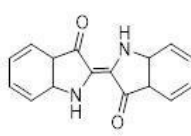
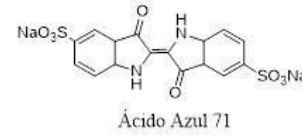
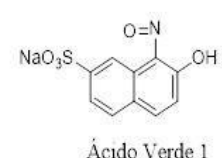
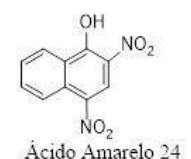
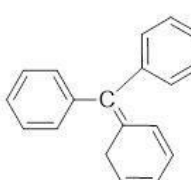
Figura 6: Fluxograma da classificação de corantes quando sua carga iônica.



Fonte: Adaptado de (Tan *et al.*, 2015)

Outra forma bastante comum de classificação dos corantes é quando ao grupo cromóforo existente. A Tabela 1 mostra as principais classes de corantes, seus respectivos cromóforos e um exemplo para cada classe.

Tabela 1: Classificação dos corantes quanto a seus grupos cromóforos

Classe	Cromóforo	Exemplo
Corante Azo	$-\text{N}=\text{N}-$	 Reativo Preto 5
Corante Antraquinona		 Reativo Azul 4
Corante Índigo		 Ácido Azul 71
Corante Nitroso	$-\text{N}=\text{O}$	 Ácido Verde 1
Nitro Corante	$-\text{N}(\text{OH})=\text{O}$	 Ácido Amarelo 24
Corante Triarilmetano		 Vermelho Básico 9

Fonte: Adaptada de (Ali, 2010)

2.5.2. Adsorção de Corantes

Corantes são alguns dos compostos mais danosos em um efluente industrial, pois a coloração destes pode diminuir a transparência da água, consumir o oxigênio dissolvido e aumentar a demanda bioquímica de oxigênio (DBO). Além disso, essas moléculas e seus produtos de degradação podem causar severos danos à saúde humana, uma vez que são tóxicos e possuem um grande potencial mutagênico e carcinogênico. Assim, várias técnicas de tratamento de efluentes, como fotocatalise, adsorção, tratamento biológico, oxidação química, coagulação/floculação e separação por membrana têm sido propostas (Tan *et al.*, 2015). Dentre essas, metodologias envolvendo adsorção têm sido bastante estudadas, devido à sua simplicidade, eficiência e de baixo custo (Rehman *et al.*, 2012). Vários são os possíveis materiais que podem ser aplicados para adsorção de corantes, entretanto aqueles baseados em nanopartículas trazem consigo vantagens únicas em relação àqueles na escala de micrômetros (Tan *et al.*, 2015).

2.5.3. Fatores que afetam a adsorção de corantes

Além de depender das propriedades dos materiais adsorventes, a adsorção de corantes irá sofrer influência das condições do meio reacional, tais como pH, concentração do corante, temperatura e quantidade de adsorvente utilizado. Assim, é essencial a investigação desses parâmetros na capacidade de adsorção de um dado material.

2.5.3.1. Efeito do pH

Um dos mais importantes fatores que afetam a capacidade de adsorção do adsorvente em um tratamento de águas é o pH da solução, uma vez que a variação deste parâmetro leva à alterações no grau de ionização da molécula adsorvida, nas propriedades da superfície do adsorvente e na extensão de dissociação dos grupos funcionais nos sítios ativos deste (Nandi *et al.*, 2009). A capacidade de adsorção e o tipo de centro de adsorção ativo superficiais são indicados por um fator característico de cada material, conhecido como ponto de carga zero (pcz). O pH em que a carga de superfície do material é zero é chamada de pcz e é tipicamente utilizado para quantificar ou definir as propriedades eletrocinéticas de uma superfície.

O valor do pH é usado para descrever o ponto de carga zero somente em sistemas em que os íons H^+/OH^- são potencialmente determinantes. Assim, para esses sistemas, o pcz é

chamado de pH_{pcz} . Muitos pesquisadores estudaram esse parâmetro e verificaram que, devido à presença de grupos funcionais, como as hidroxilas, na superfície dos adsorventes, os corantes catiônicos têm sua adsorção favorecida quando pH da solução for maior do que o pH_{pcz} ; o oposto ocorre quando se trata de corantes aniônicos (Liu e Pan, 2012).

2.5.3.2. Efeito da quantidade inicial de corante

A quantidade de corante removida é altamente dependente da sua concentração inicial, pois depende da relação entre a concentração deste e a quantidade de sítios ativos na superfície do adsorvente. Em geral, a quantidade de corante removido da solução decresce com o aumento da sua concentração inicial, estando esse efeito relacionado à rápida saturação dos sítios ativos na superfície do adsorvente. Contudo, com o aumento da concentração inicial do corante, tem-se um aumento na capacidade de adsorção, o que pode ser devido ao aumento na orientação da força de transferência de massa (Bulut e Aydın, 2006).

Muitos pesquisadores têm reportado a influência da concentração inicial na capacidade remoção do corante. Jixiang Z. e colaboradores reportaram que a capacidade de remoção de materiais baseados em quitosana e em alumina diminui à medida que a concentração inicial do alaranjado de metila é aumentada de 20 mg L^{-1} para 400 mg L^{-1} . Entretanto, eles também reportaram melhorias na capacidade de adsorção com o aumento da concentração inicial, e isso está relacionado ao aumento da força motriz necessária para vencer a resistência de transferência de massa da fase aquosa para a fase sólida e ao aumento da interação entre o adsorvente e o corante (Zhang, J. *et al.*, 2012). Esses resultados foram também evidenciados por T. K. Saha, quando ele estudou o efeito da concentração inicial do corante reativo preto 5 na capacidade adsorptiva de soluções de quitosana (Saha *et al.*, 2011).

2.5.3.3. Efeito da temperatura

A temperatura, assim como o pH da solução, é um fator crucial que precisa ser estritamente controlado. O efeito da temperatura afeta a constante de velocidade de adsorção, uma vez que irá influenciar na interface de adsorção líquido-sólido. O aumento de temperatura pode aumentar a energia cinética das moléculas e a mobilidade das espécies adsorvidas. Além disso, pode influenciar na solubilidade e no potencial químico do adsorvente.

He X. *et al.* (He *et al.*, 2016) verificaram a influência da temperatura na capacidade de adsorção de membranas híbridas de quitosana/sílica. Nesse estudo, aumentou-se a temperatura

do sistema de 30 até 90 °C e foi verificado que a capacidade de adsorção alcançou seu máximo em 60 °C, devido ao aumento da velocidade de difusão das moléculas de corante para o interior das membranas. Para temperaturas acima de 60 °C, os autores verificaram que há uma queda na capacidade de adsorção, e isso pode ser explicado pelo maior grau de agitação das moléculas, dificultando a estabilização destas na superfície do adsorvente.

Na literatura, são reportados também processos de adsorção endotérmicos e exotérmicos. Kalkan N. A. e coautores encontraram que a variação de entalpia de 31,37 KJ mol⁻¹ com o aumento de temperatura é endotérmico para o processo de adsorção do corante amarelo 145 em nanopartículas de quitosana/magnetita (Kalkan *et al.*, 2012a). Poucos são os trabalhos que apresentam processos de adsorção exotérmicos. Fan L. *et al.* (Fan *et al.*, 2012) verificaram qual a natureza do processo de adsorção do azul de metileno em nanopartículas magnéticas de β-ciclodextran-quitosana. Nesse trabalho, os autores verificaram que a variação de entalpia é de -1.863 KJ mol⁻¹, caracterizando assim, que a adsorção é favorecida a menores temperaturas. Uma possível explicação para esse fenômeno é que em temperaturas mais baixas as moléculas do azul de metileno são adsorvidas de forma ordenada na superfície da nanopartícula

2.5.3.4. Efeito da dosagem de adsorvente

A dosagem de um adsorvente em um efluente é um importante parâmetro que deve ser investigado, pois está diretamente relacionado com a capacidade de adsorção por quantidade de adsorbato. Em geral, com o aumento da dosagem do adsorvente, há um aumento na porcentagem de corante que é removido, e isso está relacionado ao aumento na quantidade de sítios de adsorção. O estudo desse efeito fornecerá informações cruciais do ponto de vista econômico, uma vez que serão analisadas a eficácia e a capacidade de um corante ser adsorvido utilizando-se uma quantidade mínima de adsorvente (Salleh *et al.*, 2011).

Zhang L. *et al.* (Zhang *et al.*, 2015) investigaram o efeito da dosagem de um composto de quitosana/betonita/Zr (IV) e observaram que para uma concentração de 200 mg L⁻¹ de corante a dosagem máxima deve ser de 0,03 g de adsorvente. De acordo com os autores, o aumento da dosagem não produz um efeito significativo na adsorção do alaranjado de metila, devido à concentração de equilíbrio do corante entre as fases sólida e aquosa. Moussavi G. e Mahmoudi (Moussavi e Mahmoudi, 2009) estudaram a dosagem de nanopartículas de MgO na adsorção dos corantes reativos azul 19 e vermelho 198. Eles verificaram que a melhor dosagem era de 0,2 g de material para uma solução 100 mg L⁻¹ dos corantes.

2.6. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são ferramentas importantes para explicar o tipo de interação que ocorre entre o adsorvente e o adsorbato. Além disso, essas isotermas têm um importante papel no entendimento do mecanismo de adsorção (Yagub *et al.*, 2014). Muitos modelos têm sido utilizados para descrever os dados experimentais de equilíbrios de adsorção, contudo os modelos mais populares e amplamente utilizados são os de Langmuir e Freundlich (Reddy, D Harikishore Kumar e Lee, Seung-Mok, 2013). Além desses, a isoterma de Dubinin – Radushkevich vem ganhando destaque para compostos baseados em quitosana, uma vez que ela revela informações a respeito do mecanismo de sorção físico e/ou químico que governa o equilíbrio (Reddy, D Harikishore Kumar e Lee, Seung-Mok, 2013).

2.6.1. Modelo de Langmuir

Langmuir (Langmuir, 1916) propôs uma teoria para descrever a adsorção de moléculas de gás na superfície de um metal, entretanto tem-se encontrado boa concordância com muito dados experimentais para outros sistemas de adsorção. O modelo de isoterma de Langmuir assume que a adsorção ocorre em monocamada, em que cada sítio de adsorção só interage com uma única molécula. Além disso, ele parte da premissa da existência de um número definido de sítios, todos de mesma energia, e de que as moléculas do adsorbato não interagem umas com as outras. A equação 1 descreve o modelo de Langmuir (Yagub *et al.*, 2014):

$$q_e = \frac{q_m K_a C_e}{1 + K_a C_e} \quad (6)$$

em que q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1}), q_m é a capacidade de adsorção máxima (mg g^{-1}) e K_a é a constante da isoterma de Langmuir (L mg^{-1}).

2.6.2. Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich consiste em uma equação empírica, empregada para descrever sistemas heterogêneos caracterizados por um fator de heterogeneidade ($1/n$). O modelo de Freundlich considera uma adsorção heterogênea na superfície do adsorvente, onde os sítios têm

diferentes energias de adsorção. Quando o “n” do fator de heterogeneidade é igual a 1/n, a equação de Freundlich se torna a lei de Henry, uma vez que a equação empírica pode ser escrita como:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

em que 1/n é o fator de heterogeneidade da superfície e K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n} \text{ g}^{-1} \text{ L}^{1/n}$). A equação de Freundlich pode ser escrita na forma linearizada, tomando o logaritmo natural de cada lado, tornando-a:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} (\ln C_e) \quad (8)$$

Assim, os parâmetros K_F e 1/n podem ser encontrados a partir do gráfico de $\ln q_e$ versus $\ln C_e$. Analisando o modelo de Freundlich é importante notar que ele não impõe qualquer exigência de que o adsorbato deve se adsorver na superfície até um valor constante, correspondendo à formação de uma monocamada completa, à medida que C_e aumenta. Além disso, essa equação assume que a distribuição de energia para os sítios de adsorção é essencialmente do tipo exponencial, ao invés do tipo linear considerada no modelo de Langmuir (Do Nascimento *et al.*, 2014).

2.6.3. Modelo de Dubinin-Radushkevich

O modelo de adsorção de Dubinin-Radushkevich é usualmente aplicado para descrição dos processos de adsorção nos poros do adsorvente. Além disso, esse modelo também pode ser usado para fazer distinção entre os processos de adsorção físicos e químicos (Chen *et al.*, 2008). A equação do modelo de Dubinin-Radushkevich é escrita como (Panic e Velickovic, 2014):

$$q_e = q_m e^{(-\beta \varepsilon^2)} \quad (9)$$

em que β é um parâmetro relacionado à energia de adsorção ($E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$) e ε é o potencial de Polanyi, definido como:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (10)$$

em que R é a constante do gás ideal ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta (K). A equação do modelo de Dubinin-Radushkevich também pode ser escrita na forma (Chen *et al.*, 2008):

$$\ln q_e = -\beta \varepsilon^2 + \ln Q_{DR} \quad (11)$$

2.7. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção de corantes por um determinado adsorvente é um pré-requisito para escolher as melhores condições de operação de qualquer processo em batelada (Yagub *et al.*, 2014). Em princípio, a cinética de adsorção pode ser conduzida por três etapas:

- 1) Transferência de massa externa: corresponde à transferência de moléculas da fase líquida para a fase sólida através de uma camada fluida que envolve a partícula.
- 2) Difusão no poro: corresponde à difusão de moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície dos poros.
- 3) Difusão na superfície: corresponde à difusão das moléculas através da superfície do poro.

A etapa inicial do processo cinético é fortemente influenciada pela concentração do adsorbato e pela agitação do meio. Assim, um aumento na concentração do soluto pode aumentar o gradiente de adsorção e acelerar o processo de difusão da fase líquida para a fase sólida. A velocidade de adsorção também é influenciada pelas condições reacionais, tais como temperatura, pH, força iônica, tamanho de partícula e tamanho de poro (Do Nascimento *et al.*, 2014).

Existem diversos modelos cinéticos teóricos para descrever a os dados experimentais obtidos em laboratório. Esses modelos dão uma ideia do mecanismo de adsorção e dos potenciais passos limitantes de velocidade, que podem incluir transporte de massa e reações químicas (Febrianto *et al.*, 2009). Apesar de muitos deles serem usados para descrever o comportamento cinético de adsorção de corantes e de metais, existe três que são amplamente utilizados para descrever o estudo cinético de adsorção dos compósitos de quitosana/magnetita.

São eles os modelos de cinética de pseudoprimeira ordem, de pseudossegunda ordem e difusional intra-partícula (Reddy, D Harikishore Kumar e Lee, Seung-Mok, 2013).

2.7.1. Modelo cinético de pseudoprimeira ordem

Esse modelo é baseado na equação de Lagergren, a qual é escrita na forma:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (12)$$

Em que k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}), q_e e q_t são as quantidades adsorvidas no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}). Integrando-se a equação 12 e aplicando-se as condições de contorno $q_t = 0$ e $t = 0$ quando $q_t = q$ e $t = t$, obtém-se a equação 13:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (13)$$

A equação 13 também é conhecida como a forma linearizada da equação do modelo de pseudoprimeira ordem (Yagub *et al.*, 2014). A partir dessa equação, pode-se construir um gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t , o qual apresentará como coeficientes angular e linear k_1 e $\ln q_e$, respectivamente.

2.7.2. Modelo de pseudossegunda ordem

A equação que descreve o modelo de pseudossegunda ordem é a diferencial mostrada na equação 14:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (14)$$

Em que k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$). Integrando-se a equação 14 de forma similar à integração feita na equação 12, obtém-se:

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 t \quad (15)$$

A equação 15 ainda pode ser linearizada para fornecer a equação 16:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (16)$$

A partir da equação 16, podem-se obter os parâmetros q_e e k_2 através da inclinação e do intercepto da curva, respectivamente, obtidos pelo gráfico de t/q_t versus t .

2.7.3. Modelo de difusão intra-partícula

O processo de adsorção em várias etapas envolve o transporte de massa a partir de uma fase aquosa para a superfície da partícula adsorvente, seguido da difusão de moléculas para o interior dos poros do sólido (Yagub *et al.*, 2014). De acordo com Weber e Morris, para vários processos de adsorção a velocidade de remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo. Dessa forma, o coeficiente de difusão intra-partícula (k_d) pode ser expresso como:

$$q_{ts} = k_d t^{\frac{1}{2}} + C \quad (17)$$

Em que q_{ts} é a quantidade adsorvida na fase sólida (mg g^{-1}) em um tempo t (min), C é uma constante relacionada à resistência à difusão (mg g^{-1}). Os valores de k_d e C podem ser obtidos a partir da inclinação e do intercepto da curva do gráfico de q_{ts} versus $t^{1/2}$, respectivamente. É importante notar que os valores de C dão uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for C , maior será o efeito da camada limite na adsorção (Do Nascimento *et al.*, 2014).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar nanocompósitos a base de magnetita e quitosana a partir de uma abordagem sonoquímica e estudar a capacidade de remoção de azo compostos.

3.2. Objetivos Específicos

- ✓ Sintetizar nanocompósitos de magnetita/quitosana com diferentes concentrações de quitosana.
- ✓ Investigar sua morfologia e cristalinidade através da caracterização por TEM e DRX.
- ✓ Caracterizar os nanocompósitos através das técnicas de FTIR e TG para identificar a formação do nanocompósito bem como, investigar a extensão da reação de reticulação.
- ✓ Caracterizar suas propriedades magnéticas através das análises de VSM e pelas curvas ZFC-FC.
- ✓ Avaliar qual o melhor pH para adsorção dos corantes reativo preto 5 e do alaranjado de metila.
- ✓ Avaliar a capacidade de adsorção máxima e verificar qual o melhor tempo de contato entre o adsorvente e o adsorbato.

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1. Materiais

A Quitosana (482 kDa e grau de desacetilação igual a 92%) utilizada neste trabalho foi gentilmente cedida pela empresa DNP – Delta Produtos Naturais Ltda. Cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 97%) e ácido acético glacial (CH_3COOH , 99,7%) foram adquiridos da empresa VETEC. O sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 99%) e o hidróxido de amônio P.A (NH_4OH) foram da empresa DINAMICA. A solução de glutaraldeído 25% (V/V) foi proveniente da Sigma-Aldrich. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e utilizados sem nenhum tratamento prévio.

4.2. Síntese dos nanocompósitos de Fe_3O_4 /Quitosana

Os nanocompósitos magnéticos deste trabalho foram sintetizados pelo método da co-precipitação assistido por irradiação ultrassônica. A síntese foi realizada dissolvendo-se diferentes quantidades (0,1, 0,05, 0,01 g) de quitosana em 15 mL de uma solução 1%(V/V) de ácido acético. A solução resultante foi deixada em agitação a temperatura ambiente por 10 min. Durante esse período foi adicionado 10 mL de uma solução 0,33 mol. L^{-1} de Fe ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (razão molar igual a $2\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$). Decorrido os 10 min, 2 mL de hidróxido de amônia foi adicionado lentamente durante o período de sonicação (2 min, regime de pulso 20s ON – 10s OFF, 50% de amplitude) usando um G. Heinemann Ultraschall – und Labor technik Sonifier. O precipitado negro resultante foi separado da solução por decantação magnética e lavado várias vezes até o pH da água de lavagem atingir valores próximos de 7. Em seguida, o material foi re-disperso sob agitação mecânica em uma solução de glutaraldeído (razão molar 2 quitosana: 1 glutaraldeído), aquecida a 50°C e deixado reagir por 2h. O produto final foi separado por decantação magnética e lavado várias vezes com água destilada. Após o processo de lavagem, o material foi seco e armazenado em dessecador a vácuo. A nomenclatura utilizada para as amostras sintetizadas foram ChM 0,1, ChM 0,05 e ChM 0,01. Os números 0,1, 0,05 e 0,01 são referentes as massas, em grama, de quitosana utilizadas na síntese. Utilizando a mesma estratégia sintética também foi realizada a síntese das nanopartículas de Fe_3O_4 puras para comparação.

A fim de verificar o efeito de diferentes agentes de reticulação, escolheu-se a amostra de ChM 0,05 como padrão e ela foi novamente sintetizada pelo método descrito acima. Antes

da etapa de reticulação o material foi separado em três partes, das quais uma não sofreu nenhuma modificação e foi chamada de ChM 0,05 GL. Das outras duas partes uma delas foi reticulada com glutaraldeído como já descrito acima e a outra foi reticulada com epícloridrina. A reação com epícloridrina ocorreu de modo similar a reação com o glutaraldeído, contudo o pH inicial do meio era 10 e a temperatura variou de 40 – 50 °C.

4.3. Caracterizações dos nanocompósitos

4.3.1. Difração de Raios-X (DRX)

As medidas de difração de raios-X (DRX) foram realizadas em um difratômetro de raio-X de pó Xpert Pro MPD usando uma geometria Bragg-Bretano na faixa de 15 – 70° com uma velocidade de 1 °min⁻¹. O equipamento operava com um tubo de CuK α (λ = 1,54059 Å) utilizando uma voltagem de 40 kV e 30 mA.

4.3.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos no aparelho Espectrômetro Perkin Elmer 2000. As amostras foram previamente misturadas com KBr e colocadas em uma prensa para formar uma pastilha e então, os espectros foram obtidos na faixa de 400 – 4000 cm⁻¹.

4.3.3. Análise Termogravimétrica (TG)

Os ensaios de termogravimetria foram executados elevando-se a temperatura da amostra de 25°C até 900°C sob fluxo de nitrogênio em um analisador termogravimétrico V20 Q50. Resumidamente, 5 mg de amostra foi adicionada em um cadinho e colocada sob fluxo de N₂, esperou-se a temperatura da amostra ficar constante e então, foi iniciada uma rampa de aquecimento de 10°C min⁻¹ até atingir a temperatura de 900°C.

4.3.4. Medidas Magnéticas

As propriedades magnéticas foram investigadas utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) Mini 5 Tesla da marca Cryogenic Ltd. O equipamento foi previamente

calibrado usando uma esfera de YIG. Em seguida foi medida a massa de cada amostra e realizou-se a medida a temperatura ambiente da magnetização da amostra. O resultado foi expresso em emu.g^{-1} . A curva de ZFC fora obtida a partir do resfriamento de 300 – 5K das amostras na ausência de um campo externo, uma vez atingido a temperatura de 5K um campo externo é aplicado e faz a medida em função do aumento de temperatura. A curva FC é obtida de maneira similar. Contudo as amostras são resfriadas na presença de um campo externo.

4.3.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A morfologia do material foi determinada pela MET. As imagens foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico JEOL JEM-1400 operando a uma voltagem de aceleração de 120kV. A distribuição do tamanho foi determinada por medição de 50 partículas, selecionada aleatoriamente em regiões diferentes da micrografia. As amostras foram preparadas diluindo-se a dispersão de nanopartículas em água destilada. Em seguida, uma gotícula da amostra foi colocada em uma grade de 300 mesh constituída de cobre revestido com carbono e deixou-se secar sob condições ambiente durante a noite.

4.4. Adsorção do corante Reativo Preto 5 e do corante Alaranjado de Metila.

Os ensaios de adsorção em batelada foram realizados em triplicata, em um sistema de agitação rotatória, em que a rotação foi mantida a 18 rpm e a temperatura foi mantida a 25°C. Em todos os estudos de adsorção foi mantido padrão a quantidade de adsorvente adicionado aos tubos de acrílico, 10 mg de amostra, e a quantidade de solução de corante que foi adicionada, 3 mL. Os corantes utilizados nos ensaios de adsorção foram o reativo preto 5 e o alaranjado de metila. Algumas das características desses compostos podem ser vistas na tabela 2 e 3.

Tabela 2: Características gerais do corante Reativo Preto 5

Nomenclatura oficial IUPAC	CI Reativo Preto 5
Cromóforo	-N=N-
Absorbância máxima no comprimento de onda	$\lambda_{\max}$ (nm) = 597
Massa Molecular	991,82 g.mol ⁻¹
Formula Química	C ₂₆ H ₂₁ N ₅ Na ₄ O ₁₉ S ₆
Classe	Azo
Grupo reativo	Sulfônico

Tabela 3: Características gerais do corante Alaranjado de Metila

Nomenclatura oficial IUPAC	Sódio 4-((4-dimetilamino)diazofenil) benzenosulfônico
Cromóforo	-N=N-
Absorbância máxima no comprimento de onda	$\lambda_{\max}$ (nm) = 505
Massa Molecular	327,33 g.mol ⁻¹
Formula Química	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaN ₃ S
Classe	Azo
Grupo reativo	Sulfônico

4.4.1. Estudo do pH

Nesse estudo, preparou-se soluções de 100 ppm para os dois corantes e essas soluções tiveram seu pH ajustados pela adição de uma solução 0,1 mol.L⁻¹ de HCl ou NaOH. As soluções preparadas tinham pH igual a 4, 6, 8 e 10. Respeitando sempre a condição imposta acima, o sistema permaneceu em agitação por 120 min a temperatura de 25°C. Ao final desse período as amostras foram retiradas e o adsorvente foi separado por decantação magnética e, em seguida, a solução foi analisada por UV-VIS. A quantidade de corante adsorvido foi calculado baseado na equação 18.

$$q = \frac{V_{sol}(C_0 - C_{eq})}{m_{ads}} \quad (18)$$

onde q é a quantidade de corante adsorvido por grama de material, C_{eq} (mg.mL^{-1}) é a concentração do corante no equilíbrio, C_0 (mg.mL^{-1}) é a concentração inicial do corante e m_{ads} é a massa de adsorvente que foi utilizada e V_{sol} é o volume da solução no processo de adsorção.

4.4.2. Cinética de adsorção

Estudo do tempo de contanto, foi realizado preparando-se uma solução de corante na concentração de 100 ppm, o pH dessa solução foi ajustado para pH igual a 4 através da adição de uma solução 0.1 Mol. L^{-1} de HCl. Após ajustar o valor do pH, foi adicionado 10 mg de amostras a 3 mL de solução e os pontos recolhidos foram: 1, 5, 10, 20, 40, 60, 90, 120, 150 e 180 min. A cada tempo, era recolhido uma amostra e o adsorvente era retirado por decantação magnética, e, em seguida, era lida a absorbância da solução resultante. Após o tratamento dos dados, foi utilizado os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem, para verificar se esses modelos conseguiriam descrever os resultados experimentais obtidos.

4.4.3. Isoterma de adsorção

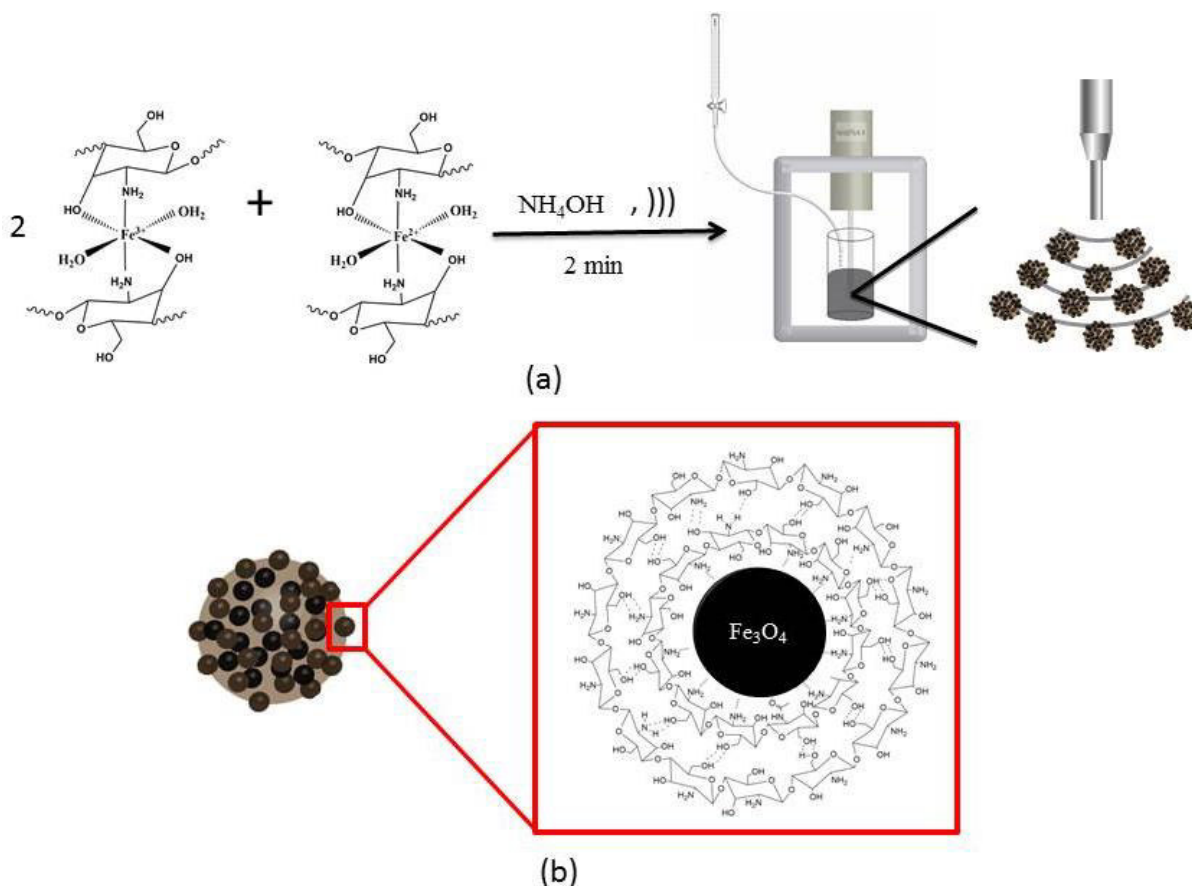
As isotermas de adsorção foram obtidas em triplicata e os testes foram realizados em um sistema de agitação rotatória. Para esse estudo foi preparado soluções em que a faixa de concentração variou de 25 – 300 ppm de corante e o pH dessas soluções foi ajustado para 4 através da adição de uma solução 0,1 mol. L^{-1} de HCl. De modo a respeitar o que tinha sido estabelecido inicialmente, a quantidade de amostras foi de 10 mg e o volume da solução em contanto com o adsorvente foi de 3 mL. As amostras foram deixadas em contato por 2 horas a uma rotação de 18 rpm. Ao final desse período o material foi separado por decantação magnética e a solução resultante teve sua absorbância medida. Os dados experimentais foram ajustados as isotermas de Lagmuir, Freundlich e Redlich – Peterson, esses modelos são descritos pelas equações 6, 7 e 21, respectivamente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Processo de Síntese dos nanocompósitos

A Figura 7 mostra o esquema da estratégia utilizada para o preparo dos nanocompósitos a base de magnetita e quitosana.

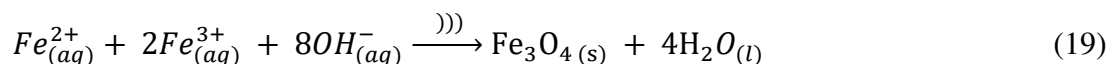
Figura 7: Representação esquemática da formação do Fe_3O_4 -quitosana por ultrassom.



Fonte: Próprio autor.

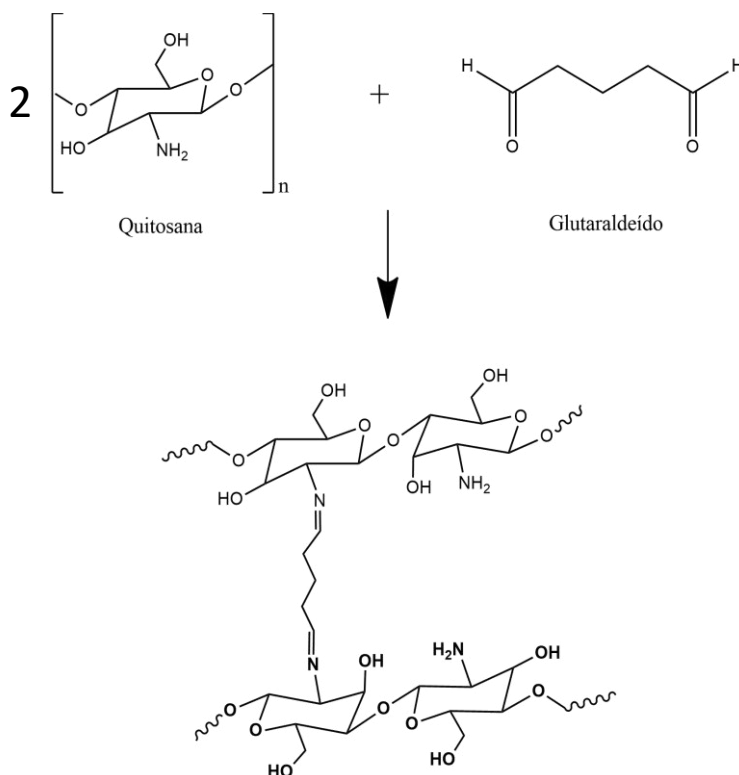
O primeiro estágio da síntese consiste na captura dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} pelo grupo amino da quitosana para formar o complexo quitosana-Fe. Como um resultado do efeito quelante, os grupos amino podem dificultar a difusão dos íons ferro controlando o crescimento dos cristais de magnetita. Logo, é esperado que a variação de massa de quitosana tenha influência no tamanho de partícula das NPM sintetizadas. No segundo estágio, a solução é levada ao

sonicador para iniciar o processo de irradiação ultrassônica. A solução é aquecida e quando o sistema alcança a temperatura de 70°C, o agente precipitante (NH₄OH) é adicionado. Essa adição é realizada enquanto a solução é sonicada, pois o processo de cavitação melhora a homogeneização evitando a formação de aglomerados. A reação de precipitação pode ser observada na Equação 19.



Várias aplicações requerem que o material tenha estabilidade em meio ácido. Poucos estudos têm reportado a instabilidade da quitosana em meio ácido (Diamond *et al.*, 2008; Gonsalves *et al.*, 2011). Contudo, é relatado que a quitosana quando reticulada com glutaraldeído obtém uma boa estabilidade em meio ácido. Essa reação ocorre via adição nucleofílica da amina da quitosana ao grupo carbonil, seguida da eliminação de água para formar a imina, também conhecida como base de Schiff. A Figura 8 mostra a estrutura gerada após a reação da quitosana com o glutaraldeído.

Figura 8: Reação de reticulada entre quitosana e glutaraldeído.



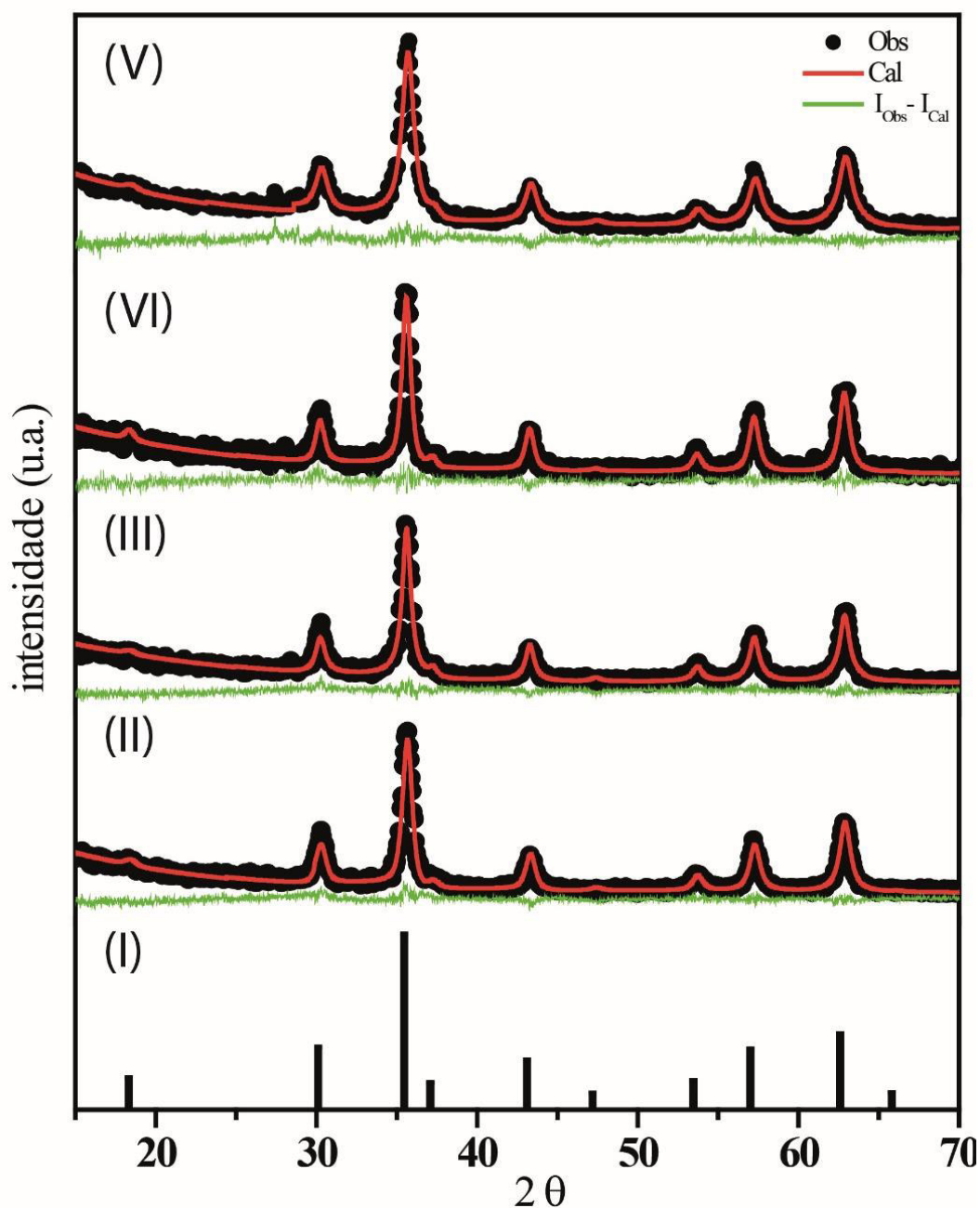
Fonte: Próprio autor.

5.2. Caracterização dos nanocompósitos Fe_3O_4 – quitosana

5.2.1. Difração de Raios - X

O DRX foi utilizado para identificar a estrutura cristalina das NPMs dispersas na matriz de quitosana. O difratograma das amostras é mostrado na Figura 9. Todas as amostras apresentaram picos em 30,2, 35,6, 43,2, 53,6, 57,2, 62,8°. Estes picos são associados à estrutura cristalina cubica de espinélio inverso da magnetita (Fe_3O_4) (Inorganic Crystal Structure Database, arquivo nº 82434) e podem ser indexados, respectivamente, aos planos (220), (311), (400), (422), (511) e (440). Portanto, os padrões de picos observados em todas as amostras mostraram a estrutura cristalina da magnetita nos nanocompósitos obtidos. No entanto, foi possível observar que a amostra ChM 0,1 apresentou picos com uma maior largura a meia altura. Este aumento pode ser associado com a influência da quitosana que tem uma estrutura amorfa. Esta influência não foi observada nas amostras ChM 0,05 e ChM 0,01 sugerindo que a interferência da quitosana só é observada quando a proporção molar monómero de quitosana: Fe for maior do que 0,09512.

Figura 9: Padrões de difração de raios-X da (I) Fe_3O_4 (Okudera *et al.*, 1996), (II) Fe_3O_4 , (III) ChM 0,01, (IV) ChM 0,05 e (V) ChM 0,1.



Fonte: Próprio autor

Apesar do efeito de alargamento do pico causado pela quitosana, todas as amostras foram refinadas usando o método de Rietveld e o tamanho de cristalito foi calculado utilizando a equação de Scherrer que pode ser representada como:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (20)$$

em que d é o diâmetro médio de cristalito; k é o fator dimensional; λ é o comprimento de onda utilizado; β é a largura a meia altura do pico e o θ é o ângulo de Bragg. Os valores médios calculados para os nanocompósitos foram de $11,65 \pm 0,1$, $12,67 \pm 0,1$, $11,79 \pm 0,2$ e $8,37 \pm 0,2$ nm para as amostras Fe_3O_4 , ChM 0,01, ChM 0,05 e ChM 0,1, respectivamente. Gregorio-Jauregui e colaboradores (Gregorio-Jauregui *et al.*, 2012) obtiveram NP de magnetita-quitosana pelo método da co-precipitação, a partir da mistura de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ com diferentes massas de quitosana em um reator. O tamanho de cristalito calculado por eles foi similar ao dos nanocompósitos sintetizados nesse trabalho. Contudo, eles utilizaram grandes quantidades de quitosana e o tempo de síntese foi superior a 30 min. Claramente, é observado que a quitosana atua como um controlador do tamanho de cristalito e isto pode ser associado com o complexo quitosana-Fe. Portanto, a formação desse complexo faz com que a quitosana interfira no processo de crescimento do cristal através do controle da difusão dos íons ferro levando a formação de cristais com pequeno diâmetro (Wang *et al.*, 2009).

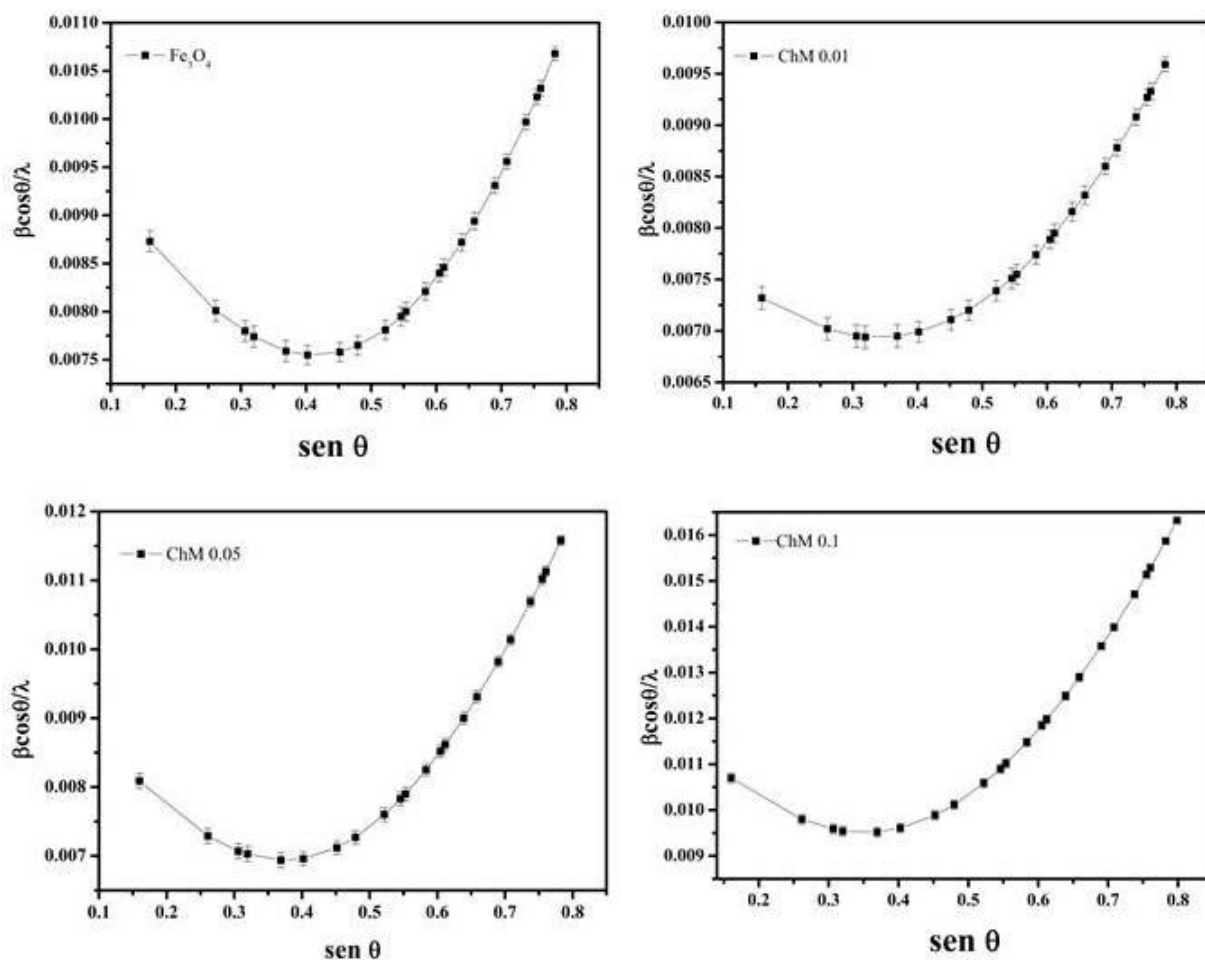
O método de Scherrer considera que as larguras dos picos de difração estão associadas apenas ao tamanho do cristalito, sem levar em consideração o efeito da microdeformação. Entretanto a largura do pico de difração é uma combinação do tamanho de cristalito e da microdeformação. Assim através da equação de Williamson – Hall:

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \frac{4\varepsilon}{\lambda} \sin \theta \quad (21)$$

em que λ é o comprimento de onda dos raios – X, β é a largura a meia altura dos picos de difração, θ é o ângulo de Bragg, D o tamanho do cristalito e ε a microdeformação, pode ser retirada a influência da microdeformação no cálculo do tamanho de cristalito.

A Figura 10 mostra os gráficos de Williamson – Hall para todas as amostras sintetizadas. A partir desse resultado observa-se que nenhuma amostra apresentou um perfil linear, indicando que o cristalito de magnetita não possui uma morfologia homogênea. Essa não linearidade pode ser devido a não uniformidade de tamanhos e a morfologia da amostra (Nogueira, 2013).

Figura 10: Gráfico de Williansom – Hall de todas as amostras sintetizadas.



Fonte: Próprio autor

A partir dos dados do refinamento mostrados na Tabela 2, pode-se observar que os valores obtidos para os parâmetros de rede dos cristalitos foram muito próximos. Contudo, é importante notar que os mesmos para a magnetita pura são superiores aos encontrados para as amostras contendo quitosana, sugerindo que esteja havendo uma compressão da rede cristalina da magnetita.

Tabela 4: Resumo dos dados obtidos a partir do método de refinamento Rietveld de todas as amostras.

Amostra	Fase	Parâmetros de rede	DScherrer (nm)	Rwp (%)	S
Fe₃O₄	Fe ₃ O ₄	a = b = c = 8,3625 Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	12,8	11,73	1,04
ChM 0,1	Fe ₃ O ₄	a = b = c = 8,3517 Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	9,2	11,10	1,07
ChM 0,05	Fe ₃ O ₄	a = b = c = 8,3510 Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	12,2	12,39	1,14
ChM 0,01	Fe ₃ O ₄	a = b = c = 8,3534 Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	13,0	15,26	0,92

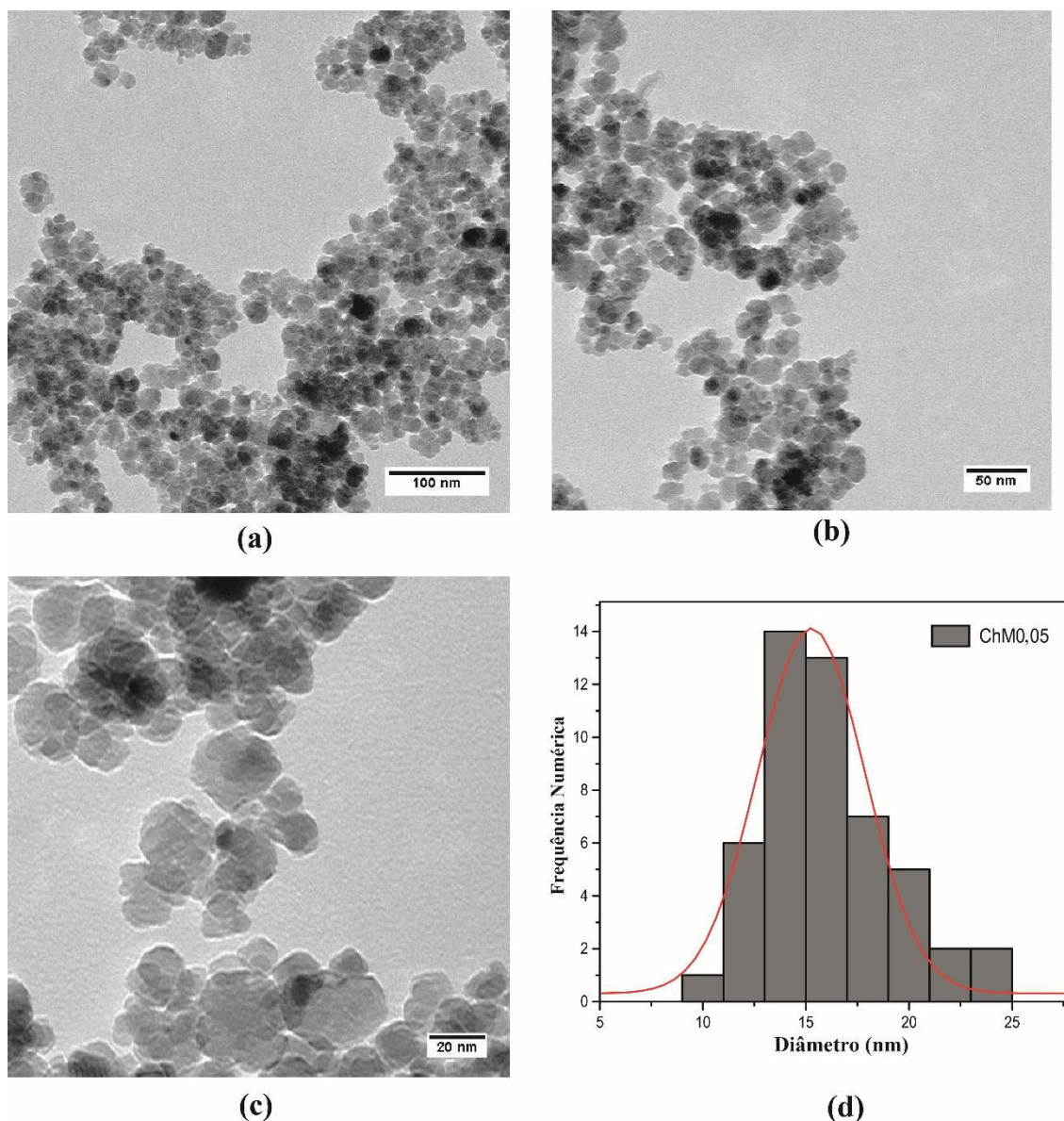
Fonte: Próprio autor

Para avaliar se o refinamento utilizando o método Rietveld está coerente, observam-se os valores de Rwp e S, uma vez que, o Rwp irá indicar a concordância entre a curva calculada e a curva experimental e o S irá indicar a convergência entre os pontos calculados e os experimentais. Na literatura é reportado que valores entre 10 – 20 % para o Rwp e valores menores do que 1,3 para o S demonstram a boa qualidade do refinamento (Freire, 2012). Dessa maneira, os valores de Rwp e S apresentados na Tabela 1 demonstram que o refinamento realizado para todas as amostras foi satisfatório.

5.2.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A análise de MET da amostra ChM 0,05 em diferentes ampliações é mostrado na Figura 11 (a), (b) e (c), respectivamente. As amostras foram gotejadas sobre grelhas de cobre e seca antes de imagem; apesar do fato de que as nanopartículas são aglomeradas durante o processo de secagem, pode-se notar uma homogeneização razoável e uma estreita distribuição de tamanho. Além disso, o compósito apresenta uma morfologia aproximadamente esférica (Nota: devido ao pouco contraste de quitosana, a camada de quitosana não é visível nestas imagens). A distribuição de tamanho foi também determinada utilizando um programa de análise de imagem a partir de diferentes micrografias. A Figura 11 (d) mostra o histograma correspondente. Como pode ser visto, o diâmetro das nanopartículas varia de 10 a 25 nm, que é menor do que aqueles encontrados para nanocompósitos magnéticos preparadas pelo método de co-precipitação convencional [4, 23]. Para efeitos de comparação, os valores calculados por TEM foram semelhantes com estimado pela equação de Scherrer (2).

Figura 11: Imagens da MET da amostra ChM 0,05: (a) 100 nm, (b) 50 nm, (c) de 20 nm e (d) histograma correspondente ao diâmetro das partículas.



Fonte: Próprio autor

É importante salientar que outros autores, usando síntese in situ, reportaram valores de diâmetro ainda menores do que os obtidos neste método [14, 26], contudo, muitos dos métodos já mencionados em trabalhos científicos requerem o uso de reagentes específicos e de um tempo de síntese relativamente grande. Assim, é importante notar que o método proposto neste trabalho consegue preparar nanocompósitos magnéticos com estreita distribuição de tamanho

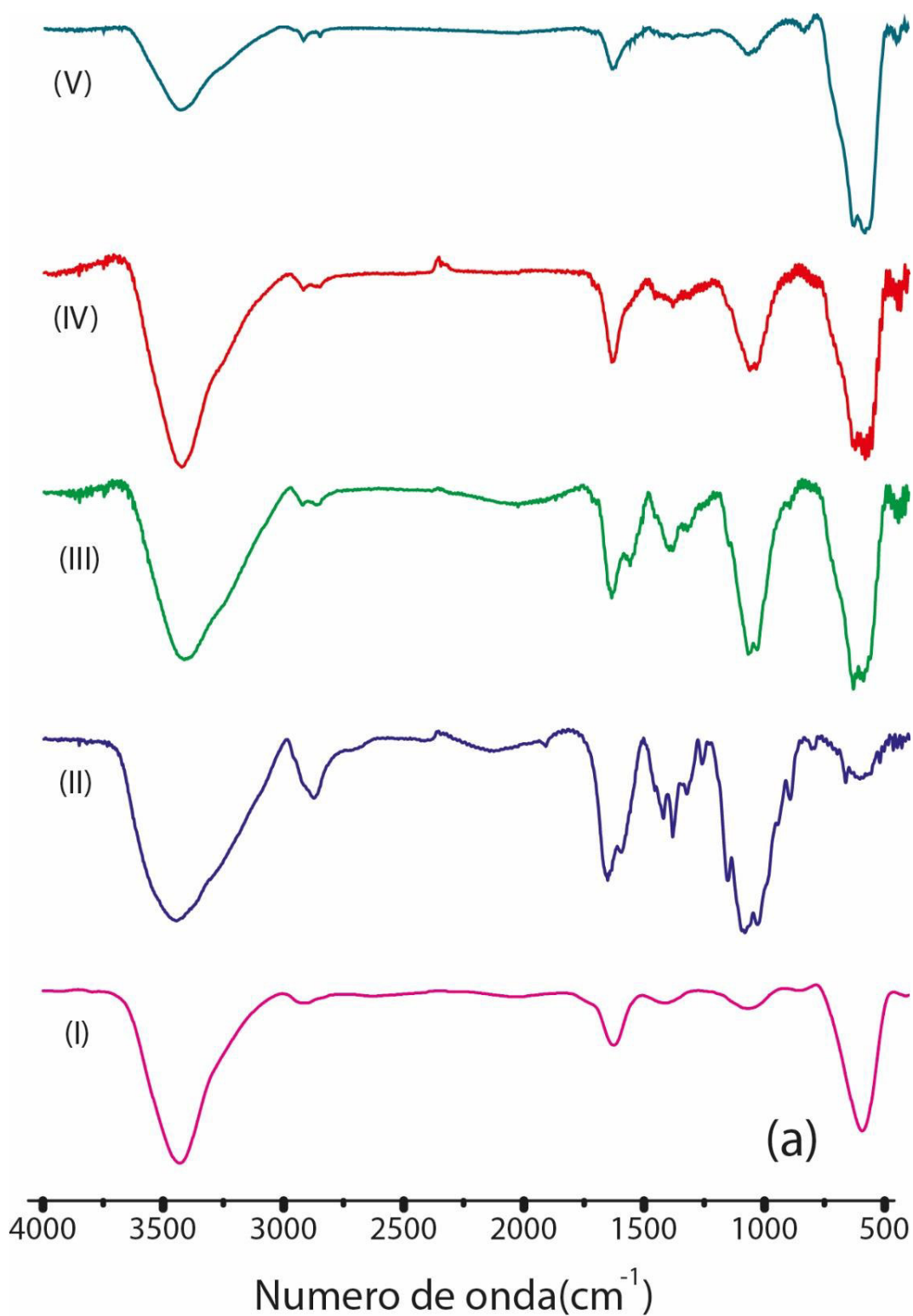
em poucos minutos. Contudo, é necessário confirmar a presença de quitosana nos nanocompósitos, uma vez que, pela MET não foi possível observar a camada polimérica.

5.2.3. FTIR

O FTIR foi utilizado para detectar a presença da quitosana e da magnetita, além de comprovar se a reação com o glutaraldeído foi satisfatória. A Figura 12 mostra os espectros obtidos para as amostras (a) Fe_3O_4 , (b) quitosana, (c) ChM 0,1, (d) ChM 0,5 e (e) ChM 0,1. Para as amostras Fe_3O_4 e os nanocompósitos foi observada uma banda em 580 cm^{-1} . Tal banda pode ser associada com a deformação angular da ligação Fe – O dos sítios octaédricos e tetraédricos, esta banda sugere a presença de Fe_3O_4 nos nanocompósitos em concordância com os dados de DRX (Donadel *et al.*, 2008). A absorção relativa ao estiramento da ligação C – O de éter e álcool primário no espectro da quitosana foi observado em 1027 e 1085 cm^{-1} , respectivamente. Interessantemente, estas bandas foram deslocadas para 1031 e 1068 cm^{-1} nos espectros dos nanocompósitos.

A banda de absorção referente ao estiramento da ponte C – O – C foi observada em 1151 cm^{-1} no espectro da quitosana. Somente nos espectros dos nanocompósitos foram observadas absorções em 1629 (c), 1631 (d) e 1635 cm^{-1} (e) que podem ser associadas aos estiramentos da ligação C = N de imina (base de Schiff) formada a partir da reação com o glutaraldeído (Kim *et al.*, 2005). No espectro da quitosana, uma banda em 1658 cm^{-1} foi ainda observada. Esta, por sua vez, corresponde ao estiramento C = O de amida (Donadel *et al.*, 2008). A mesma banda não pode ser observada no espectro dos nanocompósitos devida a superposição da absorção referente à ligação C = N de imina. Adicionalmente, foi observada uma banda larga em 3452 cm^{-1} que foi associada ao estiramento do grupo OH quelado sobrepondo o estiramento da ligação N – H de amina (Torres *et al.*, 2005). Diferentemente dos outros, a amostras ChM 0,10 mostrou uma banda em 1563 cm^{-1} correspondente a deformação angular da ligação N – H do grupo amina. Esta mesma banda também é observada no espectro da quitosana, mas ela está deslocada para uma região de menor número de onda.

Figura 12: Espectro na região do infravermelho das amostras (I) Fe_3O_4 , (II) quitosana (III) ChM 0,1 , (IV) ChM 0,05 e (V) ChM 0,01.

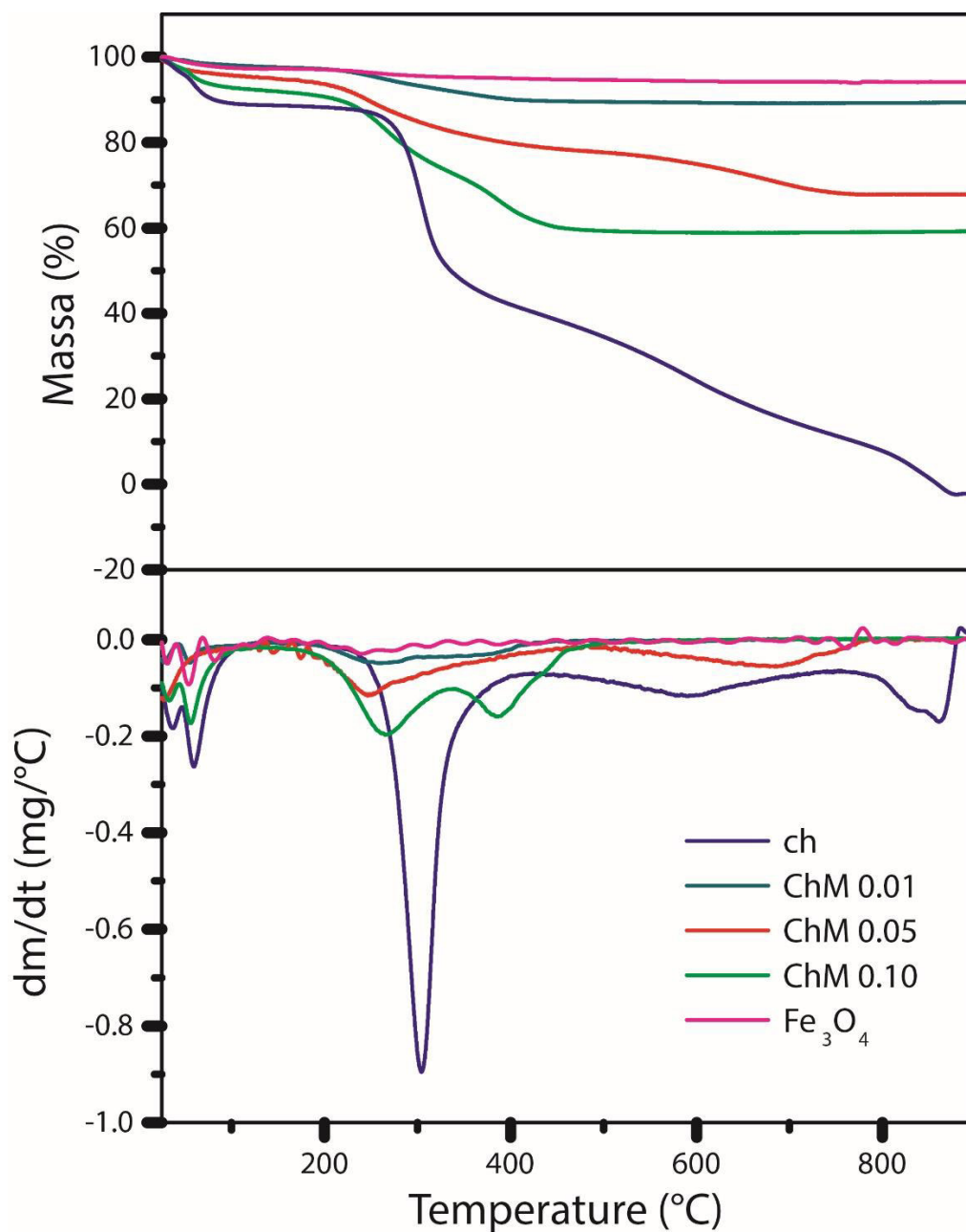


Fonte: Próprio autor

5.2.4. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

O TG foi usado para investigar a estabilidade térmica do nanocompósito e a quantidade relativa de quitosana recobrindo a magnetita. As curvas de TG e DTG da quitosana e dos nanocompósitos são mostradas na Figura 13.

Figura 13: Curva de (a) TG e (b) DTG das amostras de Ch (quitosana), ChM 0,01, ChM 0,05, ChM 0,10 Fe_3O_4 .



O termograma obtido para a quitosana mostrou quatro eventos térmicos. O primeiro ocorre em uma faixa de temperatura de 25 – 110 °C e pode ser atribuída a evolução de água adsorvida no polímero. O segundo evento térmico é onde se dá início a degradação polimérica, ele tem início em 200 °C e continua até 400 °C. A perda de massa total para esse evento foi de 47% e está conectada a reações de desidratação, desaminação, desacetilação, quebra das ligações glicosídicas, abertura do anel pirano, vaporização e eliminação de produtos de degradação (Ziegler-Borowska *et al.*, 2015). A taxa de perda máxima desse evento foi encontrada na temperatura de 304 °C. O terceiro e o quarto eventos térmicos ocorreram na faixa de temperatura de 410 – 860°C. A degradação evidenciada por esses dois eventos somaram uma perda mássica de 42,75% e podem ser associados com a transformação térmica do anel pirano em ácido fórmico, acético e ácido butírico, bem como uma série de ácidos graxos inferiores (Marroquin *et al.*, 2013). Ao fim do processo a porcentagem residual da quitosana foi igual a 0.4081%.

O termograma da magnetita apresentou dois eventos térmicos e podem ser associados à dessorção de água na amostra. A perda de massa total da amostra foi de 5.79%. A análise termogravimétrica dos nanocompósitos apresentou perfil semelhante àquele visto para quitosana. O primeiro evento térmico de todos os nanocompósitos ocorre em uma faixa de temperatura de 25 – 120 °C e pode ser muito bem associado com a dessorção de água das amostras, é interessante notar que a perda de massa aumentou de acordo com o aumento de quitosana nos nanocompósitos. O segundo evento térmico ocorre em uma faixa de temperatura de 170 – 440°C para todos os nanocompósitos. A temperatura da taxa de perda máxima encontrada foi de 253, 244 e 264°C para as amostras ChM 0,01, ChM 0,05 e ChM 0,10, respectivamente.

Em comparação com a quitosana pura, todos os nanocompósitos apresentaram uma temperatura da taxa de perda máxima menor. Esse fato pode ser relacionado com a perda cooperativa da ligação de hidrogênio ao longo do esqueleto de quitosana ocasionado pelas alterações nos sítios doadores e receptores da ligação de hidrogênio. Isto ocorre devido ao efeito da ligação de reticulação com o glutaraldeído (Poon *et al.*, 2014). Contudo, na metodologia proposta manteve-se constante a razão estequiométrica entre monômeros de quitosana e glutaraldeído, assim esperava-se um mesmo deslocamento para todos os nanocompósitos. As diferentes temperaturas podem ser relacionadas à extensão da reação de reticulação e ao efeito da magnetita sobre o processo de degradação da quitosana. A estabilidade dos nanocompósitos é fortemente influenciada pela extensão da reação de reticulação com o glutaraldeído. Através da técnica de infravermelho observou-se que apenas a amostra ChM 0,10 apresentou absorção

em 1563 cm^{-1} que é uma absorção característica da deformação angular da ligação N – H de grupos aminas. Dessa forma, este resultado do infravermelho, juntamente com o da análise termogravimétrica, sugere que a reação de reticulação nessa amostra não se deu por completa, uma vez que a temperatura da taxa de perda máxima dessa amostra é a maior dentre os nanocompósitos sintetizados.

A influência da magnetita na degradação da quitosana pode ser observada nas amostras ChM 0,01 e ChM 0,05, a temperatura da taxa de perda máxima de massa do segundo evento para essas amostras variou de acordo com a quantidade de magnetita no compósito. Assim, com o aumento da quantidade de magnetita, observa-se um aumento na temperatura de degradação máxima. Para as amostras ChM 0,05 e ChM 0,10 foi observado um terceiro evento térmico, contudo esses eventos mostraram uma temperatura de degradação máxima diferentes. Para a amostra ChM 0,05 esse evento térmico ocorreu em uma faixa de temperatura de $480 - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto que, para a amostra ChM 0,10 esse terceiro evento ocorre em uma faixa de temperatura $345 - 725\text{ }^{\circ}\text{C}$. Contudo, a DTG dessas amostras evidenciou que a temperatura da máxima taxa de perda dessas amostras são bem diferentes. Para a amostra ChM 0,10 a temperatura da perda máxima foi de 385°C , enquanto que para a amostra ChM 0,05 foi de 683°C . Assim, na amostra ChM 0,10 esse evento pode estar sendo catalisado pela estrutura da magnetita, uma vez que essa amostra não foi totalmente reticulada e, na literatura é relatado que a estrutura Fe_3O_4 tem propriedades catalíticas em relação a degradação térmica da quitosana (Sivudu e Rhee, 2009). Na tabela 3, foram sumarizadas as perdas de massa e a quantidade relativa de magnetita em cada nanocompósito.

Tabela 5: Perda de massa característica de cada etapa de degradação térmica das amostras e a quantidade relativa de quitosana nos nanocompósitos a partir das curvas de DTG.

	Perca de Massa (%)			Quantidade relativa de Fe_3O_4 (mg g^{-1})
	<i>1ª estágio</i>	<i>2ª estágio</i>	<i>3ª estágio</i>	
Quitosana	11,56	47,86	42,75	--
ChM 0,01	2,44	8,30	--	893,05
ChM 0,05	4,78	17,15	10,15	676,90
ChM 0,1	8,04	19,21	13,82	588,30
Fe_3O_4	2,75	3,04	--	--

5.2.5. MEDIDAS MAGNÉTICAS

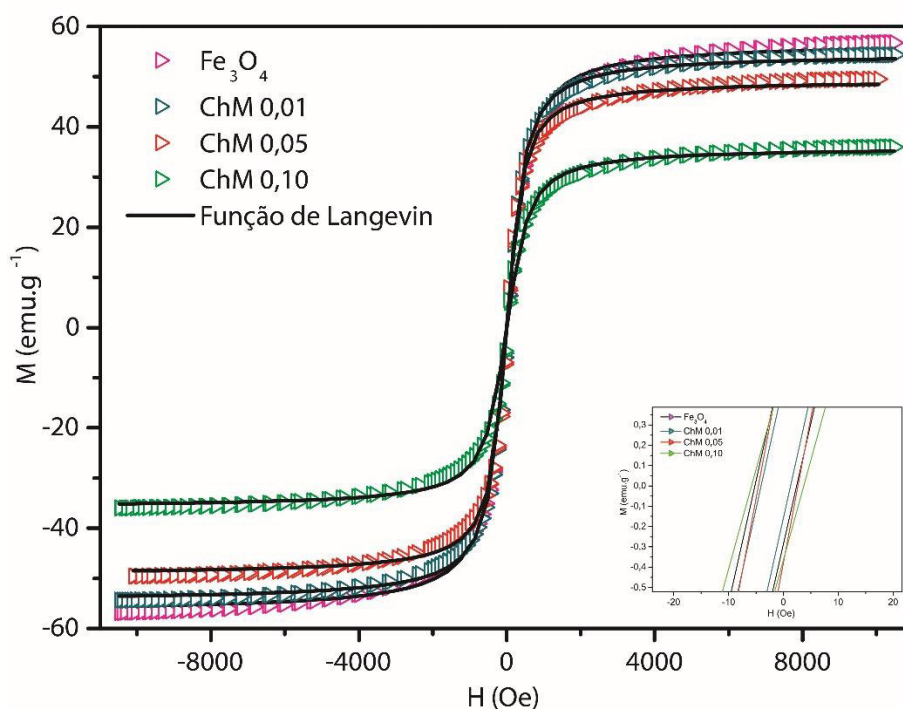
As propriedades magnéticas dos nanocompósitos sintetizados foram investigadas em função do campo magnético e da temperatura. Os resultados das curvas de magnetização medidas a 300K são mostrados na Figura 16. A ausência de histerese foi observada para todas as amostras, uma vez que, os valores de coercividade e magnetização remanescente foram bem próximos de zero. Assim, pode-se dizer que esses nanocompósitos apresentam uma característica superparamagnética (Freire *et al.*, 2013). A magnetização de saturação (M_s) para as amostras Fe_3O_4 , ChM 0,01, ChM 0,05 e ChM 0,10 foram encontradas como sendo 56,78, 54,35, 49,48 e 36,0 emu.g^{-1} , respectivamente. O decréscimo dos valores de M_s das amostras pode ser explicada pelo decréscimo da quantidade de momento magnético por unidade de peso devido a contribuição diamagnética do revestimento de quitosana (Kalkan *et al.*, 2012b). Shete P. B. *et al.* (Shete *et al.*, 2014) prepararam nanocompósitos de quitosana e magnetita pela imobilização de magnetita na matriz de quitosana e obteve valores de M_s similar aos obtidos nesse trabalho.

As curvas de magnetização (Figura 14) a temperatura de 300K para as amostras podem ser bem descritas através da função de Langevin:

$$\frac{M}{M_0} = \frac{\coth\left(\frac{\mu H}{K_B T}\right) - \frac{K_B T}{\mu H}}{\mu H} \quad (22)$$

em que μ é o momento magnético, H o campo magnético externo, T a temperatura e K_B a constante de Boltzmann. O parâmetro $a = \mu/K_B$ que é associado com o diâmetro da partícula através da relação $a = 4\pi(d/2)^3 M_0 / 3K_B$, onde d é o diâmetro da partícula. Dessa forma, ajustando as curvas a função de Langevin, foi encontrado um diâmetro médio de 11,6, 12,4, 13,2 e 13,5 nm para Fe_3O_4 , ChM 0,01, ChM 0,05 e ChM 0,10, respectivamente. Estes resultados são semelhantes aos obtidos pela MET e DRX, exceto para a amostra ChM 0,10, que pelo DRX apresentou um menor tamanho de cristalito.

Figura 14: Curva de Magnetização ajustadas através da função de Langevin.



Fonte: Próprio autor

Os resultados mostrados pela Figura 14 são influenciados pela quantidade de quitosana presente na amostra, pois as curvas de magnetização foram normalizadas pela massa total do compósito. Cordente *et. al.* (Cordente *et al.*, 2001) ao estudar nanocompósitos de níquel, determinaram a real magnetização de saturação de suas amostras fazendo a normalização da curva de magnetização pela massa de Ni presente em cada amostra. De forma similar, a curva de magnetização dos nanocompósitos de magnetita e quitosana foram normalizadas apenas pela massa de magnetita presente nas amostras.

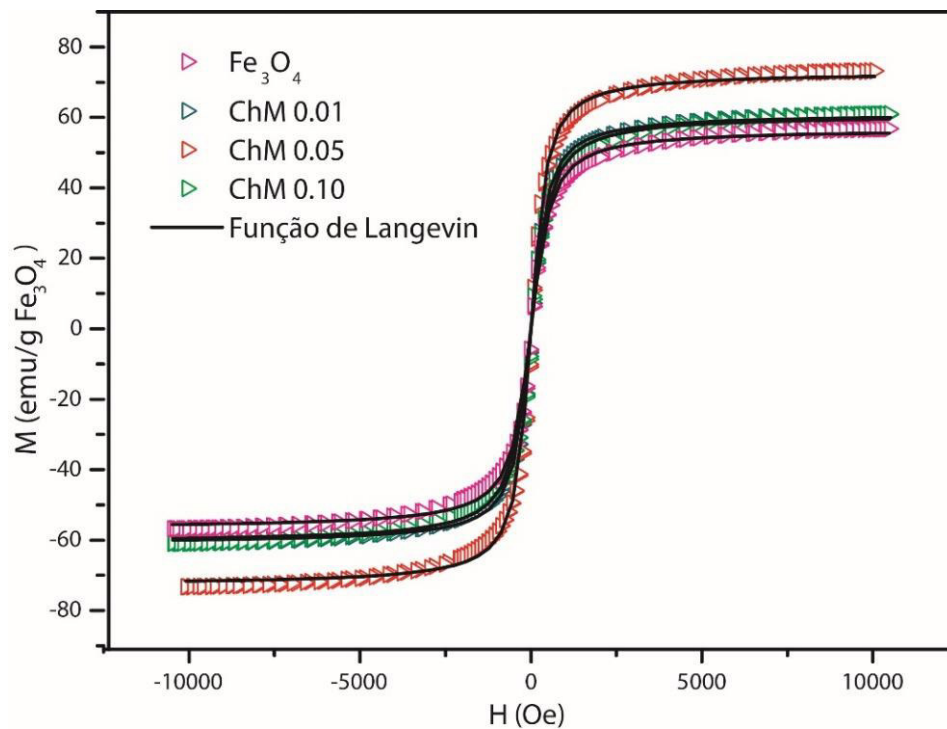
A Figura 15 mostra as curvas de magnetização normalizadas pela massa de Fe_3O_4 presente em cada amostra. Essas curvas também foram ajustadas a função de Langevin e pode-se extrair que o tamanho de cristalito da magnetita presente nos nanocompósitos de ChM 0,01 GL, ChM 0,05 GL e ChM 0,10 GL é de 11,3, 11,6 e 11,9 nm, respectivamente. Após essa normalização, observa-se que os valores de M_s encontrados para os nanocompósitos ChM 0,01, ChM 0,05 e ChM 0,10 foram de 61,12, 72,96 e 60,84 emu/g de Fe_3O_4 . É importante notar que os valores de M_s para todos os nanocompósitos ficaram superiores ao da amostra Fe_3O_4 . Esse resultado está de acordo com o que foi estudado por Dreyssé e Štěpán Pick (Pick e Dreyssé, 2000). Eles observaram que a coordenação de ligantes aminos na superfície de nanopartículas

magnéticas podem não reduzir suas propriedades magnéticas. Contudo, os valores de M_s dos nanocompósitos ainda permaneceram abaixo do valor de M_s do bulk (92 emu/g). A literatura reportado a existência de uma camada magneticamente morta (CMM) para várias nanopartículas magnéticas que é responsável pelo decréscimo da M_s [44]. A diferença das M_s entre as amostras e a discrepância com o valor encontrado para o bulk indicam que a quitosana interfere na espessura da CMM formada na magnetita. A CMM pode ser estimada utilizando a equação 23 (He *et al.*, 2013)

$$M_{s(P)} = M_{s(B)} \left(1 - \frac{6t}{d} \right) \quad (23)$$

em que $M_{s(P)}$ e $M_{s(B)}$ são as M_s para a amostra e para o bulk, respectivamente, d é o diâmetro médio de partícula e t é a espessura da CMM. Para as amostras ChM 0,01 GL, ChM 0,05 GL e ChM 0,10 GL e Fe_3O_4 foi encontrado que a espessura da CMM é de 0,66, 0,39, 0,63 e 0,74 nm, respectivamente.

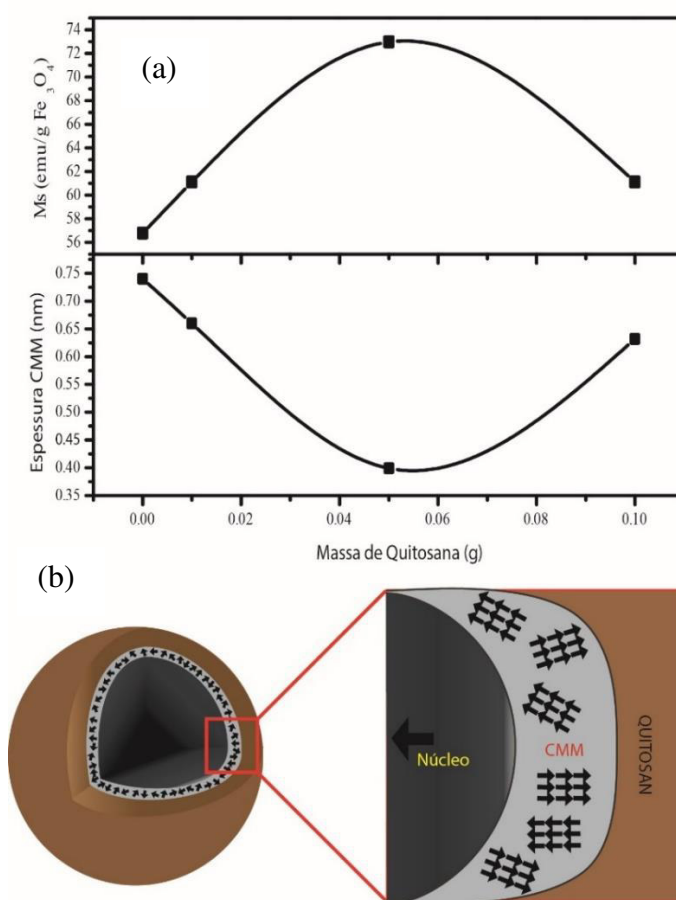
Figura 15: Curvas de magnetização das amostras normalizadas apenas pela massa de magnetita.



Fonte: próprio autor

A Figura 16(a) mostra a dependência da magnetização de saturação e da espessura da camada morta em função da quantidade de quitosana adicionada durante o processo de síntese. É possível observar que a quitosana influencia diretamente na espessura da CMM, uma vez que, a CMM da magnetita presente nos nanocompósitos ficaram menos espessas do que a CMM da magnetita pura. Além disso, observa-se que o decréscimo na espessura da CMM não é constante com o aumento da quantidade de quitosana presente no meio reacional, mas está de acordo com o resultado encontrado pela DRX, uma vez que foi evidenciado que a magnetita nos nanocompósitos sofreu uma contração na sua célula cristalina. É reportado que a CMM é resultante dos efeitos de superfície que causam uma desordem nos momentos magnéticos (He *et al.*, 2013). Assim com base nos resultados apresentados pode-se construir a Figura 16(b), a qual ilustra a desordem que ocorre nos momentos magnéticos na superfície da magnetita.

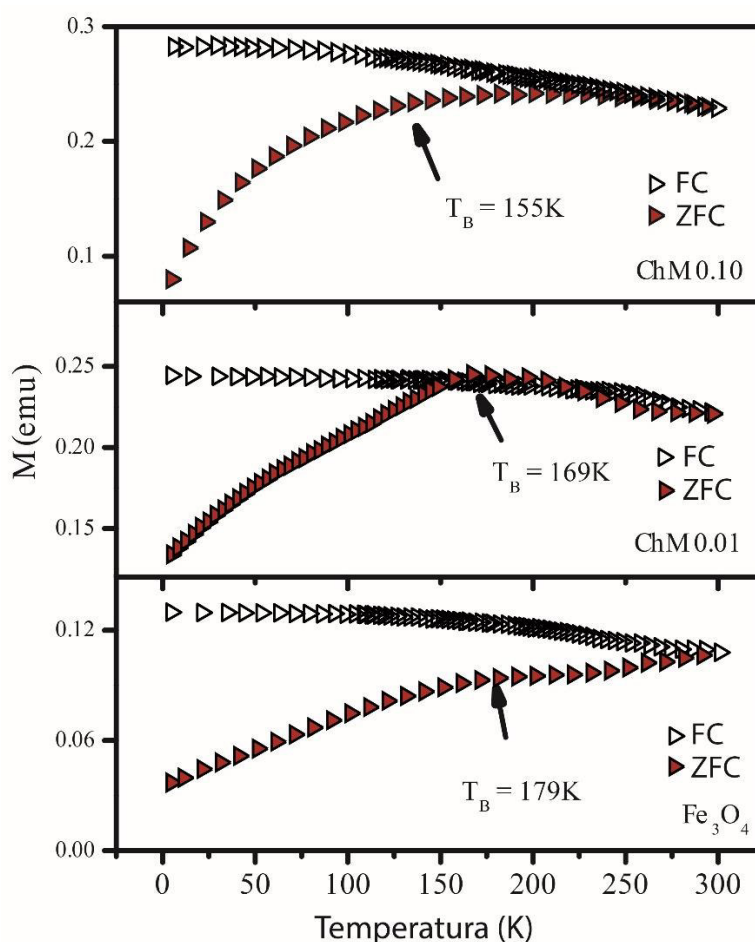
Figura 16: (a) Mostra a dependência da magnetização de saturação com a espessura da camada morta. (b) ilustração da desorganização dos spins que ocorre na superfície do da magnetita recoberta com quitosana.



Fonte: próprio autor

A Figura 17 mostra as curvas de zero field-cooled (ZFC) / field-cooled (FC) medidas a um campo de 50 Oe para as amostras Fe_3O_4 , ChM 0,01 e ChM 0,1. A partir dessa análise é possível verificar qual a temperatura em que os momentos magnéticos estarão bloqueados. Esta temperatura é chamada temperatura de bloqueio. A 300 K foi observada uma superposição das curvas de ZFC e FC o que caracteriza um sistema com comportamento superparamagnético a temperatura ambiente. A partir dessas curvas foi possível verificar que a amostra Fe_3O_4 mostra uma temperatura de bloqueio em 179 K. Comparando as curvas para as amostras ChM 0,01 e ChM 0,1 foi possível observar que a amostra com maior quantidade de quitosana mostrou uma menor temperatura de bloqueio, 169 K e 155 K, respectivamente. Além disso, em comparação com a amostra Fe_3O_4 , as amostras contendo quitosana mostraram menores temperaturas de bloqueio. Este comportamento é associado com o decréscimo nas interações dipolares entre as nanopartículas próximas ocasionado pelo revestimento de quitosana (Meiorin *et al.*, 2014).

Figura 17: Curvas de ZFC-FC das amostras ChM 0,10, ChM 0,01 e Fe_3O_4 .



Levando-se em consideração as propriedades magnéticas do material, em especial a Ms, observou-se que a amostra com o melhor resultado foi a ChM 0,05. Assim, tomando esse parâmetro como referência e considerando que suas propriedades magnéticas podem ser representativas para outras amostras na mesma razão magnetita/quitosana, foi sintetizada mais duas amostras contendo a mesma razão magnetita/quitosana. A primeira amostra sintetizada não sofreu nenhuma modificação, por isso foi chamada de ChM 0,05 N-RET, enquanto que a segunda amostra foi modificada com epícloridrina e recebeu o nome de ChM 0,05 ECH. Essas amostras foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho, análise termogravimétrica e difração de raios-X. Essas caracterizações encontram-se no apêndice A. A amostra reticulada com glutaraldeído que teve suas caracterizações discutidas anteriormente e foi nomeada de ChM 0,05 GL.

5.3. Adsorção

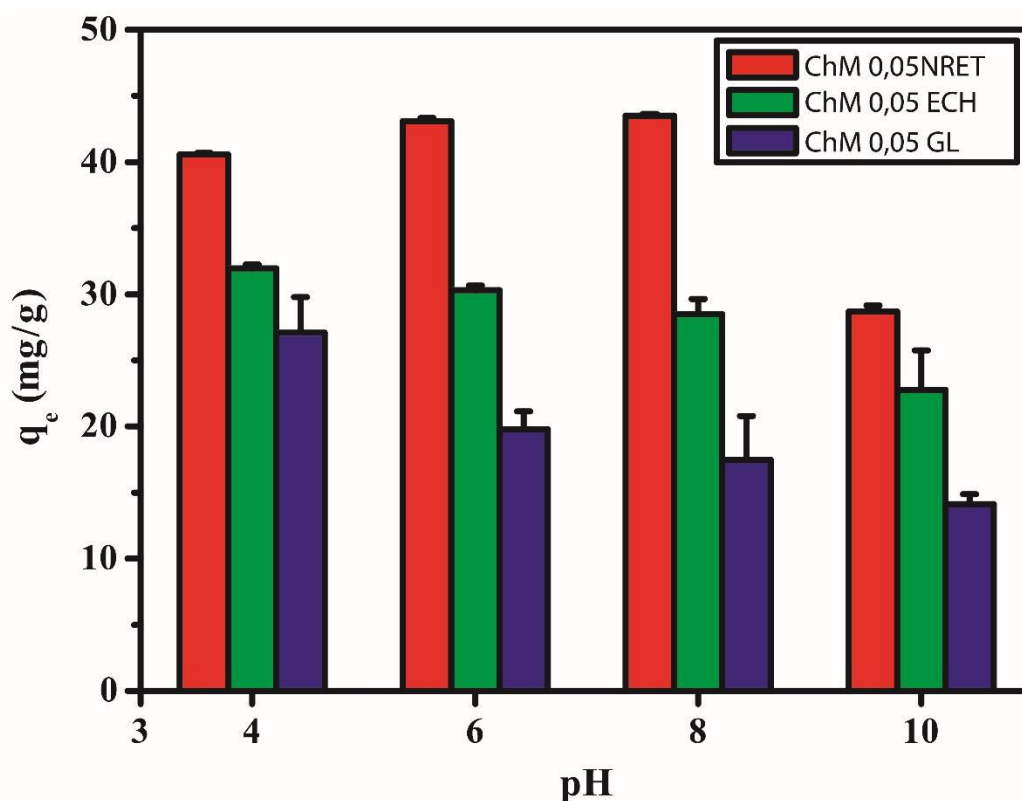
Adsorção é um método bastante efetivo para remoção de diversos corantes provenientes de efluentes industriais. Atualmente, tem-se dado bastante destaque a materiais não-tóxicos e com características magnéticas, pois estes podem ser facilmente retirados do meio reacional (Kadam e Lee, 2015). Nesse contexto, compósito a base de magnetita e quitosana podem ser aplicados a processos de adsorção de corantes. Entretanto, antes da aplicação desses compostos em escala industrial é importante conhecer o comportamento da capacidade de adsorção com a variação de parâmetros experimentais tais como pH, tempo de contato e concentração inicial do corante (Bulut e Aydın, 2006). Assim, foi estudado a variação da capacidade de adsorção dos nanocompósitos sintetizados através da variação do pH inicial da solução, tempo de contato e da concentração inicial do corante.

5.3.1. Efeito do pH

O efeito do pH inicial da solução de corante é um parâmetro importante para ser estudado, uma vez que ele interfere na dissociação dos grupos funcionais de moléculas e nos sítios ativos do adsorvente (Huang *et al.*). Além disso, esse parâmetro influencia significativamente nas propriedades de superfície e no grau de protonação do adsorvente, alterando assim, o grau de ionização do material presente em solução, carga superficial e a dissociação de grupos funcionais (Cao *et al.*, 2014).

A estrutura química do RP5 (Fig. 5) revela que o corante tem um forte caráter aniônico, uma vez que possui 4 grupos sulfônicos por molécula. Entretanto, esse caráter aniônico está relacionado ao valor do pH, uma vez que este irá controlar o grau de ionização dos grupos sulfônicos (Gibbs *et al.*, 2004). Além disso, a extensão da protonação do grupo amina da quitosana também será controlada pela variação do pH (Cao *et al.*, 2014). Assim, a Figura 18 mostra o efeito do pH na capacidade de adsorção dos nanocompósitos em relação ao corante reativo preto 5. A partir do gráfico é possível observar que os compostos ChM 0,05 ECH e ChM 0,05 GL tiveram sua quantidade adsorvida máxima ($q_{\max}$) em pH igual a 4, enquanto que para a amostra ChM 0,05 N-RET o $q_{\max}$ foi obtida em pH 8. Assim, a tendência de adsorção observada para as amostras sugere que as modificações realizadas na molécula de quitosana muda sua forma de interação com a molécula do reativo preto 5, uma vez que era esperado que a amostra ChM 0,05 N-RET tivesse sua maior quantidade adsorvida em pH 4 (Gibbs *et al.*, 2004).

Figura 18: Efeito do pH na adsorção do RP5.

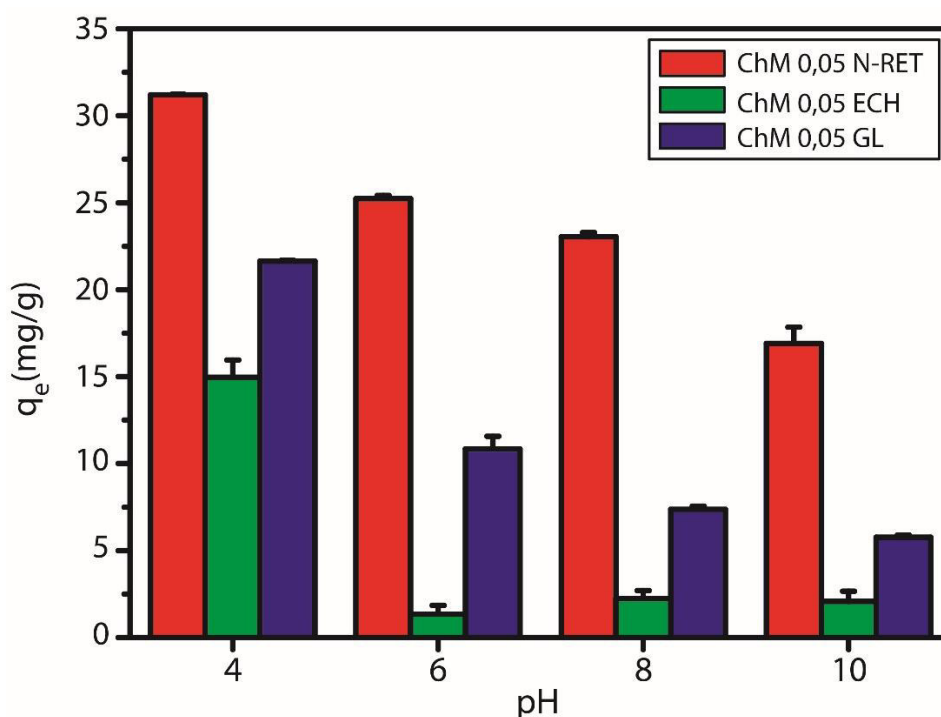


Fonte: próprio autor

A influência do pH sobre a quantidade adsorvida das amostras para o corante alaranjado de metila (AM) é mostrada na Figura 19. Para as amostras ChM 0,05 N-RET e ChM 0,05 GL

é observado um aumento na quantidade adsorvida quando o pH decresce de 10 para 4. Entretanto, um comportamento diferente foi observado para amostra ChM 0,05 ECH, pois ela apresenta uma quantidade adsorvida quase constante quando o pH diminui de 10 para 6. Todas as amostras apresentaram sua $q_{\max}$ em pH 4. Com o decréscimo do pH tem-se um aumento na concentração íon hidrônio (H_3O^+) e conseqüentemente um aumento no grau de ionização dos grupos aminas presente nas amostras. Entretanto, o compósito ChM 0,05 ECH teve uma menor capacidade de adsorção do que ChM 0,05 GL, sugerindo que a adsorção não deve ocorrer apenas pela interação entre os grupos amina da quitosana.

Figura 19: O efeito do pH na adsorção do AM.



Fonte: próprio autor

A partir do estudo do pH para todas as amostras em relação aos dois corantes, observa-se que o pH ideal para a adsorção foi igual a 4, exceto para a amostra não reticulada aplicada ao corante RP5. Assim, todos os próximos estudos foram realizados escolhendo-se o pH 4 como sendo o ideal para o processo de adsorção.

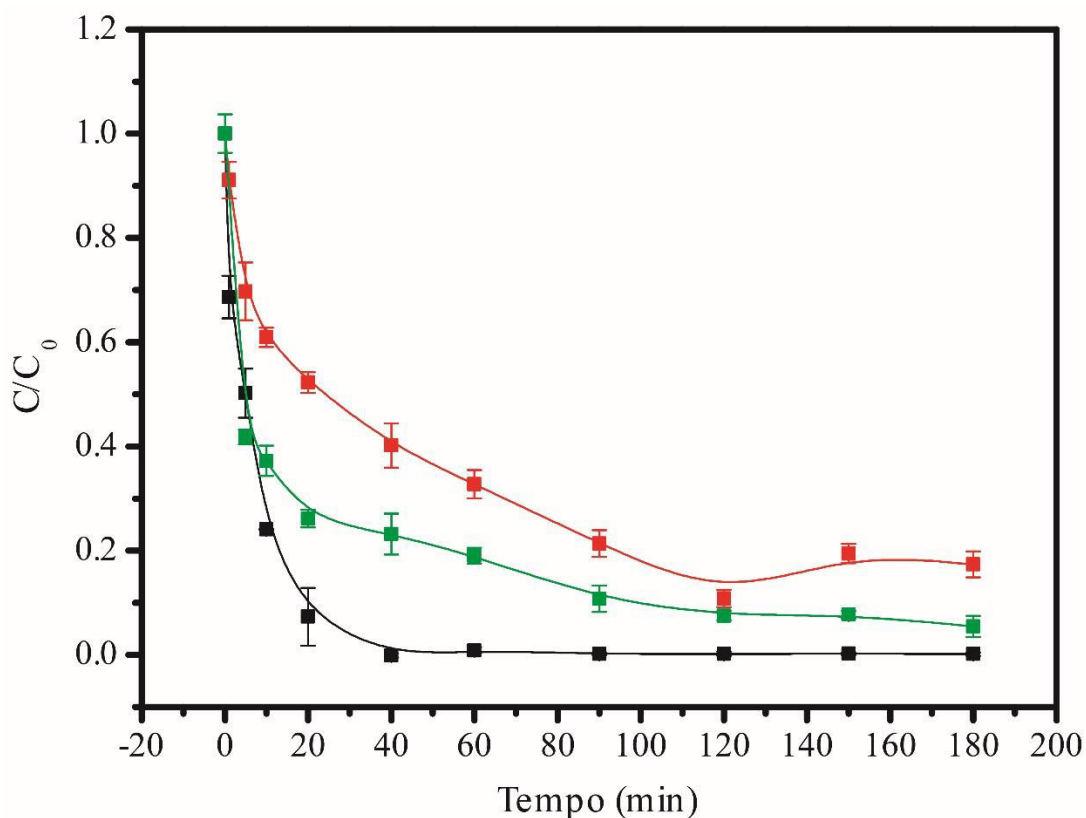
5.3.2. Cinética de Adsorção

O estudo da cinética de adsorção é importante para determinar condições ótimas de operação. Além disso, esse estudo também dá indícios do mecanismo de adsorção que governa

o processo (Do Nascimento *et al.*, 2014). Os perfis das curvas de cinéticas geralmente podem ser separados em duas fases: (I) - a fase inicial, antes de o sistema alcançar o equilíbrio. Nessa fase o adsorbato é adsorvido de forma mais rápida devido ao forte gradiente de concentração existente entre a solução e a superfície do material. (II) – Essa é a fase em que o sistema alcança o equilíbrio e não é observada mais nenhuma variação na concentração do adsorbato na solução. Esse equilíbrio pode ser explicado pelo decréscimo no gradiente de concentração e a resistência à difusão intrapartícula. Apesar de se conseguir separar o perfil cinético nessas duas fases, ainda se torna necessário conhecer qual o real mecanismo de adsorção que controla o processo.

A Figura 20 mostra o estudo do tempo de contato dos nanocompósitos com o corante RP5. A partir dessa figura observa-se que a amostra ChM 0,05 N-RET alcança a condição de equilíbrio aos 40 min, enquanto que as amostras modificadas alcançam o equilíbrio a partir de 120 min. Além disso, aos 40 min a amostra não modificada tem removido 99,9% do corante, enquanto que na condição de equilíbrio, as amostras ChM 0,05 ECH e ChM 0,05 GL tem removido 92,5 % e 89,3% do corante, respectivamente.

Figura 20: Estudo do tempo de contato na adsorção das amostras (■) ChM 0,05 N-RET, (■) ChM 0,05 GL e (■) ChM 0,05 ECH com o RP5.



Fonte: próprio autor

A fim de entender qual o mecanismo que está envolvido no processo de adsorção com o RP5, os dados experimentais foram analisados utilizando-se os modelos de pseudoprimeira ordem (PPO) e o de pseudossegunda ordem (PSO). Os parâmetros cinéticos analisados estão dispostos na Tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros cinéticos para o RP5

Corante	Reativo preto 5					
	<i>Pseudoprimeira ordem</i>			<i>Pseudossegunda ordem</i>		
<i>Modelos</i>	R	q _e	k ₁	R	q _e	k ₂
ChM 0,05 N-RET	0,9770	33,420	0,14675	0,9998	33,200	0,0118
ChM 0,05 ECH	0,9532	12,062	0,00673	0,9985	28,744	0,0087
ChM 0,05 GL	0,9714	23,816	0,04779	0,9994	18,175	-0,0549

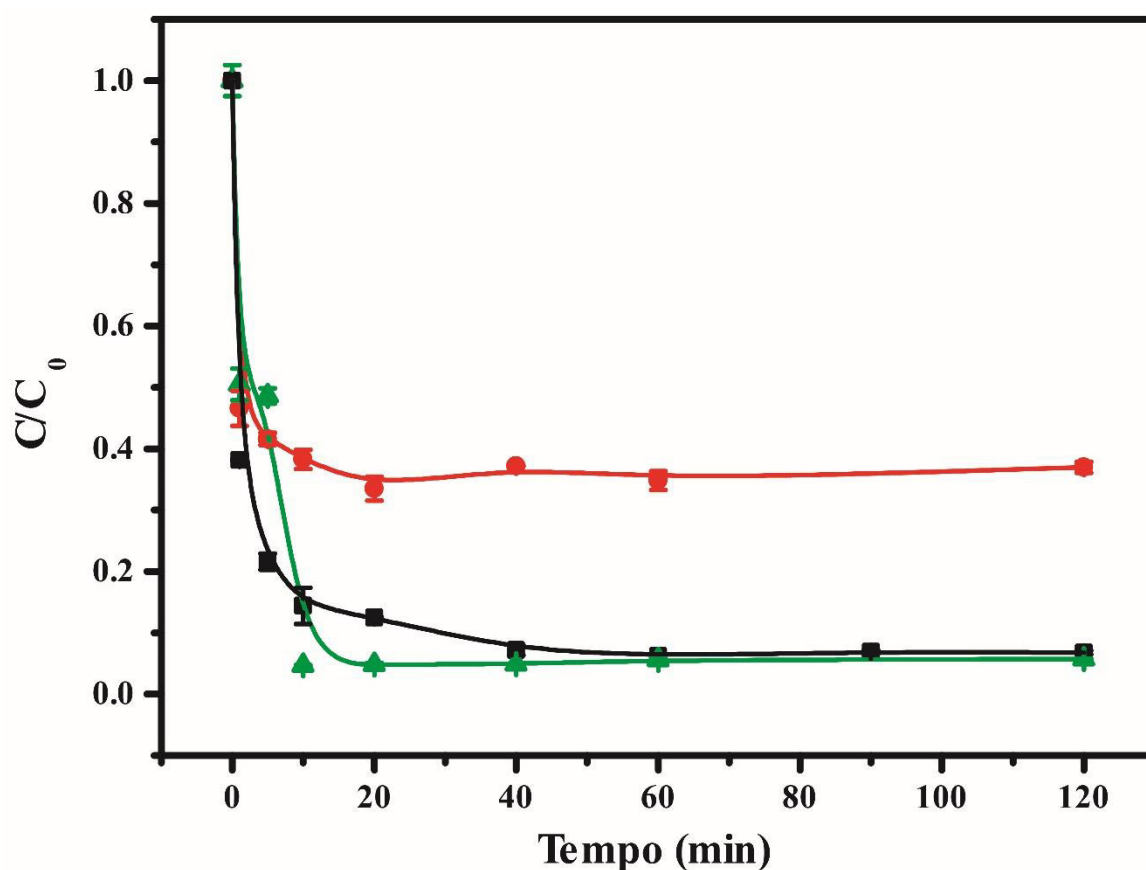
Fonte: próprio autor

O ajuste dos modelos cinéticos aplicados foi acompanhado a partir do coeficiente de correlação, R, associado ao ajuste linear dos modelos. Comparando-se os modelos de PPO e PSO, observa-se que o modelo de PSO é o mais adequado para descrever os resultados experimentais. O modelo de PSO reflete que a etapa determinante da velocidade deve ser associado à adsorção química e pode envolver uma troca de íons (Elwakeel *et al.*, 2016). Cao. C. *et. al.* (Cao *et al.*, 2014) também encontraram que o processo de adsorção de corante azo reativo com nanopartículas de Fe₃O₄/quitosana seguem o modelo cinético de PSO, sugerindo uma adsorção química. Entretanto, este modelo faz uso de uma abordagem que não leva em consideração as contribuições do mecanismo de difusão no controle da cinética. Portanto, os parâmetros cinéticos podem ser considerados como coeficientes de velocidade aparente (Elwakeel *et al.*, 2016). Assim, torna-se necessário a verificação do ajuste ao modelo de difusão intrapartícula, pois este promove uma melhor abordagem para definir o mecanismo de adsorção.

O estudo cinético também foi realizado utilizando-se como adsorbato o alaranjado de metila que possui uma molécula menor do que o reativo preto 5. Os resultados do estudo cinético do alaranjado de metila podem ser observados na Figura 21. A partir desse gráfico observa-se que aos 10 min as amostras ChM 0,05 ECH e ChM 0,05 N-RET conseguem remover quase que a totalidade do corante, denotando uma rápida cinética de adsorção. Na literatura é relatada que esta primeira etapa da adsorção é governada pela resistência à difusão no filme e que a ligação é limitada a ocupação dos sítios de adsorção externos (Elwakeel *et al.*, 2016).

A partir do gráfico ainda se observa que as amostras modificadas alcançam a condição de equilíbrio em apenas 20 min, enquanto que a amostra não modificada leva 60 min para entrar na condição de equilíbrio. Jiang R. e colaboradores sintetizaram um compósito de γ - Fe_2O_3 /quitosana e verificaram que o tempo de equilíbrio de sua adsorção frente ao AM é alcançado após 4h. Assim, observa-se que em comparação a literatura, os nanocompósitos sintetizados alcançam o equilíbrio de adsorção de forma rápida. A quantidade de corante removido no equilíbrio é praticamente a mesma para as amostras ChM 0,05 ECH e ChM 0,05 N-RET, 94,3% e 93,2%, respectivamente.

Figura 21: Estudo cinético das amostras (-■-) ChM 0,05 N-RET, (-■-) ChM 0,05 GL e (-▲-) ChM 0,05 ECH com o adsorbato AM.



Fonte: próprio autor

Os Modelos de PPO e PSO foram aplicados aos dados experimentais do tempo de contato do AM. A Tabela 7 mostra os resultados obtidos após a aplicação desses modelos cinéticos. A partir do coeficiente de correlação linear, R, observa-se que os dados experimentais são melhores ajustados ao modelo cinético de PSO. De acordo com esse resultado, espera-se

que o mecanismo de adsorção seja controlado por uma quimisorção. Entretanto, essa amostra tem uma etapa inicial de adsorção bastante rápida que deve ser influenciada pelo processo de difusão. Assim é necessário o ajuste dessa função a outros modelos cinéticos que levem em consideração as contribuições da difusão no mecanismo reacional.

Tabela 7: Parâmetros cinéticos para o AM

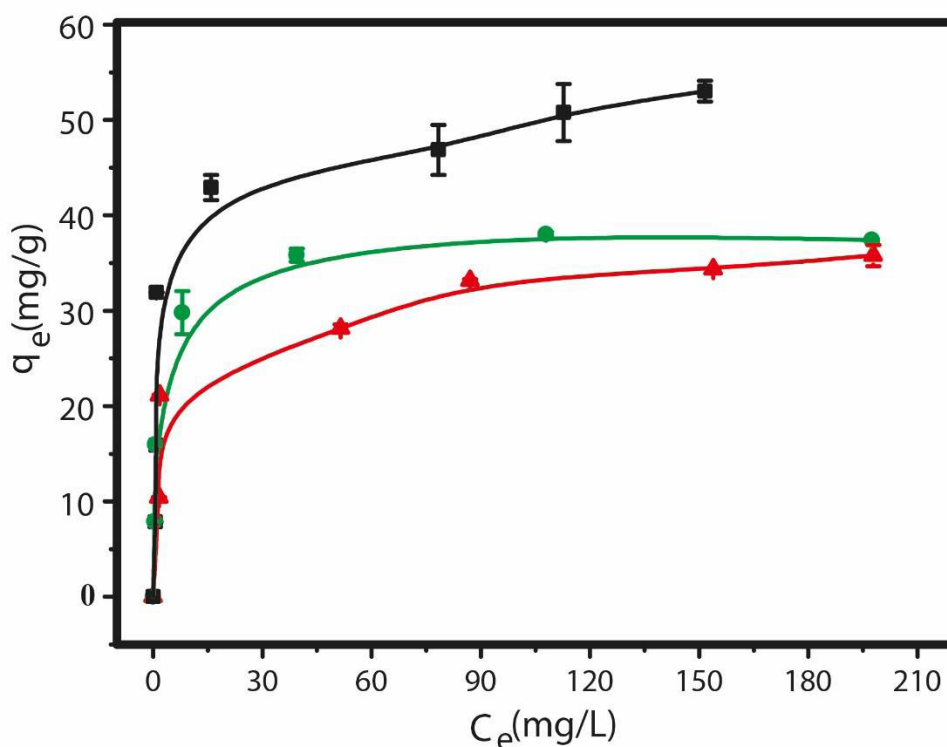
Corante	Alaranjado de metila					
Modelos	Pseudoprimeira ordem			Pseudossegunda ordem		
Parâmetros	R ²	qe	k1	R	qe	k2
ChM 0,05 N-RET	0,9828	8,682	0,1045	0,9999	27,762	0,03858
ChM 0,05 ECH	0,9798	158,075	0,8833	0,9990	26,055	0,02207
ChM 0,05 GL	-	-	-	0,9994	18,175	-0,0549

5.4. Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção representa a distribuição do adsorbato entre a fases sólida e líquida no equilíbrio. Além disso, as isotermas de adsorção descrevem como o adsorbato interage com o adsorvente. Dessa forma, a variação da concentração inicial do adsorbato, pode modificar a quantidade adsorvida na superfície do adsorvente. Entretanto é observado que o adsorvente só consegue adsorver uma determinada quantidade de adsorbato, pois ocorre a saturação de sua superfície. Assim, a investigação da capacidade de adsorção máxima de um material é um fator importante para sua aplicação, pois irá fornecer uma estimativa da quantidade de adsorvente que deve ser utilizado. As Figuras 22 e 23 mostram a influência da concentração inicial do RP5 e AM, repectivamente, na capacidade de adosrção máxima das amostras sintetizadas. A partir dessas figuras observa-se que a amostra sem modificação não alcançou seu platou de equilíbrio na faixa de concentração que foi estudada. Entretanto, todas as amostras modificadas alcançaram um platô de equilíbrio na variação de concentração estudada, exceto a amostra ChM 0,05 GL aplicada na adsorção do corante AM. A partir das Figuras 22 e 23 também é possível observar que as amostras modificadas obtiveram uma caacidade de adsorção menor do que a amostras não modificada. Kim T. *et al.* investigaram a adsorção do RP5 em esferas de quitosana modificada e mencionam que, em geral, a modificação da quitosana diminuiu a capacidade de adsorção do material devido ao decrescimo da acessibilidade aos sítios internos ou ao bloqueio dos sítios de adsorção (Kim *et al.*, 2012).

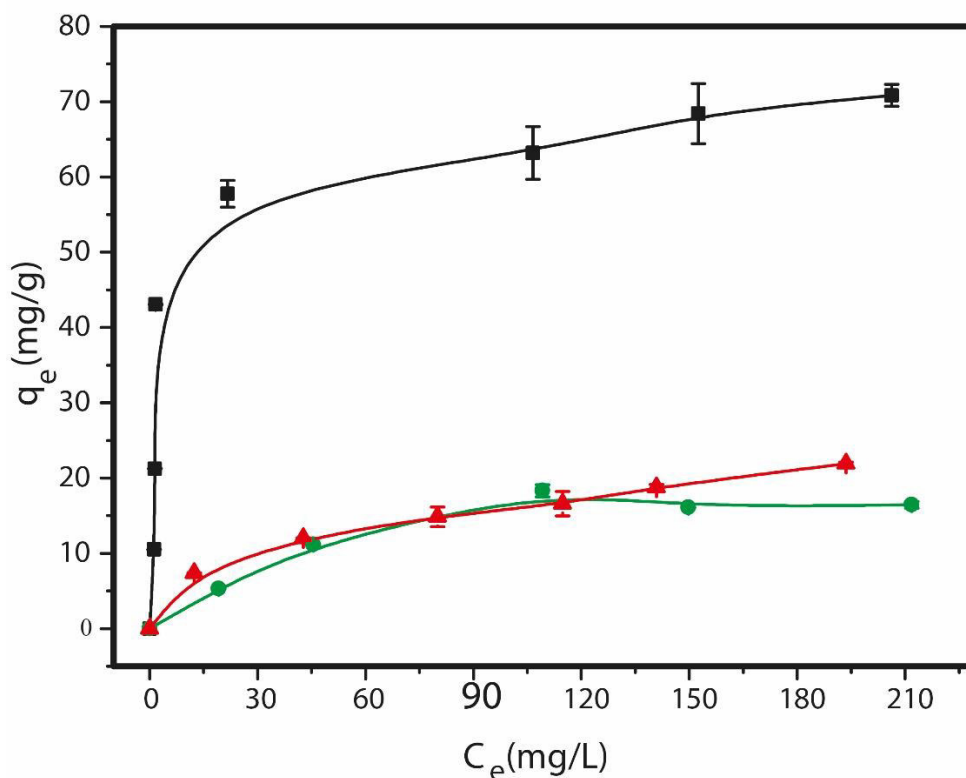
Comparando-se as quantidades adsorvidas no equilíbrio nas Figuras 22 e 23, tem-se que a amostra não reticulada consegue adsorver uma maior quantidade do corante AM. Isso sugere que o tamanho molecular do corante tem uma maior influência do que a quantidade de grupos sulfônicos. Wong Y.C. *et al.* (Wong *et al.*, 2003) em seu trabalho, relacionam a melhoria da adsorção a partir da diminuição do tamanho molecular com o aumento a concentração do corante na superfície da quitosana e com a maior penetração das moléculas do corante na estrutura interna de poros da quitosana. Para as amostras modificadas, não é observado o mesmo padrão da amostra não modificada, uma vez que a quantidade adsorvida no equilíbrio para ambos os casos é maior para o corante RP5. Isso sugere que para essas amostras, as atrações eletrostáticas devem governar os processos de adsorção, uma vez que o corante RP5 possui quatro grupos sulfônicos, enquanto que o corante AM possui apenas um. Zhou L. *et al.* (Zhou *et al.*, 2011) investigaram a adsorção de corantes com tamanhos moleculares semelhantes, mas diferentes quantidades de grupos sulfônicos. Eles observaram que o corante com maior quantidade de grupos sulfônicos foi o que mais se adsorveu na superfície do adsorvente e sugerem que o processo de adsorção seja controlado pelas interações eletrostáticas.

Figura 22: Influência da concentração inicial do RP5 no equilíbrio de adsorção ((-■-) ChM 0,05 N-RET, (-■-) ChM 0,05 GL e (-■-) ChM 0,05 ECH).



Fonte: próprio autor

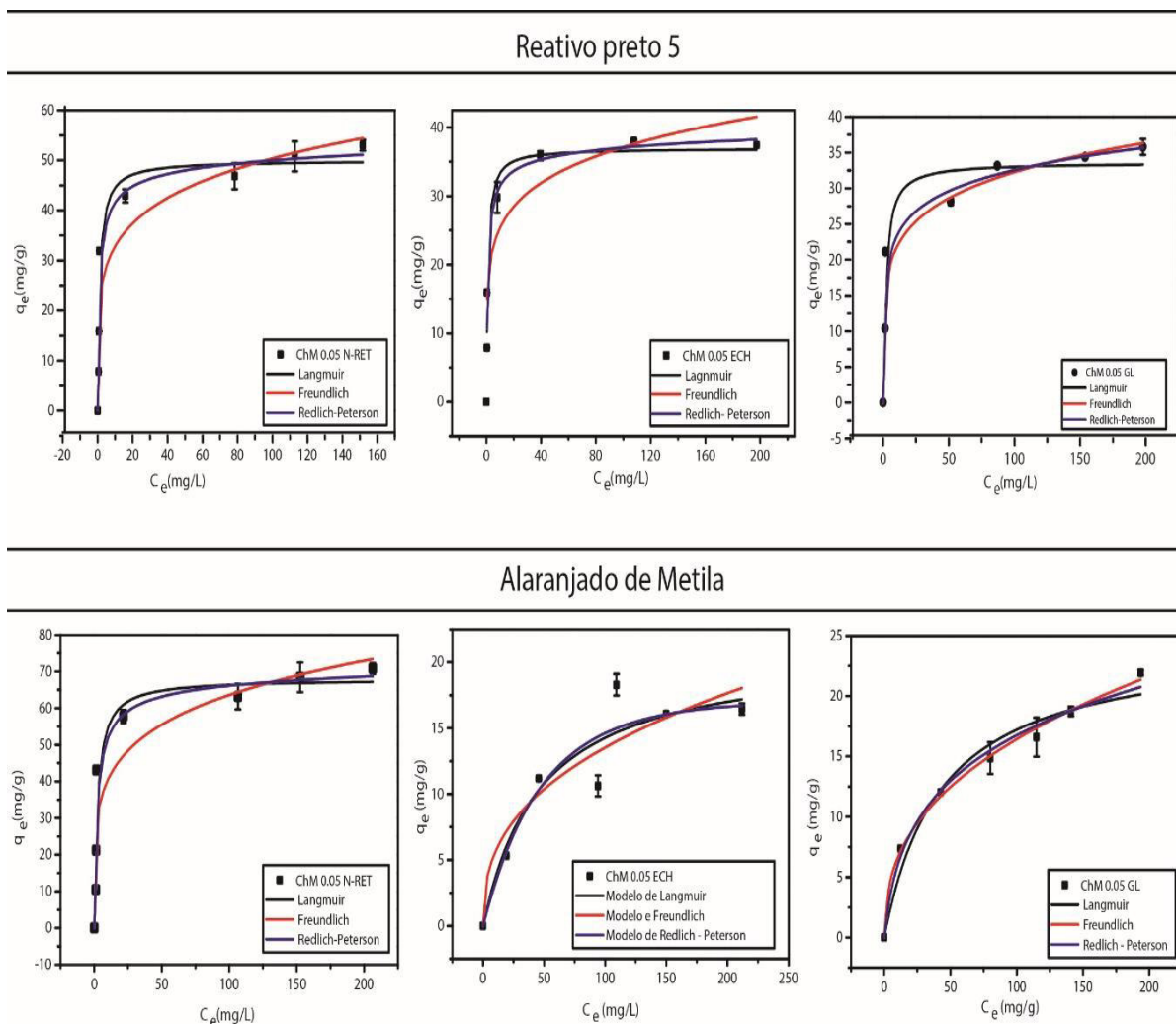
Figura 23: Influência da concentração inicial do AM no equilíbrio de adsorção (((-■-) ChM 0,05 N-RET, (-▲-) ChM 0,05 GL e (-●-) ChM 0,05 ECH).



Fonte: próprio autor

A correlação dos dados de equilíbrio com cada equação teórica ou empírica é essencial para um planejamento prático e operacional do sistema de adsorção. Assim, na comunidade científica são relatos diversos modelos matemáticos para descrever os processos de adsorção. Portanto, para tentar estabelecer as correlações mais apropriadas para as curvas de equilíbrio e melhor explicar os resultados obtidos, foram aplicados os modelos matemáticos de Lagmuir, Freundlich e Redlich-Peterson. Esses modelos são os que, em geral, melhor descrevem os processos de adsorção de corantes baseados em quitosana (Wong *et al.*, 2003). A Figura 24 mostra a aplicação dos modelos matemáticos ajustados aos dados experimentais obtidos e nas Tabelas 8 e 9 são observados os parâmetros encontrados a partir desses ajustes.

Figura 24: Gráfico dos ajustes das isotermas aos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.



Fonte: próprio autor

Tabela 8: Parâmetros obtidos a partir dos ajustes dos dados experimentais do corante RP5 aos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.

Corante		Reativo preto 5								
Parâmetros	Langmuir			Freundlich			Redlich-Peterson			
Amostra	R ²	q _m	k _a	R ²	f	n	R ²	K _{rp}	A _{rp}	B
ChM 0.05 N-RET	0,925	50,004	0,820	0,891	21,438	5,390	0,929	47,920	1,167	0,955
ChM 0.05 ECH	0,982	36,944	0,932	0,922	17,346	6,053	0,987	40,671	1,302	0,961
ChM 0.05 GL	0,935	33,630	0,523	0,949	14,531	5,774	0,951	48,988	2,708	0,871

Tabela 9: Parâmetros obtidos a partir dos ajustes dos dados experimentais do corante AM aos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.

Corante		Alaranjado de metila								
Parâmetros		Langmuir			Freundlich			Redlich-Peterson		
Amostra	R^2	q_m	k_a	R^2	k_f	n	R^2	K_{rp}	A_{rp}	β
ChM 0.05 N-RET	0,916	68,004	0,402	0,881	25,652	5,071	0,919	30,984	0,546	0,962
ChM 0.05 ECH	0,899	21,042	0,021	0,875	2,306	2,603	0,902	0,347	0,005	1,206
ChM 0.05 GL	0,970	24,647	0,023	0,997	2,633	2,515	0,990	1,317	0,215	0,752

Fonte: próprio autor

De modo geral, todos os modelos aplicados mostraram um valor de R^2 inferior a 0,99, exceto a amostra ChM 0,05 GL aplicada na adsorção do AM. Esta amostra obteve um R^2 satisfatório quando ajustada ao modelo de Freundlich e ao modelo de Redlich-Peterson, sugerindo que o mecanismo de adsorção do AM dever ser na forma de multi camadas. A pesar do valor de R^2 para as outras amostras, pode-se observar que os valores de q_{max} encontrados pelo modelo de lagmuir se aproximam dos valores encontrados experimentalmente. Além disso, os valores de β encontrados no modelo de Redlich-Peterson para as amostras ChM 0,05 N-RET e ChM 0,05 ECH aplicadas a adsorção do corante RP5 e para a amostra ChM 0,05 N-RET aplicada a adsorção do AM, sugerem que esses dados se adequem melhor ao modelo de Langmuir. Kyzas G. Z. *et al.* (Kyzas *et al.*, 2010) investigaram a adsorção de corantes em quitosana e observaram que a baixas concentrações do adsorbato o processo de adsorção é muito intenso e o equilíbrio é alcançado rapidamente. Isso indica a possibilidade da formação de uma monocamada do adsorbato sobre o adsorvente o que está de acordo com os ajustes ao modelo de lagmuir. Além disso, a concentrações baixas do adsorbato, observa-se que para todas as amostras aplicadas à adsorção RP5 e para amostra ChM 0,05 N-RET aplicada à adsorção do AM o processo de adsorção parece não depender da concentração inicial do adsorbato.

6. CONCLUSÃO

A rota sintética proposta neste trabalho introduz uma nova e rápida estratégia para se obter um nanocompósito de magnetita revestida com quitosana. Os resultados da difração de raios-X revelaram que a estrutura cristalina presente nas amostras era a estrutura de espinélio inverso da magnetita, além disso, utilizando a equação desenvolvida por Scherrer determinou-se que o tamanho do cristalito variou entre 11 – 14 nm. A análise de MET revelou que as nanopartículas da amostra ChM 0,05 GL possuem uma forma esférica e uma estreita distribuição de tamanho, além disso o histograma das micrografias mostrou que a maior parte das partículas possuem um tamanho de 15 nm.

As análises de FTIR e TG mostraram a presença da quitosana nos nanocompósitos. A análise mais aprofundada dos espectros obtidos no infravermelho, revelam a presença de grupos aminas livres no nanocompósito ChM 0,10. Com os resultados da TG pode-se mostrar que a porcentagem de magnetita diminui de acordo com a massa de quitosana utilizado na síntese. Além disso, análise conjunta das técnicas de FTIR e TG sugerem que a reação de reticulação na amostra ChM 0,10 não se deu por completa. As propriedades magnéticas foram investigados por VSM e os valores de MS variaram de 57 a 73 emu.g⁻¹. A partir dessa análise, foi observado que todas as amostras apresentaram um comportamento superparamagnético e através da função de Langevin pode-se calcular o tamanho de cristalito da magnetita. O tamanho de cristalito encontrado pela análise de VSM foi semelhante ao encontrado pelas análises de MET e DRX, exceto para amostra ChM 0,10 que apresentou um tamanho de cristalito de 13,5 nm. Estes resultados revelam que os nanocompósitos sintetizados têm características semelhantes às aquelas produzidas por outros métodos descritos na literatura.

Após as caracterizações, foram sintetizadas novas amostras que foram avaliadas quanto a suas propriedades de adsorção. Nessa etapa foi verificado que o processo de modificação da quitosana diminui sua capacidade de adsorção. Contudo, a modificação com epicloridrina aumentou a velocidade com que o sistema chega ao equilíbrio. Através do estudo da cinética foi observado que o modelo que melhor descreve nosso sistema é o de PSO, sugerindo que a adsorção seja governada por uma quimissorção. O estudo da concentração inicial do corante mostrou que as amostras não modificadas não alcançaram seu platô de equilíbrio na faixa de concentração variada, entretanto as amostras modificadas encontraram seu platô de equilíbrio. A capacidade de adsorção máxima do material não modificado variou de 54 – 72 mg.g⁻¹. Essa é uma adsorção maior do que alguns materiais envolvendo materiais magnéticos e quitosana.

Assim observa-se que o método de síntese empregado é simples e fornece materiais com ótimas características de adsorvente.

7. PERSPECTIVAS

Na continuação do trabalho serão realizados os experimentos de reuso e os materiais serão caracterizados por FTIR e BET, de modo a elucidar melhor sua capacidade de adsorção e o mecanismo de adsorção que deve estar ocorrendo. Além disso, este material ainda será aplicado como adsorvente de proteínas.

8. TRABALHOS PUBLICADOS/SUBMETIDOS

1. **Título:** Fast ultrasound assisted synthesis of chitosan-based magnetite nanocomposites as a modified electrode sensor

Autores: T. M. Freire, L. M. U. Dutra, D. C. Queiroz, N. M. P. S. Ricardo, K. Barreto, J. C. Denardin, Frederik R. Wurm, C.P. Sousa, P. de Lima-Neto, P. B. A. Fechine.

Revista: Carbohydrate Polymers

2. **Título:** Chlorhexidine digluconate on chitosan-magnetic iron oxide nanoparticles modified electrode: Electroanalysis and mechanistic insights by computational simulations

Autores: Camila P. Sousa, Raissa C. de Oliveira, Tiago M. Freire, Pierre B. A. Fechine, Michele A. Salvadora, Paulo Homen – de – Mello, Simone Moraes, Pedro de Lima-Neto, Adriana N. Correia.

Revista: Sensors and Actuators B: Chemical.

9. REFERÊNCIAS

- ALI, H. Biodegradation of synthetic dyes—a review. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 213, n. 1-4, p. 251-273, 2010. ISSN 0049-6979.
- AMIR HASSANJANI-ROSHANA, S. M. K., MOHAMMAD REZA VAEZIA, ALI SHOKUHFAR. The effect of sonication power on the sonochemical synthesis of titania nanoparticles. **Journal of Ceramic Processing Research** v. 12, n. 3, p. 299-303, 2011.
- ARANTES, F. R. **Estudo do comportamento magnético de nanopartículas de magnetita e nanofios de níquel diluídos em cristais líquidos liotrópicos** 2010. Departamento de física dos materiais e mecânica Universidade de São Paulo
- ARELARO, A. D. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita** 2008. Departamento de física dos materiais e mecânica Universidade de São paulo
- ASHIRI, R.; AJAMI, R.; MOGHTADA, A. Sonochemical Synthesis of SrTiO₃ Nanocrystals at Low Temperature. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, p. n/a-n/a, 2014. ISSN 1744-7402. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1111/ijac.12315> >.
- BARRETO, A. et al. Magnetic Nanosystem for Cancer Therapy Using Oncocalyxone A, an Antitumour Secondary Metabolite Isolated from a Brazilian Plant. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 14, n. 9, p. 18269-18283, 2013. ISSN 1422-0067. Disponível em: < <http://www.mdpi.com/1422-0067/14/9/18269> >.
- BASAVEGOWDA, N.; MISHRA, K.; LEE, Y. R. Sonochemically synthesized ferromagnetic Fe₃O₄ nanoparticles as a recyclable catalyst for the preparation of pyrrolo [3, 4-c] quinoline-1, 3-dione derivatives. **RSC Adv.**, v. 4, n. 106, p. 61660-61666, 2014. ISSN 2046-2069.
- BAYRAKCI, M. et al. Novel humic acid-bonded magnetite nanoparticles for protein immobilization. **Materials Science and Engineering: C**, v. 42, p. 546-552, 2014. ISSN 0928-4931. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092849311400349X> >.
- BULUT, Y.; AYDIN, H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. **Desalination**, v. 194, n. 1–3, p. 259-267, 2006. ISSN 0011-9164. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916406003791> >.
- BUND, R. K.; PANDIT, A. B. Sonocrystallization: Effect on lactose recovery and crystal habit. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 14, n. 2, p. 143-152, 2007. ISSN 1350-4177. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135041770600071X> >.
- CANO, R.; YUS, M.; RAMÓN, D. J. Catalyzed addition of acid chlorides to alkynes by unmodified nano-powder magnetite: synthesis of chlorovinyl ketones, furans, and related cyclopentenone derivatives. **Tetrahedron**, v. 69, n. 34, p. 7056-7065, 2013. ISSN 0040-4020. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004040201300971X> >.
- CAO, C. et al. In situ preparation of magnetic Fe₃O₄/chitosan nanoparticles via a novel reduction–precipitation method and their application in adsorption of reactive azo dye. **Powder Technology**, v. 260, p. 90-97, 7// 2014. ISSN 0032-5910. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591014002253> >.

CARROLL, K. et al. Preparation of elemental Cu and Ni nanoparticles by the polyol method: an experimental and theoretical approach. **J Phys Chem C**, v. 115, p. 2656 - 2664, 2011.

CHANG, Y.-C.; CHEN, D.-H. Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for removal of Cu(II) ions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 283, n. 2, p. 446-451, 2005. ISSN 0021-9797. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979704009063> >.

CHEN, A.-H. et al. Comparative adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1–3, p. 184-191, 2008. ISSN 0304-3894. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407014240> >.

CHEN, D. et al. Preparation of magnesium ferrite nanoparticles by ultrasonic wave-assisted aqueous solution ball milling. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, n. 6, p. 1337-1340, 2013. ISSN 1350-4177. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417713000825> >.

CLARKE, E.; ANLIKER, R. Organic dyes and pigments. In: (Ed.). **Anthropogenic compounds**: Springer, 1980. p.181-215. ISBN 3662159988.

CORDENTE, N. et al. Synthesis and Magnetic Properties of Nickel Nanorods. **Nano Letters**, v. 1, n. 10, p. 565-568, 2001/10/01 2001. ISSN 1530-6984. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/nl0100522> >.

DIAMOND, D. et al. Wireless Sensor Networks and Chemo-/Biosensing. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 2, p. 652-679, 2008/02/01 2008. ISSN 0009-2665. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/cr0681187> >. Acesso em: 2014/09/18.

DO NASCIMENTO, R. F. et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Biblioteca de Ciências e Tecnologia**, 2014.

DOLORES, R.; RAQUEL, S.; ADIANEZ, G.-L. Sonochemical synthesis of iron oxide nanoparticles loaded with folate and cisplatin: Effect of ultrasonic frequency. **Ultrasonics Sonochemistry**, n. 0, ISSN 1350-4177. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417714002648> >.

DONADEL, K. et al. Synthesis and characterization of the iron oxide magnetic particles coated with chitosan biopolymer. **Materials Science and Engineering: C**, v. 28, n. 4, p. 509-514, 2008. ISSN 0928-4931. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493107001051> >.

DUONG, B. et al. Enhanced Magnetism in Highly Ordered Magnetite Nanoparticle-Filled Nanohole Arrays. **Small**, v. 10, n. 14, p. 2840-2848, 2014. ISSN 1613-6829.

ELWAKEEL, K. Z. et al. Comparison between the removal of Reactive Black 5 from aqueous solutions by 3-amino-1,2,4 triazole,5-thiol and melamine grafted chitosan prepared through four different routes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 733-745, 2016. ISSN 2213-3437. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343715301056> >.

FAN, L. et al. Synthesis and characterization of magnetic β -cyclodextrin–chitosan nanoparticles as nano-adsorbents for removal of methyl blue. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 50, n. 2, p. 444-450, 2012. ISSN 0141-8130. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813011004776> >.

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2–3, p. 616-645, 2009. ISSN 0304-3894. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030438940800928X> >.

FILICE, S. et al. Modification of graphene oxide and graphene oxide–TiO₂ solutions by pulsed laser irradiation for dye removal from water. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 42, Part 1, p. 50-53, 2016. ISSN 1369-8001. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369800115301098> >.

FREIRE, R. M. **Obtenção de nanocarreadores magnéticos para hipertemia e liberação controlada de fármacos** 2012. Departamento de química, Universidade Federal do Ceará

FREIRE, R. M. et al. MZnFe₂O₄ (M = Ni, Mn) cubic superparamagnetic nanoparticles obtained by hydrothermal synthesis. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, n. 5, p. 1-12, 2013/04/07 2013. ISSN 1388-0764. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s11051-013-1616-3> >.

GALVÃO, W. S. et al. Super-Paramagnetic Nanoparticles with Spinel Structure: A Review of Synthesis and Biomedical Applications. *Solid State Phenomena*, 2015, Trans Tech Publ. p.139-176.

GIBBS, G.; TOBIN, J. M.; GUIBAL, E. Influence of Chitosan Preprotonation on Reactive Black 5 Sorption Isotherms and Kinetics. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 1, p. 1-11, 2004/01/01 2004. ISSN 0888-5885. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/ie030352p> >.

GONSALVES, A. D. A. et al. Diferentes estratégias para a reticulação de quitosana. **Química Nova**, v. 34, p. 1215-1223, 2011. ISSN 0100-4042. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422011000700021&nrm=iso >.

GREGORIO-JAUREGUI, K. M. et al. One-Step Method for Preparation of Magnetic Nanoparticles Coated with Chitosan. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, p. 8, 2012. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1155/2012/813958> >.

GYERGYEK, S.; DROFENIK, M.; MAKOVEC, D. Oleic-acid-coated CoFe₂O₄ nanoparticles synthesized by co-precipitation and hydrothermal synthesis. **Materials Chemistry and Physics**, v. 133, n. 1, p. 515-522, 2012. ISSN 0254-0584. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058412001010> >.

HAN, B. H.; BOUDJOUK, P. Organic sonochemistry. Ultrasonic acceleration of the hydrosilation reaction. **Organometallics**, v. 2, n. 6, p. 769-771, 1983/06/01 1983. ISSN 0276-7333. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/om00078a015> >.

HATTON, R. N. T. A. **Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation, and Functionalization**. American Chemical Society, 2008. ISBN 978-0-8412-6969-9.

HAY, T. Y. W. N. G. C. Y. T. J. X. W. **Advances in Ultrasound Technology for Environmental Remediation**. 2013. ISBN 978-94-007-5532-1.

HE, C. et al. Formation and characterization of silver nanoparticles in aqueous solution via ultrasonic irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, n. 2, p. 542-548, 2014. ISSN 1350-4177. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417713002149> >.

HE, X. et al. Removal of direct dyes from aqueous solution by oxidized starch cross-linked chitosan/silica hybrid membrane. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 82, p. 174-181, 1// 2016. ISSN 0141-8130. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813015300970> >.

HE, X. et al. Size dependence of the magnetic properties of Ni nanoparticles prepared by thermal decomposition method. **Nanoscale Research Letters**, v. 8, n. 1, p. 446, 2013. ISSN 1556-276X. Disponível em: < <http://www.nanoscalereslett.com/content/8/1/446> >.

HUANG, R. et al. Adsorption of methyl orange onto protonated cross-linked chitosan. **Arabian Journal of Chemistry**, ISSN 1878-5352. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535213001512> >.

JIANG, Y. et al. Magnetic nanoparticles supported ionic liquids for lipase immobilization: Enzyme activity in catalyzing esterification. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 58, n. 1–4, p. 103-109, 2009. ISSN 1381-1177. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381117708002567> >.

KADAM, A. A.; LEE, D. S. Glutaraldehyde cross-linked magnetic chitosan nanocomposites: Reduction precipitation synthesis, characterization, and application for removal of hazardous textile dyes. **Bioresource technology**, v. 193, p. 563-567, 2015. ISSN 0960-8524.

KALKAN, N. A. et al. Adsorption of reactive yellow 145 onto chitosan coated magnetite nanoparticles. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, n. 1, p. 576-584, 2012a. ISSN 1097-4628.

KALKAN, N. A. et al. Preparation of chitosan-coated magnetite nanoparticles and application for immobilization of laccase. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 123, n. 2, p. 707-716, 2012b. ISSN 1097-4628. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/app.34504> >.

KANDASAMY, G.; MAITY, D. Recent advances in superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs) for in vitro and in vivo cancer nanotheranostics. **International journal of pharmaceutics**, v. 496, n. 2, p. 191-218, 2015. ISSN 0378-5173.

KIM, S. J. et al. Synthesis and characteristics of a semi-interpenetrating polymer network based on chitosan/polyaniline under different pH conditions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 96, n. 3, p. 867-873, 2005. ISSN 1097-4628. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/app.21524> >.

KIM, T.-Y.; PARK, S.-S.; CHO, S.-Y. Adsorption characteristics of Reactive Black 5 onto chitosan beads cross-linked with epichlorohydrin. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, n. 4, p. 1458-1464, 7/25/ 2012. ISSN 1226-086X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X12000871> >.

KOLHATKAR, A. et al. Tuning the Magnetic Properties of Nanoparticles. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 14, n. 8, p. 15977-16009, 2013. ISSN 1422-0067. Disponível em: < <http://www.mdpi.com/1422-0067/14/8/15977> >.

KYZAS, G. Z.; KOSTOGLIOU, M.; LAZARIDIS, N. K. Relating Interactions of Dye Molecules with Chitosan to Adsorption Kinetic Data. **Langmuir**, v. 26, n. 12, p. 9617-9626, 2010/06/15 2010. ISSN 0743-7463. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/la100206y> >.

LANGMUIR, I. THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, n. 11, p. 2221-2295, 1916/11/01 1916. ISSN 0002-7863. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/ja02268a002> >.

LAURENT, S. et al. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. **Chemical reviews**, v. 108, n. 6, p. 2064-2110, 2008. ISSN 0009-2665.

LI, B. et al. In situ hybridization to chitosan/magnetite nanocomposite induced by the magnetic field. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 306, n. 2, p. 223-227, 2006. ISSN 0304-8853. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885306006202> >.

LI, C. et al. Synthesis of hexagonal and triangular Fe₃O₄ nanosheets via seed-mediated solvothermal growth. **Nano Research**, v. 7, n. 4, p. 536-543, 2014. ISSN 1998-0124.

LIU, W.; PAN, J. Nonlinear control of propeller induced vibration. Australian Acoustical Society Conference 2012, Acoustics 2012: Acoustics, Development, and the Environment, 2012. p.655-662.

LUQUE DE CASTRO, M. D.; PRIEGO-CAPOTE, F. Ultrasound-assisted crystallization (sonocrystallization). **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 14, n. 6, p. 717-724, 2007. ISSN 1350-4177. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417706001684> >.

MAHMOUDI, M.; SIMCHI, A.; IMANI, M. Cytotoxicity of Uncoated and Polyvinyl Alcohol Coated Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 22, p. 9573-9580, 2009/06/04 2009. ISSN 1932-7447. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/jp9001516> >. Acesso em: 2014/07/25.

MANDAL, S.; NATARAJAN, S. Adsorption and catalytic degradation of organic dyes in water using ZnO/Zn_xFe_{3-x}O₄ mixed oxides. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 1185-1193, 2015. ISSN 2213-3437. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343715001013> >.

MARROQUIN, J. B.; RHEE, K. Y.; PARK, S. J. Chitosan nanocomposite films: Enhanced electrical conductivity, thermal stability, and mechanical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 1783-1791, 2013. ISSN 0144-8617. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861712011484> >.

MEIORIN, C. et al. Nanocomposites with superparamagnetic behavior based on a vegetable oil and magnetite nanoparticles. **European Polymer Journal**, v. 53, p. 90-99, 2014. ISSN 0014-3057.

MOREL, A.-L. et al. Sonochemical approach to the synthesis of Fe₃O₄@ SiO₂ core– shell nanoparticles with tunable properties. **ACS Nano**, v. 2, n. 5, p. 847-856, 2008. ISSN 1936-0851.

MOUSSAVI, G.; MAHMOUDI, M. Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 2–3, p. 806-812, 9/15/ 2009. ISSN 0304-3894. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409002957> >.

MURPHY, C. J. et al. Gold Nanoparticles in Biology: Beyond Toxicity to Cellular Imaging. **Accounts of Chemical Research**, v. 41, n. 12, p. 1721-1730, 2008/12/16 2008. ISSN 0001-4842. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/ar800035u> >. Acesso em: 2014/09/18.

NANDI, B. K.; GOSWAMI, A.; PURKAIT, M. K. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 3–4, p. 583-590, 2009. ISSN 0169-1317. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131708000884> >.

NAVARATHNE, D. et al. Fabrication of DNA–magnetite hybrid nanofibers for water detoxification. **Materials Letters**, v. 65, n. 2, p. 219-221, 2011. ISSN 0167-577X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X10007810> >.

NEMATOLLAHZADEH, A.; SHOJAEI, A.; KARIMI, M. Chemically modified organic/inorganic nanoporous composite particles for the adsorption of reactive black 5 from aqueous solution. **Reactive and Functional Polymers**, v. 86, p. 7-15, 2015. ISSN 1381-5148.

NGAH, W. W.; TEONG, L.; HANAFIAH, M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 4, p. 1446-1456, 2011. ISSN 0144-8617.

NICOLÁS, P. et al. Preparation of iron oxide nanoparticles stabilized with biomolecules: Experimental and mechanistic issues. **Acta Biomaterialia**, v. 9, n. 1, p. 4754-4762, 2013. ISSN 1742-7061. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1742706112004771> >.

NOGUEIRA, N. A. D. S. **Síntese, caracterização e aplicação de nanopartículas de NiFe₂O₄ produzidas via método sol-gel protéico**. 2013. Departamento de engenharia metalurgica e de materiais Universidade Federal do Ceará

OKITSU, K. et al. Sonochemical degradation of azo dyes in aqueous solution: a new heterogeneous kinetics model taking into account the local concentration of OH radicals and azo dyes. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 12, n. 4, p. 255-262, 2005. ISSN 1350-4177. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417704000458> >.

OKUDERA, H.; KIHARA, K.; MATSUMOTO, T. Temperature dependence of structure parameters in natural magnetite: single crystal X-ray studies from 126 to 773 K. **Acta Crystallographica Section B**, v. 52, n. 3, p. 450-457, 1996. ISSN 0108-7681. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1107/S0108768196000845> >.

PANIC, V. V.; VELICKOVIC, S. J. Removal of model cationic dye by adsorption onto poly(methacrylic acid)/zeolite hydrogel composites: Kinetics, equilibrium study and image analysis. **Separation and Purification Technology**, v. 122, p. 384-394, 2014. ISSN 1383-5866. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586613006801> >.

PICK, Š.; DREYSSÉ, H. Tight-binding study of ammonia and hydrogen adsorption on magnetic cobalt systems. **Surface Science**, v. 460, n. 1–3, p. 153-161, 7/20/ 2000. ISSN 0039-6028. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602800005264> >.

POON, L.; WILSON, L. D.; HEADLEY, J. V. Chitosan-glutaraldehyde copolymers and their sorption properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 109, p. 92-101, 2014. ISSN 0144-8617. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861714002203> >.

QU, Y. et al. Responses of Microbial Communities to Single-Walled Carbon Nanotubes in Phenol Wastewater Treatment Systems. **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 7, p. 4627-4635, 2015/04/07 2015. ISSN 0013-936X. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/es5053045> >.

REDDY, D. H. K.; LEE, S.-M. Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions. **Advances in colloid and interface science**, v. 201, p. 68-93, 2013. ISSN 0001-8686.

REDDY, D. H. K.; LEE, S.-M. Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 201–202, n. 0, p. 68-93, 2013. ISSN 0001-8686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868613001176> >.

REHMAN, M. S. U.; KIM, I.; HAN, J.-I. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by sugar extracted spent rice biomass. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 3, p. 1314-1322, 2012. ISSN 0144-8617. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861712006546> >.

SAHA, T. K. et al. Adsorption Characteristics of Reactive Black 5 from Aqueous Solution onto Chitosan. **CLEAN – Soil, Air, Water**, v. 39, n. 10, p. 984-993, 2011. ISSN 1863-0669. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/clen.201000315> >.

SALLEH, M. A. M. et al. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, n. 1–3, p. 1-13, 2011. ISSN 0011-9164. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916411006333> >.

SALUNKHE, A. B. et al. Synthesis and magnetostructural studies of amine functionalized superparamagnetic iron oxide nanoparticles. **RSC Advances**, v. 5, n. 24, p. 18420-18428, 2015. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA00049A> >.

SAUTER, C. et al. Influence of hydrostatic pressure and sound amplitude on the ultrasound induced dispersion and de-agglomeration of nanoparticles. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 15, n. 4, p. 517-523, 2008. ISSN 1350-4177. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417707001265> >.

SHEN, C. et al. Fast and highly efficient removal of dyes under alkaline conditions using magnetic chitosan-Fe(III) hydrogel. **Water Research**, v. 45, n. 16, p. 5200-5210, 2011. ISSN 0043-1354. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411004155> >.

SHETE, P. B. et al. Magnetic chitosan nanocomposite for hyperthermia therapy application: Preparation, characterization and in vitro experiments. **Applied Surface Science**, v. 288, n. 0, p. 149-157, 2014. ISSN 0169-4332. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433213018333> >.

SHI, A.-M. et al. Preparation of starch-based nanoparticles through high-pressure homogenization and miniemulsion cross-linking: Influence of various process parameters on particle size and stability. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 4, p. 1604-1610, 2011. ISSN 0144-8617. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861710008179> >.

SILVA, M. F. D. **Engenharia de superfície de nanopartículas magnéticas para biomedicina: recobrimento com macromoléculas visando estabilização e compatibilidade em meio fisiológico** 2013. Departamento de Físico-Química Universidade de São Paulo São Paulo

SILVA, V. A. J. et al. Synthesis and characterization of Fe₃O₄ nanoparticles coated with fucan polysaccharides. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 343, n. 0, p. 138-143, 2013. ISSN 0304-8853. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885313002928> >.

SINHA, V. R. et al. Chitosan microspheres as a potential carrier for drugs. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 274, n. 1-2, p. 1-33, 2004. ISSN 0378-5173. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378517304000225> >.

SIVUDU, K. S.; RHEE, K. Y. Preparation and characterization of pH-responsive hydrogel magnetite nanocomposite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 349, n. 1-3, p. 29-34, 2009. ISSN 0927-7757. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775709004671> >.

SODIPO, B. K.; AZIZ, A. A. A sonochemical approach to the direct surface functionalization of superparamagnetic iron oxide nanoparticles with (3-aminopropyl)triethoxysilane. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, Trakehner Str. 7-9, 60487 Frankfurt am Main, Germany, v. 5, p. 1472-1476, 2014. ISSN 2190-4286. Disponível em: < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4168857/> >.

SOUZA, K. C. D. **Síntese e caracterização de nanopartículas e nanocompósitos magnéticos para aplicações biomédicas**. 2011. Departamento de química, Universidade Federal de Minas Gerais

TAN, K. B. et al. Adsorption of dyes by nanomaterials: recent developments and adsorption mechanisms. **Separation and Purification Technology**, v. 150, p. 229-242, 2015. ISSN 1383-5866.

TANG, S. C. N.; LO, I. M. C. Magnetic nanoparticles: Essential factors for sustainable environmental applications. **Water Research**, v. 47, n. 8, p. 2613-2632, 2013. ISSN 0043-1354. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135413001437> >.

TANHAEI, B. et al. Preparation and characterization of a novel chitosan/Al₂O₃/magnetite nanoparticles composite adsorbent for kinetic, thermodynamic and isotherm studies of Methyl Orange adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 259, p. 1-10, 2015. ISSN 1385-8947.

TEO, B. M.; ASHOKKUMAR, M.; GRIESER, F. Sonochemical polymerization of miniemulsions in organic liquids/water mixtures. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 9, p. 4095-4102, 2011. ISSN 1463-9076. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C0CP01979H> >.

THEERDHALA, S. et al. Sonochemical stabilization of ultrafine colloidal biocompatible magnetite nanoparticles using amino acid, l-arginine, for possible bio applications. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 17, n. 4, p. 730-737, 2010. ISSN 1350-4177. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417709002296> >.

TORRES, M. A. et al. Produção e caracterização de microesferas de quitosana modificadas quimicamente. **Polímeros**, v. 15, p. 306-312, 2005. ISSN 0104-1428. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282005000400016&nrm=iso >.

VALENZUELA, R. et al. Influence of stirring velocity on the synthesis of magnetite nanoparticles (Fe₃O₄) by the co-precipitation method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 488, n. 1, p. 227-231, 2009. ISSN 0925-8388. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838809016545> >.

VIJAY K. VARADAN, L. C., JINING XIE **Nanomedicine: Design and applications of magnetic nanomaterials, nanosensors and nanosystems** 2008. ISBN 978-0-470-03351-7.

VIKRAM, S. et al. Tuning the Magnetic Properties of Iron Oxide Nanoparticles by a Room-Temperature Air-Atmosphere (RTAA) Co-Precipitation Method. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 15, n. 5, p. 3870-3878, 2015. ISSN 1533-4880.

WAN NGAH, W. S.; TEONG, L. C.; HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 4, p. 1446-1456, 2011. ISSN 0144-8617. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861710008908> >.

WANG, Y. et al. In Situ Mineralization of Magnetite Nanoparticles in Chitosan Hydrogel. **Nanoscale Research Letters**, v. 4, n. 9, p. 1041-1046, 2009/09/01 2009. ISSN 1931-7573. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s11671-009-9355-1> >.

WONG, Y. C. et al. Equilibrium Studies for Acid Dye Adsorption onto Chitosan. **Langmuir**, v. 19, n. 19, p. 7888-7894, 2003/09/01 2003. ISSN 0743-7463. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/la030064y> >.

WU, W.; HE, Q.; JIANG, C. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies. **Nanoscale Research Letters**, v. 3, n. 11, p. 397-415, 2008/11/01 2008. ISSN 1931-7573. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s11671-008-9174-9> >.

XU, Y. et al. Preparation and characterization of polyacrylic acid coated magnetite nanoparticles functionalized with amino acids. **Thin Solid Films**, v. 544, n. 0, p. 368-373, 2013. ISSN 0040-6090. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609013003672> >.

YAGUB, M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. **Advances in colloid and interface science**, v. 209, p. 172-184, 2014. ISSN 0001-8686.

YALLAPU, M. M. et al. Multi-functional magnetic nanoparticles for magnetic resonance imaging and cancer therapy. **Biomaterials**, v. 32, n. 7, p. 1890-1905, 2011. ISSN 0142-9612. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961210014675> >.

ZHANG, J.; ZHOU, Q.; OU, L. Kinetic, Isotherm, and Thermodynamic Studies of the Adsorption of Methyl Orange from Aqueous Solution by Chitosan/Alumina Composite. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 57, n. 2, p. 412-419, 2012/02/09 2012. ISSN 0021-9568. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/je2009945> >.

ZHANG, L.-Y. et al. Control synthesis of magnetic Fe₃O₄-chitosan nanoparticles under UV irradiation in aqueous system. **Current Applied Physics**, v. 10, n. 3, p. 828-833, 2010. ISSN 1567-1739. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1567173909004398> >.

ZHANG, L. et al. Adsorption of methyl orange (MO) by Zr (IV)-immobilized cross-linked chitosan/bentonite composite. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 81, p. 818-827, 2015. ISSN 0141-8130. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813015006327> >.

ZHANG, W. et al. Studies of the magnetic field intensity on the synthesis of chitosan-coated magnetite nanocomposites by co-precipitation method. **Materials Science and Engineering: C**, v. 32, n. 2, p. 381-384, 2012. ISSN 0928-4931. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493111003286> >.

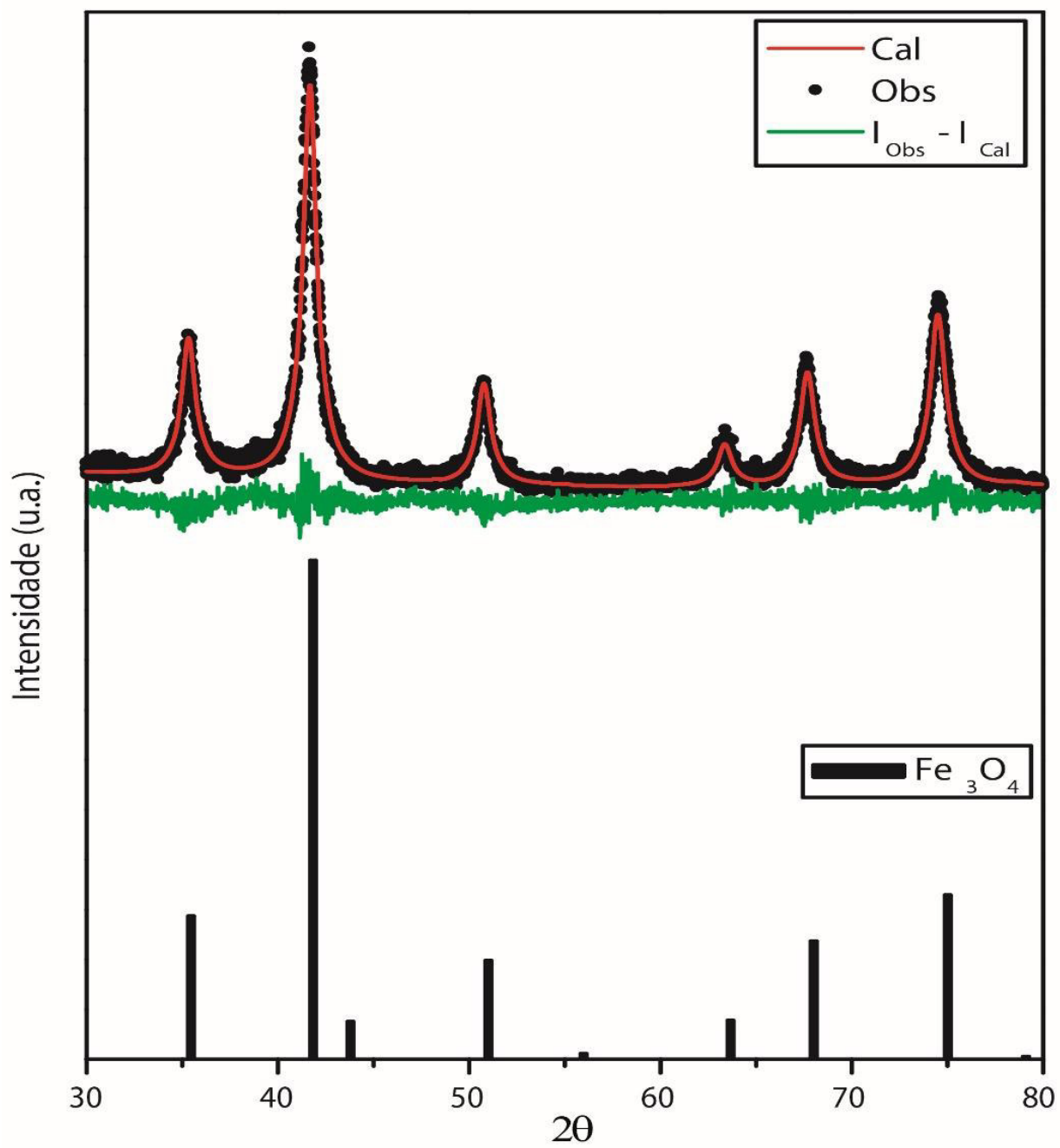
ZHOU, L. et al. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions by the ethylenediamine-modified magnetic chitosan nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 2-3, p. 1045-1052, 1/30/

2011. ISSN 0304-3894. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410013002>>.

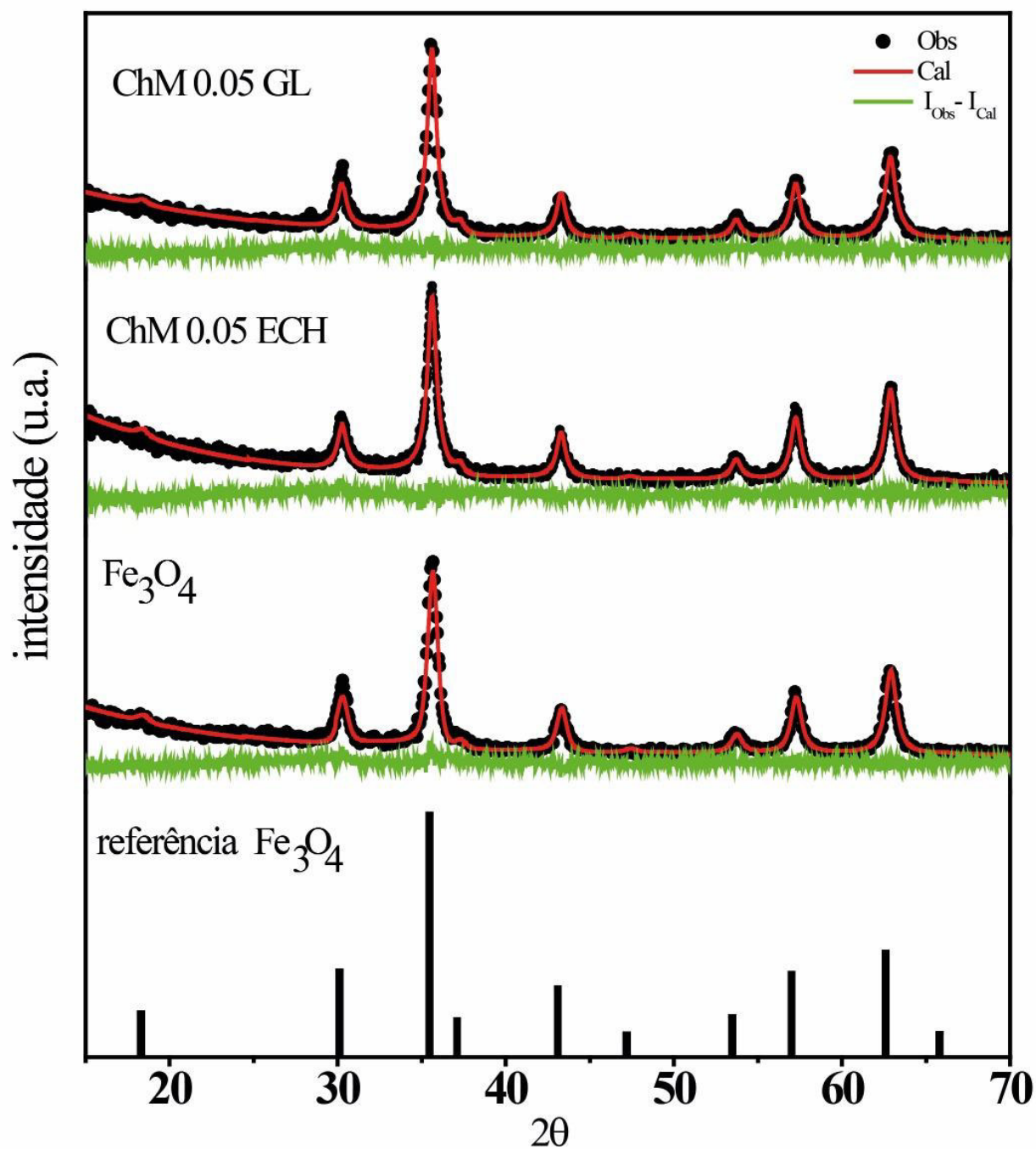
ZIEGLER-BOROWSKA, M.; CHEŁMINIAK, D.; KACZMAREK, H. Thermal stability of magnetic nanoparticles coated by blends of modified chitosan and poly(quaternary ammonium) salt. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 119, n. 1, p. 499-506, 2015/01/01 2015. ISSN 1388-6150. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-014-4122-7> >.

APÊNDICE A

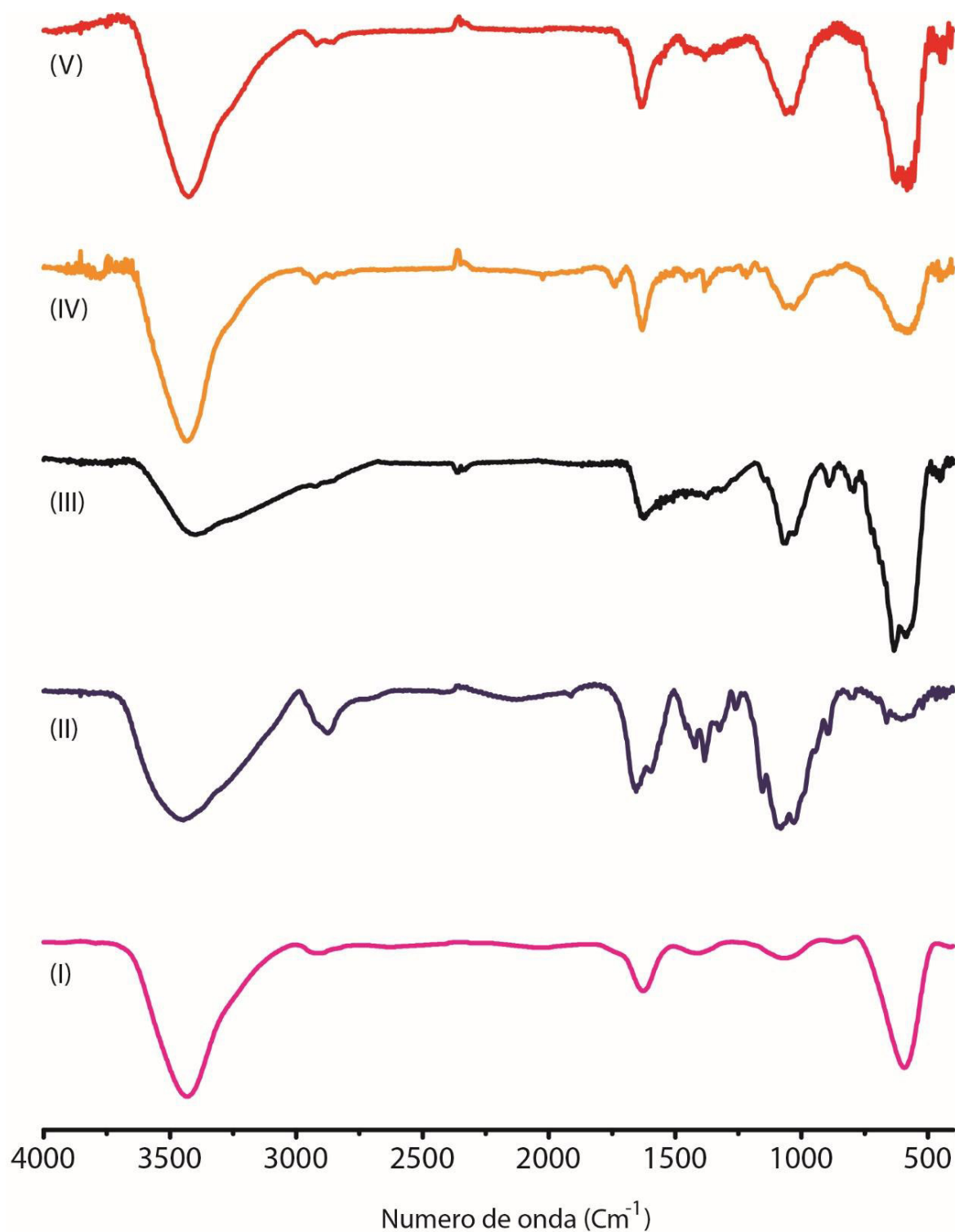
Caracterização de DRX das amostras ChM 0.05 N-RET



Caracterização de DRX das amostras ChM 0.05 ECH, ChM 0.05 GL, Fe_3O_4 e referência Fe_3O_4 .



Caracterização de Infra vermelho das amostras (I) Fe_3O_4 , (II) quitosana, (III) ChM 0.05 N-RET, (IV) ChM 0.05 ECH e (V) ChM 0.05 GL.



TG/DTG das amostras Fe_3O_4 , quitosana, ChM 0.05 N-RET, ChM 0.05 ECH e ChM 0.05 GL.

