

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS (UFPeI)
Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ)



TESE DE DOUTORADO

**Desenvolvimento de compósitos poliméricos como
ferramentas para remoção e detecção de contaminantes
orgânicos e metálicos da água**

Emilly Cruz da Silva

Pelotas, 2023

Emilly Cruz da Silva

**Desenvolvimento de compósitos poliméricos como ferramentas para remoção e
detecção de contaminantes orgânicos e metálicos da água**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pelotas como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. André Ricardo Fajardo

Coorientador: Prof^a. Dr^a. Mariana Antunes Vieira

Pelotas, 2023.

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

S586 Silva, Emilly Cruz da

Desenvolvimento de compósitos poliméricos como ferramentas para remoção e detecção de contaminantes orgânicos e metálicos da água / Emilly Cruz da Silva ; André Ricardo Fajardo, orientador ; Mariana Antunes Vieira, coorientadora. — Pelotas, 2023.

142 f. : il.

Tese (Doutorado) — Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, 2023.

1. Adsorção. 2. Polissacarídeos. 3. Nanopartículas. 4. Pontos quânticos. 5. Remediação ambiental. I. Fajardo, André Ricardo, orient. II. Vieira, Mariana Antunes, coorient. III. Título.

CDD : 547.782

Folha de Aprovação

Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **ANDRE RICARDO FAJARDO**
Data: 28/10/2023 13:28:40-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. André Ricardo Fajardo – Presidente/Orientador (UFPel)

Assinado por: **Artur José Monteiro Valente**
Num. de Identificação: 08171345
Data: 2023.10.27 22:28:34+01'00'

Prof. Dr. Artur J. M. Valente (UC)

Documento assinado digitalmente
 **FERNANDO MACHADO MACHADO**
Data: 26/10/2023 15:07:58-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Fernando Machado Machado (UFPel)

Documento assinado digitalmente
 **DANIELA BIANCHINI**
Data: 27/10/2023 14:34:35-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Daniela Bianchini (UFPel)

*À minha esposa que é com quem eu
conto e à minha mãe que me ensinou a fazer
conta.*

Agradecimentos

Agradeço às representações de divindades que foram significados de fé e perseverança, também à todas as vezes que essas Forças posicionaram mulheres e homens bons na minha caminhada e afastaram os maus.

Agradeço principalmente à Suellen Beatriz, minha esposa e fiel companheira. Você foi mais do que apoio nessa etapa, foste base, suporte e motivo. Quando tudo foi bom comemorei ao seu lado e quando tudo foi difícil, você esteve ali, firme e luminosa como um farol de ideias. Obrigada pelos momentos de felicidade, paz e por tudo que fizeste para colaborar com essa conquista. Nosso crescimento é lindamente compartilhado. Você é prova de que ao lado da pessoa certa, o céu é o limite.

Agradeço também a minha família, minha mãe Emília Silva e meu irmão Erik Santos por todo cuidado, empenho na minha educação e formação até aqui. A crença de vocês no meu sucesso é um combustível valioso.

Agradeço aos meus sogros Janaina Jasper e Laércio Bicho, sempre lembrarei das suas ligações para comemorar minhas conquistas e do apoio incontestável nessa empreitada.

Ao meu orientador, professor Dr. André R. Fajardo, por ter incentivado e confiado no meu trabalho. Foram três anos de inspiração profissional; com você aprendi eficiência e a importância de novas ideias na construção dela. Sou extremamente grata.

Um agradecimento saudosos ao professor Dr. Artur Valente e seu grupo de pesquisa, nas pessoas de Pedro Matias, Catarina Marques, Cindy Lourenço e Gianluca Utzeri. As viagens, o acolhimento, as boas memórias, e o aprendizado que me proporcionaram em Portugal serão eternizados na minha vida.

Ao meu amigo Charlie Gomes tu és o parceiro de ciência e brother gaúcho que eu jamais cogitei ter. Te agradeço por tornar esses anos confortáveis, por ter me inserido no LabMeQui como parte dessa equipe, pelos nossos trabalhos publicados, finais de semana de Harry Potter, dentre outras coisas. À Larissa Andrade, amiga de longa data que esteve o meu lado, dividindo o 403 e as insanidades do dia a dia de nortistas que caem de paraquedas no Sul do país. Não posso esquecer de citar Miguel Soares, o maior distribuidor de alegrias nessa minha estada, o uno bolado vai viver para sempre no meu coração. À Victoria Soares eu agradeço o cuidado nos momentos de pouca saúde, às fugas para o lanche com pãozinho quente, as risadas e aos desencontros de ideias que

possibilitaram crescimento pessoal e profissional. À Natascha Roesch, sua capacidade de zelar por seus amigos é admirável, independentemente de onde eu estive nesse mapa, pude encontrar você, será sempre recíproco.

Agradeço aos meus colegas do laboratório LaCoPol pelo aprendizado e troca de ideias, em especial à Juliê Silveira por toda recepção antes mesmo de eu chegar em Pelotas. Agradeço também aos pesquisadores que colaboraram para a realização dessa Tese e aos laboratórios parceiros (LabMeQui/UFPel e Laboratório de Transporte em Polímeros/UC).

À Universidade Federal de Pelotas e ao programa de Pós-Graduação em Química da UFPel.

Aos órgãos de fomento, CNPQ e CAPES, pelas bolsas de doutorado e doutorado sanduíche e financiamento para pesquisa.

Resumo

Título: Desenvolvimento de compósitos poliméricos como ferramentas para remoção e detecção de contaminantes orgânicos e metálicos da água

Autora: Emilly Cruz da Silva

Orientador: Prof. Dr. André Ricardo Fajardo

A remediação ambiental é um campo altamente explorado na química de materiais devido a sua importância na manutenção e resgate do meio ambiente. De modo geral, a combinação de materiais de origens diferentes resulta em compósitos, que podem ser uma alternativa interessante para aumentar a performance dos materiais utilizados para esta finalidade. Nesta Tese foi explorado o desenvolvimento de compósitos poliméricos, em suas diversas formas, com propriedades aprimoradas para uso em processos adsorptivos e de sensoriamento em meio aquoso. A primeira contribuição descreve um compósito polimérico na forma de beads de alginato/polipirrol contendo nanopartículas de $ZnFe_2O_4$. Este compósito foi capaz de adsorver ibuprofeno e paracetamol em quantidades apreciáveis (94% e 98%). Devido às propriedades magnéticas do $ZnFe_2O_4$, a exposição das beads à campo magnético externo acelerou a cinética do processo de adsorção em cerca de 15%, especialmente nos estágios iniciais da adsorção. Na segunda parte, um hidrogel compósito contendo biochar foi fabricado utilizando impressão 3D. O uso da técnica de manufatura aditiva permitiu a obtenção de um compósito com estrutura de maior complexidade e com alta performance na adsorção de azul de metileno e ibuprofeno em água de torneira. Além dessas características, o compósito apresentou grande capacidade de reuso (20 ciclos). Na última contribuição é descrito o preparo de um compósito de β -ciclodextrina reticulada e pontos quânticos de carbono. Além de ser aplicado na adsorção de espécies metálicas em meio aquoso, esse compósito também foi testado na detecção dos íons metálicos. Esta última característica foi observável devido a capacidade de fluorescência apresentada pelos pontos quânticos existentes no compósito. Ao interagir com os metais, parte da fluorescência é perdida o que pode ser utilizado na detecção deles, mesmo em baixas concentrações (ppm). Em suma, três novos compósitos poliméricos originais foram desenvolvidos e demonstraram ser eficientes na remediação do meio aquoso com potencial de uso em condições práticas.

Palavras-chave: Adsorção, polissacarídeos, nanopartículas, pontos quânticos, remediação ambiental, qualidade da água.

Abstract

Title: Development of polymeric composites as tools for removal and detection of organic and metallic contaminants from water

Author: Emily Cruz da Silva

Advisor: Prof. Dr André Ricardo Fajardo

Environmental remediation is a highly explored field in materials chemistry due to its importance in maintaining and rescuing the environment. In general, the combination of materials from different origins resulting in composites can be an interesting alternative to increase the performance of materials used for this purpose. This thesis explored the development of polymer composites, in their various forms, with improved properties for use in adsorption and sensing processes in aqueous media. The first contribution describes a polymer composite in the form of alginate/polypyrrole beads containing ZnFe_2O_4 nanoparticles. This composite was able to adsorb ibuprofen and paracetamol in appreciable quantities ((94% e 98%)). Due to the magnetic properties of ZnFe_2O_4 , exposing the beads to an external magnetic field accelerated the kinetics of the adsorption process by around 15%, especially in the initial stages of adsorption. In the second part, a composite hydrogel containing biochar was manufactured using 3D printing. The use of the additive manufacturing technique allowed obtaining a composite with a more complex structure and high performance in the adsorption of methylene blue and ibuprofen in tap water. In the last contribution, the preparation of a composite of cross-linked β -cyclodextrin and carbon quantum dots is described. In addition to being applied in the adsorption of metallic species in aqueous media, this composite was also tested in the detection of metallic ions. This last characteristic was possible due to the fluorescence capacity that the composite presented due to the quantum dots. When interacting with metals, part of the fluorescence is lost, which can be used to detect them, even at low concentrations (ppm). In short, three new original polymer composites were developed and demonstrated to be efficient in the remediation of the aqueous environment with potential for use in practical conditions.

Keywords: Adsorption, polysaccharides, nanoparticles, quantum dots, environmental remediation, water quality.

Lista de Figuras

Figura 1. Representação dos processos de adsorção física (Fisissorção) e química (Quimissorção) em função da energia de ligação envolvida.	23
Figura 2. Representação do processo de quenching de materiais poliméricos quando em contato com analitos.	24
Figura 3. Esquema representando como materiais adsorventes luminescentes podem denunciar a presença de contaminantes.	26
Figura 4. Esquema de preparo das beads.	31
Figura 5. Espectros FTIR de alginato, Alg/PPy-MF, Alg/PPy-Ca ²⁺ , Alg/PPy and Alg/PPy/ZnFe ₂ O ₄	37
Figura 6. Gráfico (a) TG e (b) DTG de Alg/PPy e Alg/PPy/ZnFe ₂ O ₄	38
Figura 7. Padrões de DRX obtidos para Alg/PPy e Alg/PPy/ZnFe ₂ O ₄	39
Figura 8. Gráfico VSM de Alg/PPy e Alg/PPy/ZnFe ₂ O ₄	40
Figura 9. (a) Imagens fotográficas destacando a capacidade das beads Alg/PPy/ZnFe ₂ O ₄ de interagir com um ímã permanente. Imagens obtidas por MEV das (b) beads Alg/PPy, (c) superfície das beads Alg/PPy, (d) beads Alg/PPy/ZnFe ₂ O ₄ e (e) superfície das beads Alg/PPy/ZnFe ₂ O ₄	41
Figura 10. Cinética de intumescimento das beads realizada (a) sem CME e (b) com a presença CME.	43
Figura 11. Efeito da presença do CME na quantidade de (a) ACT ou (b) IBU adsorvido por grama de beads (q _e).	45
Figura 12. Efeito da distância do CME do vaso de reação na quantidade de (a) ACT ou (b) IBU adsorvido por grama de beads (q _e).	46
Figura 13. Efeito da dose de adsorvente na quantidade de (a) ACT ou (b) IBU adsorvido por grama de beads (q _e).	46
Figura 14. Efeito do pH na quantidade de (a) ACT ou (b) IBU adsorvido por grama de hidrogel (q _e).	47
Figura 15. Efeito da temperatura na quantidade de (a) ACT ou (b) IBU adsorvido por grama de beads (q _e).	48
Figura 16. Quantidade de acetaminofeno adsorvido em beads, versus tempo de contato para diferentes concentrações, C ₀ 50 mg/L, C ₀ 200 mg/L e C ₀ 350 mg/L: (a) fármaco adsorvido em beads de Alg/PPy sem presença de CME, (b) fármaco adsorvido em beads	

de Alg/PPy com presença de CME, (c) fármaco adsorvido em beads de Alg/PPy/ZnFe ₂ O ₄ sem presença de CME e (d) fármaco adsorvido em beads de Alg/PPy/ZnFe ₂ O ₄ com presença de CME.....	49
Figura 17. Quantidade de ibuprofeno adsorvido em beads, versus tempo de contato para diferentes concentrações, C ₀ 50 mg/L, C ₀ 200 mg/L e C ₀ 350 mg/L: (a) fármaco adsorvido em beads de Alg/PPy sem presença de CME, (b) fármaco adsorvido em beads de Alg/PPy com presença de CME (c) fármaco adsorvido em beads de Alg/PPy/ZnFe ₂ O ₄ sem presença de CME e (d) fármaco adsorvido em beads de Alg/PPy/ZnFe ₂ O ₄ com presença de CME.....	50
Figura 18. Gráficos de pseudo-primeira ordem para a adsorção de acetaminofeno em (a) Alg/PPy sem CME, (b) Alg/PPy com CME, (c) Alg/PPy/ZnFe ₂ O ₄ sem CME e (d) Alg/PPy/ZnFe ₂ O ₄ com CME.....	53
Figura 19. Gráficos de pseudo-primeira ordem para a adsorção de ibuprofeno em (a) Alg/PPy sem CME, (b) Alg/PPy com CME, (c) Alg/PPy/ZnFe ₂ O ₄ sem CME e (d) Alg/PPy/ZnFe ₂ O ₄ com CME.....	53
Figura 20. (a) Langmuir, (b) Freundlich e (c) Temkin para a adsorção de acetaminofeno em Alg/PPy e Alg/PPy/ZnFe ₂ O ₄ sob efeito do CME.	56
Figura 21. (a) Langmuir, (b) Freundlich e (c) Temkin para a adsorção de ibuprofeno em Alg/PPy e Alg/PPy/ZnFe ₂ O ₄ sob efeito do CME.....	57
Figura 22. Capacidade de adsorção de Alg/PPy/ZnFe ₂ O ₄ para (a) ACT e (b) IBU após ciclos consecutivos de adsorção/dessorção.	58
Figura 23. Perda de massa da beads em solução de dessorção (a) na ausência do campo magnético e (b) na presença do campo magnético.....	59
Figura 24. Imagens obtidas por MEV de (a) bead Alg/PPy/ZnFe ₂ O ₄ após dez ciclos de adsorção de ACT e (b) bead Alg/PPy/ZnFe ₂ O ₄ após dez ciclos de adsorção de IBU....	59
Figura 25. Espectro FTIR de (a) Alg/PPy com ACT e IBU adsorvidos e (b) Alg/PPy/ZnFe ₂ O ₄ com ACT e IBU.....	60
Figura 26. Imagens frontal e lateral da bioimpressora 3D Genesis II (3D Biotechnology Solutions, Brasil).	65
Figura 27. (a) Espectros FTIR de SA puro, biochar, hidrogel contendo Alg e hidrogel contendo Alg/Biochar10. (b) padrões XRD de (A) SA puro, (B) hidrogel contendo Alg e (C) hidrogel contendo Alg/Biochar10.....	69

Figura 28. Imagens fotográficas e MEV dos hidrogéis impressos (a) Alg, (b) Alg/Biochar1, (c) Alg/Biochar5 e (d) Alg/Biochar10. (Magnificação x55 e barra de escala 200 μm).	70
Figura 29. Curvas de intumescimento dos hidrogéis impressos em água corrente a 25 °C.	73
Figura 30. Capacidade de adsorção em equilíbrio de (a) IBU e (b) MB nos hidrogéis impressos em função da dose do hidrogel e capacidade de adsorção em equilíbrio de (c) IBU e (d) MB nos impressos em função de o pH da solução.	75
Figura 31. Cinética de adsorção para diferentes concentrações iniciais de IBU em (a) Alg e (b) Alg/Biochar10 e cinética de adsorção para diferentes concentrações iniciais de MB em (c) Alg e (d) Alg/Biochar10.	77
Figura 32. Gráficos de pseudo-primeira ordem para a adsorção de (a) IBU e (b) MB no hidrogel Alg e adsorção de (c) IBU e (d) MB no hidrogel Alg/Biochar10.....	79
Figura 33. Gráficos de pseudo-segunda ordem para a adsorção de (a) IBU e (b) MB no hidrogel Alg e adsorção de (c) IBU e (d) MB no hidrogel Alg/Biochar10.....	80
Figura 34. (a) Langmuir, (b) Freundlich e (c) Gráficos de isotérmicas de Temkin para a adsorção de IBU em hidrogéis Alg e Alg/Biochar10 a 25 °C.	81
Figura 35. (a) Langmuir, (b) Freundlich e (c) Gráficos de isotérmicas de Temkin para adsorção de MB em hidrogéis de Alg e Alg/Biochar10 a 25 °C.	82
Figura 36. (a) Cinética de adsorção simultânea de IBU e MB no hidrogel Alg/Biochar10 e (b) remoção máxima de IBU e MB pelo Alg/Biochar10 usando uma solução binária (Condições experimentais: Hidrogel dose 90 mg, concentração de cada composto 12 mg/L, água da torneira, volume 50 mL, temperatura 25 °C).....	84
Figura 37. (a) Eficiência de remoção de IBU pelo hidrogel Alg/Biochar10 em função dos ciclos de reuso consecutivos, (b) Imagens fotográficas tiradas do hidrogel após o 10°, 15° e 20° ciclo de reuso, (c) Eficiência de remoção de MB pelo hidrogel Alg/Biochar10 em função dos ciclos consecutivos de reuso e (d) imagens fotográficas obtidas do hidrogel após o 10°, 15° e 20° ciclo de reuso.	86
Figura 38. Representação esquemática da síntese de (A) β -CD(CA) e (B) β -CD(CA)/QDs.	92
Figura 39. Espectros FTIR de (a) formação de QDs e (b) β -CD, β -CD(A) e (C) β -CD(CA)/QDs.	96
Figura 40. (a) Gráfico TG de β -CD, β -CD(CA) e β -CD(CA)/QDs (b) Gráfico DTG de adsorventes β -CD, β -CD(A) e β -CD(CA)/QDs.....	97

Figura 41. Imagens (a) e (b) MET de β -CD(CA)/QDs. O inset em (b) exibe uma imagem MET de alta resolução de um ponto individual mostrando organização cristalina com o espaçamento d correspondente determinado pela análise HRMET.	98
Figura 42. Imagens MEV de (a, c) β -CD(CA) e (b, d) β -CD(CA)/QDs. Magnificações $\times 100$ (a, b) e $\times 1000$ (c, d).	100
Figura 43. Efeito do contra-íon na capacidade de adsorção de metais (a) Ni, (b) Cu, (c) Cd e (d) Pb nos adsorventes β -CD(CA) e β -CD(CA)/QDs.....	102
Figura 44. Dados estatísticos obtidos para a melhor condição geral de adsorção de todas as espécies estudadas no adsorvente β -CD(CA)/QDs (a) Gráficos de Pareto de efeitos padronizados, (b) Gráficos de respostas de superfícies relativos ao efeito da dose de adsorvente e tempo de contato, (c) pH e tempo de contato e (d) pH e dose de adsorvente.	103
Figura 45. Quantidade de adsorvido em (a) β -CD(CA) e (b) β -CD(CA)/QDs, versus tempo de contato para diferentes espécies metálicas. Testes realizados com 5 mg de adsorvente, em pH 4,3 e temperatura de 25°C.	106
Figura 46. Gráficos de pseudo-primeira ordem para a adsorção de espécies de metais em (a) adsorvente β -CD(CA) e (b) adsorvente β -CD(CA)/QDs.	107
Figura 47. Gráficos de pseudo-segunda ordem para a adsorção de espécies de metais em (a) adsorvente β -CD(CA) e (b) adsorvente β -CD(CA)/QDs.	108
Figura 48. (a) Gráficos de isoterma de Langmuir e (b) Langmuir-Freundlich para a adsorção de espécies de metais no adsorvente β -CD(CA) e (c) Gráficos de isotermas de Langmuir e (d) Langmuir-Freundlich para a adsorção de espécies de metais em adsorvente β -CD(CA)/QDs	109
Figura 49. Imagens de mapeamento EDX para a presença de metais (a) Níquel, (b) Cobre, (c) Cádmio e (d) Chumbo na superfície de adsorventes baseados em β -CD(CA)/QDs.	110
Figura 50. Variação da capacidade de adsorção determinada para β -CD(CA)/QDs após ciclos consecutivos de adsorção/dessorção de (a) Ni(II), (b) Cu(II), (c) Cd(II) e (d) Pb(II).	111
Figura 51. Remoção máxima de Ni(II), Cu(II), Cd(II) e Pb(II) pelo adsorvente β -CD(CA)/QDs após o uso de uma solução multicomponente	112
Figura 52. (a) Espectros de absorção UV-visível de β -CD(CA)/QDs, (b) Espectros fluorescentes de β -CD(CA)/QDs coletados com diferentes comprimentos de onda de	

excitação e (c) Decaimento de emissão de fluorescência para a amostra β -CD(CA)/QDs obtida com excitação a 373 nm e coletados com emissão a 500 nm.....	113
Figura 53. Efeito de (a) pH, (b) temperatura (pH= 4) e (c) tempo de armazenamento do material nas propriedades fotoluminescentes de β -CD(CA)/QDs ($\lambda_{exc} = 325$).....	115
Figura 54. Espectros de emissão de fluorescência de ($\lambda_{exc} = 325$ nm) após adição de diferentes concentrações de (a) íons Ni; (b) íons Cu; (c) íons Cd; (d) íons Pb.....	116
Figura 55. (a) Gráfico de Stern-Volmer demonstrando um desvio para baixo, (b) gráfico de Stern-Volmer modificado (gráfico de Lehrer) e (c) gráfico logarítmico duplo obtido da fluorescência espectros de emissão de β -CD(CA)/QDs ($\lambda_{exc} = 325$ nm) na ausência e na presença de diferentes metais divalentes (quenchers, Q). A inserção de (b) mostra as constantes de Stern-Volmer efetivas calculadas para os fluoróforos acessíveis, K_{SVa} , e os valores da fração de fluoróforos acessíveis, f_a . A inserção de (c) apresenta os valores da constante de ligação, $\log K_a$, obtidos do intercepto pela origem do ajuste de regressão linear.....	117

Lista de Tabelas

Tabela 1. Tamanho médio e valores de pH_{PCZ} determinados para beads de Alg/PPy e Alg/PPy/ZnFe ₂ O ₄	42
Tabela 2. Composição das tintas preparadas, informações de printabilidade e codificação de amostras.	65
Tabela 3. Área de superfície BET, volume de poro e diâmetro médio de poro de hidrogéis Alg e Alg/Biochar10.....	71
Tabela 4. Valores de pH_{PCZ} determinados para hidrogéis Alg, Alg/Biochar.	72
Tabela 5. Comparação entre as capacidades de adsorção (q_e) de alguns adsorventes testados na remoção de IBU e MB.	83
Tabela 6. Variáveis e níveis em planejamento fatorial para avaliar a adsorção dos íons Cd(II), Cu(II), Ni(II) e Pb(II) no adsorvente β -CD(CA)/QDs.....	94
Tabela 7. Grau de intumescimento, valores de pH_{PCZ} e potencial Zeta (ζ) determinados para adsorventes β -CD(CA) e β -CD(CA)/QDs a 25 °C.	99
Tabela 8. Análise de variância (ANOVA) para remoção dos íons testados.	104
Tabela 9. Melhores condições de adsorção, considerando as variáveis: tempo de contato, massa do adsorvente e pH para cada espécie individualmente e globalmente.	105

Lista de Quadros

Quadro 1. Propriedades chave em materiais voltados para adsorção e detecção de contaminantes em ambientes aquosos.	25
--	----

Lista de Abreviaturas e Siglas

ETEs	Estações de tratamento de efluentes
CME	Campo magnético externo
SPE	<i>Solid phase extraction</i> (extração em fase sólida, em português)
QDs	<i>Quantum dots</i> (pontos quânticos em português)
3D	Três dimensões
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
MA	Manufatura aditiva
AINEs	Anti-inflamatórios não esteroidais
Alg	Hidrogel impresso de alginato
PPy	Polipirrol
IBU	Ibuprofeno
ACT	Acetaminofeno
Alg/PPy	Hidrogel de alginato reticulado com polipirrol
Alg/PPy/ZnFe ₂ O ₄	Hidrogel de alginato reticulado com polipirrol contendo ferrita
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
TGA	Análise termogravimétrica
DTG	Termogravimetria derivada
DRX	Difração de raios-X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
HRMET	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
VSM	Magnetômetro de amostra vibrante
pH _{PCZ}	pH do ponto de carga zero
MF	Mistura física
Semi-IPN	Semi-interpenetrante
GA	Glutaraldeído
Ms	Magnetização de saturação
Mr	Magnetização restante
MB	<i>Methylene blue</i> (azul de metileno, em português)
RHB	Biochar de casca de arroz
RH	<i>Rice husk</i> (casca de arroz, em português)
SA	Sal de sódio de ácido algínico
AIC	Akaike Information Criterion (critério de informação de Akaike, em português)
EDX	Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia
AC	Ácido cítrico
PEG-400	Polietilenoglicol 400

Sumário

Capítulo 1	17
Introdução geral e objetivos	17
1.1. Introdução geral.....	17
1.2. Objetivos	20
1.2.1. <i>Objetivo geral</i>	20
1.2.2. <i>Objetivos específicos</i>	20
Capítulo 2	21
Estado da Arte	21
2.1. A problemática	21
2.2. Processos de adsorção de contaminantes em meio aquoso	22
2.3. Processos de detecção de contaminantes do meio aquoso	23
2.4. Otimização dos processos de adsorção e detecção	24
Capítulo 3	28
Remoção de fármacos do meio aquoso utilizando beads de alginato/polipirrol/ZnFe₂O₄ via adsorção intensificada por campo magnético externo	28
3.1. Introdução	28
3.2. Material e métodos	30
3.2.1. <i>Materiais</i>	30
3.2.2. <i>Síntese de nanopartículas de ZnFe₂O₄</i>	30
3.2.3. <i>Preparo das beads Alg/PPy e Alg/PPy/ZnFe₂O₄</i>	30
3.2.4. <i>Análises de caracterização</i>	32
3.2.5. <i>Experimentos de intumescimento</i>	32
3.2.6. <i>Experimentos de adsorção</i>	33
3.2.8. <i>Experimentos de dessorção e reutilização</i>	34
3.3 Resultados e discussão	35
3.3.1. <i>Caracterização das beads</i>	35
3.3.2. <i>Propriedades de intumescimento</i>	43
3.3.3. <i>Adsorção de acetaminofeno e ibuprofeno</i>	45
3.3.4. <i>Cinética de Adsorção</i>	48
3.3.5. <i>Isotermas de adsorção</i>	55
3.3.6. <i>Experimentos de reuso</i>	58

3.4. Conclusão	61
Capítulo 4	62
Hidrogéis compósitos de alginato/biochar impressos para remoção de contaminantes orgânicos da água de torneira via adsorção	62
4.1. Introdução	62
4.2. Materiais e métodos.....	63
4.2.1 <i>Materiais</i>	63
4.2.2. <i>Preparação de RHB</i>	64
4.2.3. <i>Impressão dos hidrogéis Alg e Alg/Biochar</i>	64
4.2.4. <i>Análise de caracterização e experimentos</i>	66
4.2.5. <i>Experimentos de adsorção</i>	66
4.2.6. <i>Experimentos de seletividade de adsorção</i>	67
4.2.7. <i>Experimentos de dessorção e reuso</i>	67
4.3 Resultados e discussão	67
4.3.1. <i>Caracterização dos hidrogéis impressos</i>	67
4.3.2. <i>Capacidade de intumescimento dos hidrogéis impressos</i>	72
4.3.3. <i>Adsorção de IBU e MB</i>	74
4.3.4. <i>Análise cinética e isotérmica</i>	78
4.3.5. <i>Experimentos de seletividade e reutilização dos adsorventes</i>	83
4.4. Conclusão	87
Capítulo 5	89
Poli(β-ciclodextrina) contendo pontos quânticos de carbono para adsorção e detecção de íons metálicos em meio aquoso	89
5.1. Introdução	89
5.2. Materiais e métodos	90
5.2.1. <i>Materiais</i>	90
5.2.2. <i>Síntese de QDs</i>	91
5.2.3. <i>Síntese de β-CD e β-CD(CA)/QDs reticulados com ácido cítrico</i>	91
5.2.4. <i>Propriedades de intumescimento</i>	92
5.2.5. <i>Métodos de caracterização</i>	93
5.2.6. <i>Experimentos de adsorção</i>	93
5.2.7. <i>Experimentos de seletividade</i>	94
5.2.8. <i>Experimentos de dessorção e reuso</i>	94
5.2.9. <i>Medições espectroscópicas e testes de detecção</i>	95
5.3. Resultados e discussão	95
5.3.1. <i>Caracterização de β-CD(CA) e β-CD(CA)/QDs</i>	95

5.3.2. <i>Processo de adsorção dos íons metálicos</i>	100
5.3.3. <i>Testes gerais de adsorção</i>	100
5.3.4. <i>Condições ideais de adsorção</i>	102
5.3.5. <i>Cinética de adsorção e isotermas</i>	105
5.3.6. <i>Experimentos de dessorção e reutilização</i>	110
5.3.7. <i>Experimentos de seletividade de adsorção</i>	111
5.3.8. <i>Propriedades espectroscópicas</i>	112
5.3.9. <i>Detecção de fluorescência</i>	114
5.4. Conclusão	118
Conclusão Geral	119
Referências	120
Anexos	129
Anexo A	129
Anexo B	130
Anexo C	131
Anexo D	132
Anexo E	133
Anexo F	134
Anexo G	135
Anexo H	136
Anexo I	137

Capítulo 1

Introdução geral e objetivos

1.1. Introdução geral

A conservação dos recursos hídricos é um dos focos de pesquisa deste século. A busca por tecnologias de detecção e purificação eficientes para reduzir a contaminação de alimentos e águas é essencial, juntamente com a redução da emissão de poluentes. Os níveis de contaminação por poluentes orgânicos e inorgânicos vêm crescendo devido ações antropogênicas, ao despejo de rejeitos industriais, à poluição humana e à atividade agrícola (de Souza et al., 2023). Nesse sentido, ações que minimizem o impacto dessa realidade são imprescindíveis. Quando se fala de remediação e controle de qualidade ambiental em meios aquosos, os processos adsorptivos e detecções *in loco* despontam como vantajosos em relação a outras abordagens como coagulação, filtração, precipitação, troca iônica, processos oxidativos e detecções de contaminantes por técnicas cromatográficas (Balasooriya et al., 2022). De modo geral, a adsorção é constituída por um método de *design* simples e de baixo custo, além de ser eficaz para uma gama de contaminantes.

Indubitavelmente, a eficiência do processo de adsorção é totalmente dependente do desempenho dos adsorventes e das condições experimentais utilizadas. Analisando as pesquisas realizadas nos últimos anos acerca desse tema, a otimização do processo de adsorção vem sendo feita principalmente a partir do desenvolvimento de novos materiais adsorventes, melhorando os processos de adsorção e trabalhando com a modelagem matemática do processo. A avaliação de custo de produção é importante, no entanto, o custo deve ser avaliado caso a caso, levando em consideração que o próprio valor do tratamento de águas atuais não tende a ser baixo. No geral, estes variam de 10 a 450 US\$/m³ de água tratada, enquanto para adsorção é de 5 a 200 US\$/m³ (I. Ali, 2014). Com a finalidade de investir e otimizar estes processos de adsorção, as pesquisas mais recentes têm se voltado para a aplicação de materiais poliméricos como substituintes e/ou colaboradores dos adsorventes tradicionais. Nesse sentido, surge como proposta o uso de materiais poliméricos e de seus compósitos como adsorventes alternativos para íons de metais potencialmente tóxicos, corantes, fármacos e outros poluentes orgânicos emergentes (El Sayed, 2023).

De forma geral, os polímeros naturais apresentam algumas vantagens quando comparados a outros materiais adsorventes, uma vez que apresentam alta afinidade pela água, alto grau de funcionalização, podem ser porosos e de fácil manuseio e podem ser concebidos com morfologias variadas e dimensões ajustáveis (Yadav et al., 2021). Outra vantagem está no fato de que os polímeros têm sua composição ajustável sendo possível prepará-los a partir do uso de polímeros naturais e sintéticos, em colaboração, ou não.

As técnicas analíticas de monitoramento da água seguiram várias vertentes, dentre elas o uso de sensores baseados em diversos tipos de matrizes, mas principalmente polímeros, em aplicações ambientais tem atraído considerável atenção entre os pesquisadores. A estabilidade, biocompatibilidade, seletividade e grupos funcionais de materiais poliméricos que permitem afinidade por poluentes emergentes são algumas de suas principais características (Y. Cao et al., 2020).

Conforme observado na literatura, vários estudos dedicam-se a síntese de polímeros compósitos com propriedades físico-químicas e estruturais pré-definidas, haja visto que tais propriedades podem ser construídas a partir das condições experimentais de produção destes. Desse modo, é possível utilizá-los em inúmeras aplicações seja na agricultura, biomedicina, farmacêutica, usos ambientais, catálise e outras, além dos usos em processos de separação e purificação. Dentro da diversidade de combinações e formulações possíveis, os polímeros compósitos podem ser classificados com base nos papéis e funções das redes de polímeros em suas aplicações como segue: (i) matriz para imobilização (El Sayed, 2023); (ii) matriz de captação de contaminantes (Kumar et al., 2022); (iii) matriz para estruturação de *scaffolds* (Mohd Yusoff et al., 2022); e (iv) redes responsivas a estímulos externos (Silva et al., 2023).

No que se refere aos procedimentos de síntese de materiais poliméricos e compósitos e de suas potenciais aplicações, os polímeros compósitos podem interagir com substâncias específicas (adsorvatos) durante os processos adsorptivos e separá-los eficientemente de uma mistura (Ntsondwa et al., 2022). Essa capacidade também está associada à presença de uma variedade de grupos funcionais, como hidroxila ($-OH$), amina ($-NH_2$), carboxila ($-COOH$), sulfônico ($-SO_3H$), entre outros, os quais estão dispostos em sua superfície. Esses grupos definem a seletividade e a capacidade de adsorção do hidrogel (de Souza et al., 2023). A notável capacidade de intumescimento e a morfologia dos polímeros reticulados oferece uma entrada fácil e rápida do adsorvato nas redes poliméricas que forma os polímeros compósitos. É importante lembrar que essas podem ser alteradas e otimizadas pela adição de cargas na sua estrutura, conferindo

ao material maior porosidade, área superficial e capacidade de intumescimento (Cavali et al., 2023). A adição de cargas de preenchimento também pode garantir a estabilidade das estruturas, facilitando a remoção desses adsorventes da água ao término do processo de adsorção.

Tendo em vista todos esses aspectos, o desenvolvimento de polímeros compósitos para remoção e detecção de diferentes espécies, tanto como materiais adsorventes, quanto como sensores de contaminantes é de extrema importância. Por sua vez, essas metodologias devem ser constituídas de rotas financeiramente acessíveis e eficientes de reticulação, química ou física, dos polímeros. Ademais, é imprescindível que tais rotas de preparo e cargas de preenchimento escolhidas, possam introduzir certas propriedades aos materiais obtidos visando a sua aplicação final como material adsorvente.

De forma geral, essa Tese de doutorado versa sobre a síntese de compósitos poliméricos, os quais foram aplicados no processo de adsorção e detecção de metais e fármacos em meio aquoso. Com a finalidade de estudar o comportamento dos polímeros compósitos, foram sintetizados materiais com diferentes matrizes poliméricas, baseadas principalmente em polímeros naturais Além da caracterização dos materiais sintetizados, é reportada a otimização dos processos de adsorção e detecção, a avaliação de estímulos externos no comportamento adsorptivo dos materiais, a seletividade quanto à adsorção e capacidade de reuso dos materiais. Todos esses aspectos são relevantes ao considerarmos a aplicação prática desses compósitos no tratamento de águas residuárias ou não.

1.2. Objetivos

1.2.1. *Objetivo geral*

Desenvolver compósitos poliméricos utilizando principalmente polímeros naturais e materiais responsivos para que esses tenham aplicabilidade na remoção e detecção de contaminantes em meio aquoso.

1.2.2. *Objetivos específicos*

- Obter compósitos poliméricos funcionais utilizando principalmente polímeros naturais e compostos responsivos à estímulos externos;
- Demonstrar a superioridade dos compósitos frente à materiais convencionais utilizando para isso estudos prévios da literatura e diferentes técnicas de caracterização;
- Demonstrar o potencial dos materiais sintetizados como adsorventes de espécies orgânicas e metálicas em meio aquoso utilizando para isso ensaios em batelada;
- Demonstrar a capacidade dos compósitos contendo *quantum dots* (QDs) para atuarem também como detectores de espécies metálicas em meio aquoso;
- Investigar os mecanismos envolvido nos processos adsorptivos e de sensoriamento estudados;
- Avaliar a estabilidade e o potencial de reuso dos compósitos aplicados em ensaios de adsorção/dessorção consecutivos.

Capítulo 2

Estado da Arte

Nesta seção discutir-se-á acerca dos principais tópicos que motivam e embasam este estudo. Sob a luz de um apanhado bibliográfico será possível compreender que as tecnologias de monitoramento de água são amplamente utilizadas para remediação ou para detecção de contaminantes em uma variedade de aplicações de ecologias de água.

Existe na literatura uma vacância no desenvolvimento de materiais poliméricos que atendam simultaneamente as duas demandas, poucos exemplos podem ser citados como o material descrito por Ran et al. (2023) que reporta a síntese de um material polimérico para adsorção e detecção de Cr(VI) e o descrito por J. Huang et al. (2023) que reportam a produção de um material híbrido orgânico-inorgânico ativo fluorescente para Cu(II), Hg(II) e Al(III). Estas pesquisas trazem resultados promissores no aspecto de remoção e sensibilidade de detecção, geram materiais que podem reduzir o limite de detecção de contaminantes, removê-los do meio, detectá-los e diferenciá-los dentre outras espécies de forma eficiente. Além disso podem oferecer propostas inovadoras em aspecto de otimização de sistemas e bi funcionalidade de materiais, reduzindo custos de aplicação. Existe grande interesse em aumentar o volume de pesquisa para otimizar os processos existentes.

2.1. A problemática

A condição de contaminação de águas é um problema grave que requer políticas e técnicas apropriadas para monitorar e executar estratégias capazes de trazer soluções ao problema (Yousef et al., 2020). A descarga anual de águas residuais é relatada na faixa de 1.500 km³ (Kumar et al., 2022) e o aumento excessivo na demanda de água causado pelo aumento da população, expansão industrial e agrícola pode ser satisfeito evitando a contaminação dos suprimentos de água doce e melhorando o tratamento de águas residuais.

Produtos farmacêuticos, de higiene pessoal, hormônios, pesticidas, microplásticos, metais entre outras substâncias químicas, são alguns exemplos de contaminantes antropogênicos encontrados em águas. Eles atingem o meio ambiente através de efluentes de Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs), fossas sépticas, efluentes hospitalares, industriais, atividades pecuárias e armazenamento subterrâneo de resíduos domésticos. De fato, metais, espécies iônicas (orgânicas ou inorgânicas),

antibióticos e anti-inflamatórios, foram encontrados em águas residuais de países asiáticos, europeus e norte-americanos em diferentes concentrações (Zulkifli et al., 2018). A contaminação de águas, solos, águas residuais e sedimentos causada por esses poluentes é desafiadora devido à natureza complexa das amostras, resultando na dificuldade de detecção e separação desses compostos. Considerando este cenário, técnicas de remediação ambiental são aplicadas a fim de solucionar o problema. Dentre elas tecnologias capazes de detectar e remover determinados contaminantes vêm ganhando espaço na literatura. Com este trabalho propomos preencher lacunas existentes acerca da aplicação de polímeros compósitos voltados a processos de adsorção e detecção.

2.2. Processos de adsorção de contaminantes em meio aquoso

Não desconsiderando a eficiência e adequabilidade do sistema de remoção de contaminantes tradicionais, que atua evitando a proliferação de doenças de veiculação hídrica como a giardíase, cólera, diarreia e gastroenterite, porém, tal sistema não é apto para remoção de diversos contaminantes que fazem parte do modelo de vida atual (Pourhakkak et al., 2021). Para estas substâncias já existem algumas técnicas eficientes disponíveis, dentre elas o processo de adsorção se sobressai por várias características, dentre elas: A não-geração de produtos reacionais desconhecidos e tóxicos, a possibilidade de reutilizar os rejeitos em novas aplicações e de resgatar o adsorvente para novos ciclos de uso, além da ampla lista de materiais funcionalizados que podem ser testados para diversos tipos de contaminante (Abin-Bazaine et al., 2022).

Por definição, a adsorção é um fenômeno de superfície onde, pelo menos, um componente presente numa mistura (adsorvato) é movido para a superfície de um material sólido (adsorvente), por meio de interação física (fisissorção) ou de interação química (quimissorção) entre o adsorvato e a superfície do adsorvente, como expresso na **Figura 1** (Abin-Bazaine et al., 2022). A fisissorção consiste no estabelecimento de forças intermoleculares atrativas fracas no sistema. Já na quimissorção, ocorre formação de interações intramoleculares de alta energia com os átomos da superfície do adsorvente.

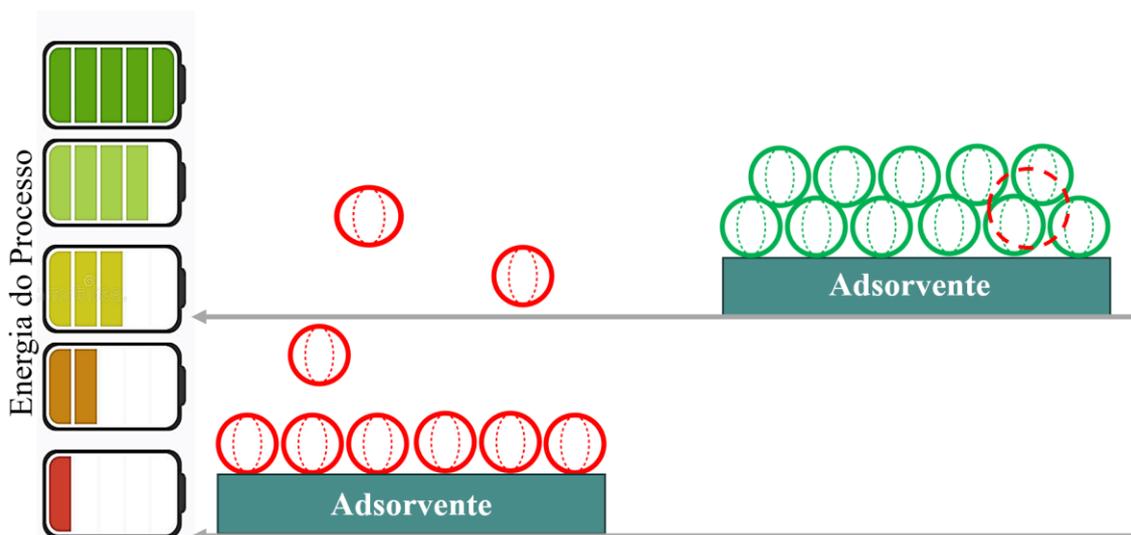


Figura 1. Representação dos processos de adsorção física (Fisissorção) e química (Quimissorção) em função da energia de ligação envolvida.

2.3. Processos de detecção de contaminantes do meio aquoso

A detecção de contaminantes tem tomado espaço no monitoramento de água e a produção de sensores diversos para determinação da qualidade da água tem aumentado significativamente (Y. Cao et al., 2020). A implantação de sensores permite medições de temperatura, pH, turbidez, condutividade, potencial de oxidação-redução, presença de nitrato e fosfato. Esses parâmetros de qualidade da água são importantes para que a água tratada possa atender ao limite de detecção definidos pelas agências regulamentadoras. No entanto, ainda há uma escassez de sensores que possam detectar múltiplas variedades de íons metálicos devido a diferenças em seu método de identificação de chave-fechadura; ainda há déficit no sensoriamento de compostos orgânicos voláteis como álcoois, corantes orgânicos, pesticidas etc.

Para enfrentar o desafio, sensores ópticos com superfície porosa, propriedades ópticas responsivas, compostos mistos entre nanomateriais e estruturas orgânicas altamente luminescentes têm sido desenvolvidos na literatura (Kumar et al., 2022). Para essa aplicação é necessário que o material desenvolvido apresente baixo custo, baixo limite de detecção, alta sensibilidade e resposta rápida, visual e em tempo real. Estes são concebidos de forma que sempre que ao captar o analito alvo no meio, gerem sinais eletromagnéticos ou sinais fluorescentes facilmente visualizáveis, permitindo obter informação relativa à detecção, quantificação e concentração do analito alvo.

O sinal pode ser produzido pela alteração de qualquer uma das propriedades ópticas do sensor por meio de absorção, simples ligação com o analito, mudança de índice de refração etc. Além disso, a aplicação de materiais de cargas opostas aos analitos são vias fáceis de aplicar um sensoriamento, a atração das cargas permite uma interação eficiente e rápida alteração de sinal de fluorescência por meio de *quenching* (Mátyus et al., 2006). Este refere-se a qualquer interação capaz de diminuir a intensidade de fluorescência de uma determinada substância, como representado na **Figura 2**.

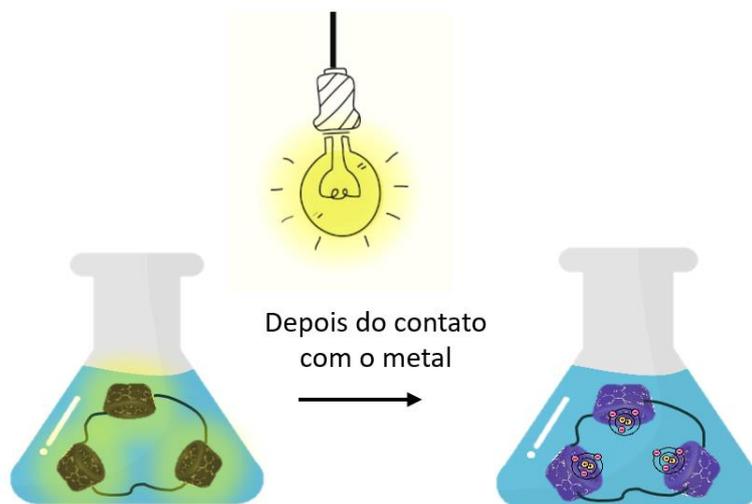


Figura 2. Representação do processo de quenching de materiais poliméricos quando em contato com analitos.

Uma variedade de processos pode resultar em extinção de sinal fluorescente, como reações de estado excitado, transferência de energia, formação de complexos e extinção colisional, aumentando assim a importância e aplicabilidade dos sensores ópticos. Além disso, as pesquisas científicas da área de materiais se mostram capaz de desenvolver materiais sensores multianalíticos que podem detectar simultaneamente vários poluentes com uma resposta rápida, *in loco* e acima de tudo, apresentando propriedades de reciclabilidade e reutilização.

2.4. Otimização dos processos de adsorção e detecção

Observadas as aplicações foco desta Tese, é preciso discutir que tipo de materiais são promissores para as aplicações em adsorção e detecção de contaminantes. Na literatura atual são pontuadas as características apresentadas no **Quadro 1**. Nota-se pelas pesquisas disponíveis na literatura que materiais poliméricos funcionalizados e/ou

compósitos com nanomateriais são largamente aplicados em remediação ambiental (El Sayed, 2023).

Quadro 1. Propriedades chave em materiais voltados para adsorção e detecção de contaminantes em ambientes aquosos.

Materiais	Propriedades			Exemplos
<i>Adsorventes</i>	Alta porosidade	Grupamentos Funcionais	Estabilidade mecânica	Cerâmicas e Polímeros
<i>Sensores</i>	Propriedades ópticas		Reprodutibilidade	Óxidos, Pontos Quânticos, Nanoemulsões

Muitas revisões podem ser encontradas sobre o uso de polímeros compósitos para a remediação ambiental (El Sayed, 2023; Rodrigues et al., 2019). A maioria dessas revisões não explora a aplicação de compósitos responsivos a estímulos durante a remediação de ambientes contaminados. Materiais responsivos podem ser aqueles que a partir de um estímulo melhoram sua capacidade de atuação ou que passam a apresentar novas propriedades como a detecção. A revisão mais completa de materiais responsivos a campos magnéticos é a de J. Ren et al. (2021), porém não abrange compósitos entre materiais magnéticos e polímeros. Existem poucos trabalhos na literatura que exploraram a aplicação de materiais inteligentes durante a remediação ambiental, trabalhos como o de Rajczykowski et al. (2022) que traz resultados animadores ao observar como um campo magnético estático melhorou os parâmetros de adsorção de biochar ferromagnéticos. Um outro exemplo interessante é a pesquisa reportada por Guo et al. (2017) que reporta a aplicação de um hidrogel dopado de pontos quânticos para detecção de mercúrio, a pesquisa apropria-se da propriedade responsiva de fluorescência do material para confirmar a presença do contaminante. Considerando a necessidade de colaborar com novos resultados na área, esta Tese demonstrará diferentes formas de explorar a potencialidade dos polímeros quando compostos com materiais responsivos.

Por exemplo, a combinação de nanopartículas magnéticas com polímeros e matrizes poliméricas resulta na formação de materiais magnéticos responsivos que podem ser efetivamente usados durante a remediação ambiental, além de facilmente recuperáveis pela aplicação de um campo magnético externo (CME). Conforme observado na

literatura, vários estudos já demonstram que um CME pode efetivamente melhorar a capacidade de adsorção de um material (González-Vázquez et al., 2020; Monzon & Coey, 2014; J. Ren et al., 2021b; Zaidi et al., 2014 Y. Ren et al., 2017). Uma infinidade de interações ocorre entre polímeros compósitos magnéticos e poluentes durante a remediação ambiental. Estes incluem ligações de hidrogênio, interações π - π , interações hidrofóbicas e interações eletrostáticas, bem como reações de complexação.

Resultados demonstram que materiais derivados de carbono podem elevar a capacidade de adsorção e reuso dos materiais, além de serem intensivamente aplicados como materiais em diversas áreas como o caso de sua aplicação para *solid phase extraction*, em português, extração em fase sólida (SPE). Esta técnica é projetada para preparação de amostras e consiste no uso de um adsorvente para etapa de pré-concentração de analitos (Silva, et al., 2023).

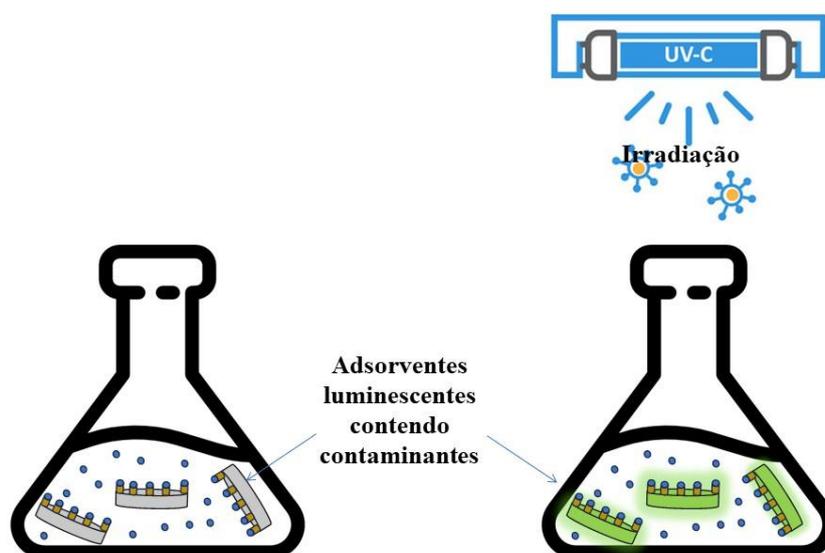


Figura 3. Esquema representando como materiais adsorventes luminescentes podem denunciar a presença de contaminantes.

Outra aplicação recente é a produção de materiais poliméricos responsivos à luz, nos quais são embutidos em suas estruturas espécies fotoativas (Ahirwar et al., 2023). Sua irradiação com luz de determinado comprimento de onda e intensidade desencadeia mudanças em suas propriedades físico-químicas durante o processo de remediação ambiental, como demonstrado na **Figura 3**. Essas mudanças incluem a excitação de elétrons das bandas de valência para as bandas de condução e isomerização da configuração cis para trans, bem como mudanças em sua porosidade, textura ou composição química. Alguns pesquisadores fazem uso dessas transformações

fotoinduzidas e responsivas à luz para desenvolver adsorventes eficientes e sensores de alta sensibilidade para remediação ambiental. Um exemplo disso é a composição de polímeros com *quantum dots* (QDs), estes são geralmente definidos como uma classe de nanopartículas de carbono com tamanhos de aproximadamente 10 nm (Bimberg et al., 1997). Os grupos funcionais oxigenados e/ou nitrogenados nas superfícies dos QDs modificam suas estruturas de superfície e tamanhos de partícula, assim eles exibem o efeito de confinamento quântico. QDs também possuem uma capacidade superior de transportar cargas. Sendo assim, são nanomateriais interessantes para as aplicações de adsorção e detecção de uma grande variedade de contaminantes.

Capítulo 3

Remoção de fármacos do meio aquoso utilizando beads de alginato/polipirrol/ZnFe₂O₄ via adsorção intensificada por campo magnético externo

3.1. Introdução

Está bem estabelecido que a produção em larga escala de compostos farmacêuticos requer o controle dos processos desde a produção até seu destino. Dentre os milhares de fármacos existentes no mercado, os anti-inflamatórios não esteroidais – (AINEs) e os analgésicos são as duas classes de medicamentos mais prescritos e adquiridos sem receita. O consumo exagerado dessas drogas tem estreita relação com sua presença recorrente em fontes de água potável. Devido à sua alta mobilidade, persistência e resistência à degradação, a remoção dessas drogas do meio aquoso é um desafio. Para lidar com isso, os pesquisadores têm trabalhado no desenvolvimento de várias técnicas e estratégias para tratar águas e águas residuais contaminadas por medicamentos. Conforme observado, a adsorção é considerada um dos processos de maior destaque para a remoção desses fármacos da água, principalmente por suas características (por exemplo, facilidade de aplicação, baixo custo, diversidade de adsorventes, entre outras). A versatilidade dos materiais adsorventes para a remoção de diferentes compostos poluentes também é uma vantagem adicional.

Conforme verificado na literatura, a aplicação de um material adsorvente de baixo custo, fácil regeneração e ambientalmente correto tem atraído grande atenção. Assim, é fácil encontrar estudos que investiguem resíduos de biomassa, polímeros naturais, compósitos poliméricos e até mesmo nanopartículas de compostos metálicos para a adsorção de fármacos. Com o desafio de alcançar a máxima eficiência de remoção em um tempo mínimo e trabalhar com sistemas que requerem poucos ajustes no meio de tratamento, os pesquisadores têm concentrado esforços para aumentar a eficiência dos adsorventes. Em geral, os adsorventes são projetados considerando aspectos químicos e físicos que controlam as propriedades morfológicas, mecânicas (isto é, durabilidade) e de superfície de tais materiais. Dependendo da natureza físico-química, os adsorventes podem ser dotados de propriedades responsivas que favorecem o processo de adsorção. Adsorventes com propriedades magnéticas, por exemplo, são atrativos não apenas por

serem prontamente recuperados do meio de tratamento, mas também pela possibilidade de modular as características físico-químicas do adsorvente quando na presença de um CME, conforme explicado por (J. Ren et al., 2021a). Materiais, incluindo aqueles à base de polímeros, produzidos com nanopartículas magnéticas podem ser afetados pela força de Lorentz.

De um modo geral, um CME pode ser aplicado para melhorar o desempenho da adsorção, afetando as propriedades físicas e químicas dos solventes e a estrutura dos adsorventes magnéticos. Este fenômeno de intensificação pode estar associado a um efeito de memória magnética relatado primeiramente por Lychagin (1974). O CME altera o momento dipolar das moléculas que formam o adsorvente, causando efeitos de agregação. Como resultado, essas moléculas tornam-se estáveis e grandes o suficiente para que, mesmo após a remoção do CME, seja difícil restaurá-las à sua posição original. Assim, essas aglomerações sob a influência da memória magnética são quase permanentes. Ao se tratar de materiais poliméricos preenchidos com ferritas, que são óxidos de origem ferrimagnética, é possível supor uma influência perceptível no processo de reticulação desses adsorventes, o que se refletirá em suas propriedades físicas, químicas, morfológicas e capacidade adsorvente (Zaidi et al., 2014).

Para investigar os benefícios associados ao uso de um CME na adsorção de dois medicamentos consumidos mundialmente, ibuprofeno (IBU) e acetaminofeno (ACT), cada vez mais presentes na água (González Vázquez et al., 2020) neste capítulo, propomos o uso de beads compostas de alginato, polipirrol (PPy) e ferrita de zinco (ZnFe_2O_4). Alginato é um polissacarídeo natural extraído comercialmente de algas marrons que exibe uma estrutura altamente funcionalizada (principalmente grupos hidroxila e carboxílico) capaz de formar materiais ionicamente reticulados com cátions bivalentes (de Souza et al., 2023). Propriedades adicionais como biodegradabilidade e atoxicidade estimularam a preparação de diferentes materiais usando alginato para usos de adsorção. Por outro lado, a natureza hidrofílica do alginato limita sua capacidade de interagir com drogas hidrofóbicas, o que prejudica o desempenho de adsorção. Para superar isso, alginato foi combinado com PPy, um polímero sintético com propriedades condutoras e alta resistência mecânica (Heybet et al., 2021). Além de melhorar a capacidade de interagir com drogas hidrofóbicas, o PPy pode melhorar a durabilidade dos materiais à base de alginato e pode tornar esses materiais mais permissivos à influência de um campo magnético devido às suas propriedades condutoras. Para dotar as beads de propriedades magnéticas, o ZnFe_2O_4 foi selecionado devido às suas propriedades

ferrimagnéticas bem relatadas por Silva et al. (2021). Esta carga magnética pode fornecer uma capacidade de memória magnética para as beads de Alg/PPy, o que pode melhorar sua estrutura adsorvente. Experimentos em batelada (com e sem um CME) foram realizados para verificar esta hipótese. Além disso, as condições de adsorção foram otimizadas e a reutilização deste adsorvente de resposta magnética foi investigada.

3.2. Material e métodos

3.2.1. *Materiais*

Sal sódico de ácido algínico de algas marrons com uma viscosidade média (Mw na faixa de 80–120 KDa e razão M/G de 1,56), pirrol (98%), cloreto de zinco hexahidratado ($\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), de cloreto de ferro(II) tetra-hidrato ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), gelatina de pele suína e glutaraldeído foram adquiridos da Sigma-Aldrich (EUA). IBU e ACT foram adquiridos da Birzeit Pharmaceutical Company (Palestina) com 99% de pureza. cloreto de cálcio (CaCl_2) e hidróxido de potássio (KOH) foram obtidos da Êxodo Científica (Brasil). Todos os produtos químicos eram de grau analítico e foram usados sem purificação adicional.

3.2.2. *Síntese de nanopartículas de ZnFe_2O_4*

Os óxidos de ZnFe_2O_4 foram sintetizadas pelo método sol-gel proteico previamente descrito por (Silva et al., 2021). Resumidamente, 0,5 g de gelatina, 0,25 g de $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0,25 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (relação de massa 2:1:1) foram homogeneizados em 100 mL de água destilada sob agitação à temperatura ambiente. Em seguida, foram adicionados 10 mL de solução de KOH (1 mol/L) permitindo a hidrólise da solução. O sistema foi aquecido a 40 °C e mantido sob agitação magnética constante por 1 h. Em seguida, o material sintetizado foi seco em estufa a vácuo por 24 h a 80 °C e calcinado por 2 h a 1000 °C.

3.2.3. *Preparo das beads Alg/PPy e Alg/PPy/ ZnFe_2O_4*

Uma solução ácida de pirrol (0,1 mol/L) foi preparada usando HCl (1 mol/L) e, em seguida, adicionada gota a gota a uma solução aquosa de Alginato (3 % em massa) até atingir uma proporção de volume de 1:10 (0,15 mg/1500 mg). A solução resultante foi agitada durante 30 min a 80 °C. Para prosseguir com a polimerização oxidativa do pirrol, uma solução de FeCl_2 (2 mol/L) foi adicionada lentamente até que a cor da solução

mudasse para preto. O sistema reacional foi mantido sob agitação por mais 5 h a 5 °C. Em seguida, a solução contendo os polímeros foi colocada em bolsa de diálise (MWCO 12–14 KDa Spectra/Por[®]) e dialisada em água destilada por 24 h. A solução purificada de PPy e alginato foi armazenada para a segunda etapa.

As beads foram preparadas de acordo com a metodologia descrita por Heybet et al. (2021). A solução de Alg/PPy foi gotejada (1 mL/min) em uma solução de CaCl₂ (3% em massa), que foi mantida sob leve agitação (50 rpm). As beads, formados instantaneamente devido à gelificação ionotrópica das cadeias de alginato, foram recuperados da solução de CaCl₂ após 60 min e lavados em água destilada (100 mL) para eliminar o excesso de íons Ca²⁺. Em seguida, as beads purificadas foram embebidas em uma solução de glutaraldeído (3 % em massa) pH 3, por 60 min para reticular os polímeros quimicamente. Finalmente, as beads duplamente reticuladas Alg/PPy reticuladas foram cuidadosamente lavadas em água destilada (2 x 100 mL) e secas em estufa (50 °C por 12 h).

As beads magnéticas de Alg/PPy contendo ZnFe₂O₄ (marcadas como Alg/PPy /ZnFe₂O₄) foram preparadas usando o mesmo protocolo experimental. No entanto, 10 mg de ZnFe₂O₄ foram dispersos em solução de Alg/PPy (10 mL) antes dos processos de reticulação (com CaCl₂ e glutaraldeído). A razão de massa entre polímeros e ZnFe₂O₄ foi fixada em 10:1 com base em experimentos anteriores. A **Figura 4** resume as etapas experimentais para preparar os materiais estudados neste trabalho.

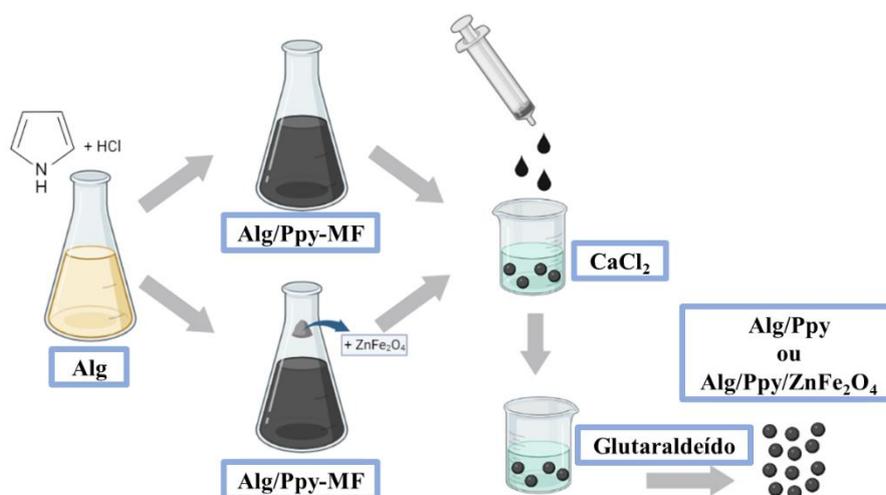


Figura 4. Esquema de preparo das beads.

3.2.4. Análises de caracterização

Os espectros obtidos na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram registrados em um espectrômetro Shimadzu IR-Affinity-1 (Japão). Os espectros foram registrados a partir de discos KBr na faixa de 400–4000 cm^{-1} , com 64 varreduras por amostra e resolução de 2 cm^{-1} . As Análises Termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um analisador Shimadzu DTG60 (Japão) operando em uma faixa de temperatura de 25–700 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e fluxo de nitrogênio (20 mL/min). Os padrões de difração de raios-X (DRX) foram registrados em um difratômetro Siemens D500 (Alemanha) equipado com uma fonte Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando na faixa de 2θ de 10°–80° (1°/ min), trabalhando a 40 kV e 1,75 mA. A resposta magnética das beads preparadas (Alg/PPy e Alg/PPy/ZnFe₂O₄) foi estudada à temperatura ambiente usando um VSM – (Lake Shore VSM 7400, EUA). As características morfológicas foram examinadas usando Microscopia eletrônica de varredura – (MEV), equipamento JEOL JSM-6610LV (EUA) operando a 10 keV. As amostras foram pulverizadas com ouro antes de obter as imagens de MEV.

O pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) das beads preparados foi determinado pelo método de adição sólida (Yadav et al., 2021). Resumidamente, soluções de NaCl (0,1 mol/L, 30 mL) com uma faixa de pH de 2,0 a 10,0 foram preparadas usando HCl (0,1 mol/L) ou NaOH (0,1 mol/L) com o auxílio de um medidor de pH (Hanna Instruments modelo HI2211, EUA) e colocados em frascos cônicos. Em seguida, 20 mg de amostras de beads secos foram adicionados aos frascos, que foram agitados em agitador orbital (150 rpm) por 24 h. O pH final de cada solução foi medido novamente usando o pHmetro. A diferença entre os valores de pH final e inicial (ΔpH) foi plotada contra os valores de pH iniciais. Os valores de pH_{PCZ} foram estimados a partir do ponto de interseção da linha horizontal no eixo x no gráfico onde ΔpH é zero. Para avaliar o efeito de um CME no pH_{PCZ} , experimentos semelhantes foram conduzidos expondo as amostras de beads a ímãs permanentes de neodímio cilíndricos (NdFeB, 40 × 20 mm, N52) que foram posicionados a 5 cm de ambos os lados do frasco contendo o sistema de adsorção. Estas experiências foram realizadas em triplicata.

3.2.5. Experimentos de intumescimento

A capacidade de absorção de água das beads de Alg/PPy e Alg/PPy/ZnFe₂O₄ foi avaliada imergindo-as em diferentes condições de intumescimento por 3 h (tempo de equilíbrio). Amostras de beads pré-pesadas (cerca de 20 mg) foram colocadas em frascos

Erlenmeyer de 50 mL cheios com o meio de intumescimento (30 mL) à temperatura ambiente. Após 3 h, as beads intumescidas foram recuperados, colocados em papel toalha para retirar o excesso de água da superfície e pesados novamente. O grau de intumescimento máximo sob as diferentes condições de intumescimento foi calculado usando a Eq. (1):

$$\text{Intumescimento} = \frac{(w_m - w_s)}{w_s} \quad (1)$$

onde w_m se refere ao peso da amostra intumescida, enquanto w_s é o peso da amostra seca. Aqui, o grau máximo de intumescimento para as beads preparadas foi determinado em água destilada, solução de IBU (1 mol/L) e solução de ACT (1 mol/L), respectivamente.

Experimentos adicionais também foram realizados para investigar o efeito do pH na capacidade de intumescimento das beads. Neste caso, amostras de beads secas (20 mg) foram deixadas intumescer em água destilada (30 mL) com o pH ajustado de 2,0 a 10,0 pela adição de HCl (0,1 mol/L) ou NaOH (0,1 mol/L). Esses experimentos foram conduzidos em temperatura ambiente e após 3 h, as beads intumescidas foram recuperados e pesados novamente. Eq. (1) foi usada para calcular o grau máximo de intumescimento sob os diferentes pHs.

Todos os experimentos de intumescimento descritos anteriormente também foram realizados expondo as beads à um CME usando ímãs de NdFeB conforme descrito nos experimentos de PCZ. Novamente, todos esses experimentos foram feitos em triplicata.

3.2.6. Experimentos de adsorção

Para experimentos de adsorção, quantidades específicas de beads secas foram colocadas em frascos erlenmeyer de 250 mL preenchidos com soluções IBU ou ACT (50 mL) em concentrações iniciais fixas (C_0), temperatura e pH. Os recipientes contendo as soluções + beads foram mantidos em agitador orbital (150 rpm). Em intervalos de tempo pré-determinados (5–120 min), uma alíquota de 500 μ L foi retirada das soluções de fármacos usando uma seringa de plástico, filtrada através de um filtro de seringa de 0,45 μ m e colocada em uma cubeta de quartzo para análise em um espectrofotômetro PerkinElmer Lambda 35 UV-Vis (Canadá). As medições de absorvância foram feitas a 220 e 429 nm para IBU e ACT, respectivamente. Após cada medição de UV-Vis, as alíquotas foram devolvidas aos frascos Erlenmeyer.

Para otimizar o processo de adsorção, os seguintes parâmetros experimentais foram variados: dose de beads (10–50 mg), concentração inicial da droga (50–350 mg/L), pH da solução (5–7) e temperatura (25–55 °C). Aqui, o pH da solução foi ajustado pela adição de soluções de HCl (0,1 mol/L) ou NaOH (0,1 mol/L), enquanto as variações de temperatura foram feitas usando um banho termostático. O desempenho de adsorção de beads Alg/PPy e Alg/PPy/ZnFe₂O₄ para IBU e ACT foi avaliada calculando os valores de eficiência de remoção Q (%) e capacidade de adsorção q_t (mg/g) usando as Eqs. (A5) e (A6) apresentadas no **Anexo A** deste trabalho. É importante descrever que C_0 é a concentração inicial de adsorbato, C_e a concentração restante após o período de contato com o adsorvente, V é o volume da solução e m é a massa de adsorvente utilizada.

3.2.8. Experimentos de dessorção e reutilização

A dessorção de fármacos e a reciclagem de beads pós-usados foram investigadas para garantir a eficiência e viabilidade desses materiais no processo de adsorção. Para os experimentos de dessorção, 20 mg de beads usadas nos experimentos de adsorção anteriores foram filtrados, lavados três vezes com água desionizada (50 mL) para remover drogas fracamente adsorvidas. Em seguida, as beads lavadas foram colocadas em contato com uma solução extratora de metanol/água destilada 2:1 (6 mL). Este conjunto foi mantido sob agitação orbital (100 rpm) por 30 min em temperatura ambiente. A quantidade dessorvida de cada fármaco foi determinada por espectrofotometria UV-Vis e as eficiências de dessorção foram calculadas pela Eq. (2):

$$\text{Dessorção (\%)} = \frac{(q_{des})}{q_{ads}} \times 100 \quad (2)$$

onde q_{des} (mg/g) e q_{ads} (mg/g) são as quantidades de drogas dessorvidas e adsorvidas pelas beads. Para os experimentos de reaproveitamento, as beads regenerados foram utilizados em novos ciclos de adsorção/dessorção. Dez ciclos consecutivos de adsorção/dessorção foram realizados usando as condições de adsorção e dessorção detalhadas acima. Este experimento foi realizado três vezes.

Os testes de dessorção são realizados para avaliar a capacidade de recuperação dos materiais. Neste sentido torna-se possível a realização de testes de reaproveitamento dos polímeros sintetizados. O efeito do processo de regeneração na estabilidade das beads foi avaliado embebendo as beads na solução de extração (metanol/água destilada 2:1) a

25 °C e monitorando gravimetricamente a variação de massa. Após intervalos de 7 dias, as beads foram recuperadas da solução de extração, secas e pesadas novamente. A percentagem de perda de massa foi calculada pela Eq. (3):

$$\text{Perda de massa (\%)} = \frac{(w_i - w_t)}{w_i} \times 100 \quad (3)$$

onde w_i é o peso inicial das beads e w_t é o peso das beads no tempo t .

3.3 Resultados e discussão

3.3.1. Caracterização das beads

As análises de FTIR foram usadas para caracterizar a natureza química de Alginato e dos materiais preparados, conforme mostrado na **Figura 5**. O espectro de FTIR de alginato mostrou uma banda larga na faixa de 3700–3200 cm^{-1} devido ao estiramento O–H dos grupos hidroxila e bandas em 2924 e 2858 cm^{-1} devido às vibrações de estiramento das ligações C–H. As bandas observadas em 1625 e 1434 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento C=O assimétrico e simétrico dos grupos carboxílicos. As bandas em 1091 e 1027 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento C–C e C–O do anel piranose (W. Li et al., 2019). Além disso, as bandas em torno de 943, 892 e 821 cm^{-1} estão associadas a diferentes modos de vibração das unidades gulurônicas e manurônicas do alginato. O espectro da mistura física (MF) Alg/PPy (denotada como Alg/PPy-MF) exibiu as bandas características de Alginato com a contribuição de bandas associadas ao PPy. A banda atribuída ao estiramento N–H do anel pirrólico geralmente observada na faixa de 3500–3400 cm^{-1} é sobreposta pela banda do estiramento O–H (faixa de 3700–3300 cm^{-1}). O deslocamento dessa banda para uma faixa de número de onda maior pode indicar a interação dos grupos alginato e PPy por ligação de hidrogênio. A banda observada em 1735 cm^{-1} é atribuída ao estiramento assimétrico C=O de grupos carboxílicos ionizados de alginato. Novas bandas em 1568 e 1450 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento C=C do anel pirrol, enquanto as bandas em 1310 e 811 cm^{-1} são devidas ao estiramento C–N e oscilação C–H (Almulaiky et al., 2019). Está bem fundamentado por outros autores que a observação dessas bandas confirma a polimerização do PPy.

Após a reticulação ionotrópica das cadeias de alginato pelos íons Ca^{2+} , notáveis alterações foram observadas nas bandas associadas aos grupos carboxílico e hidroxila desse polissacarídeo. O espectro FTIR das beads Alg/PPy reticulados por Ca^{2+} (denotado

como Alg/PPy-Ca²⁺) exibiu um alargamento da banda atribuída ao estiramento O-H, provavelmente devido à interação dos grupos hidroxila de alginato com os íons Ca²⁺. De acordo com Almulaiky et al. (2019), essa mudança em relação a essa banda também pode ser devido à interpenetração das cadeias PPy na rede Alg-Ca²⁺. A reticulação de cadeias de alginato com Ca²⁺ também ampliou e deslocou as bandas atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico C=O dos grupos carboxílicos para números de onda menores (1610 e 1420 cm⁻¹, respectivamente). Normalmente, essas mudanças nas bandas do espectro alginato confirmam a reticulação ionotrópica.

Alg/PPy-Ca²⁺ reticulados ionicamente foram posteriormente tratados com glutaraldeído (GA) para promover sua reticulação química. Essa etapa adicional foi necessária para se obter um material mecanicamente estável, pois a reticulação ionotrópica não foi suficiente para garantir essa característica. Em geral, uma estrutura acetal é formada devido à reação entre os grupos aldeído de GA e grupos hidroxila de alginato. Conforme observado no espectro Alg/PPy (**Figura 5**), as bandas na faixa de 1100–980 cm⁻¹ exibiram uma intensidade maior provavelmente devido à contribuição do estiramento C–O–C, C–C e C–O. O aumento dessas ligações pode estar associado a reticulação do GA com alginato, conforme explicado por (S. Huang et al., 2014). A reação com GA deve ocorrer preferencialmente com as unidades manurônicas de alginato, uma vez que suas unidades gularônicas são reticuladas por íons Ca²⁺. Além disso, as análises de FTIR indicam o sucesso da reticulação dupla das cadeias de alginato, o que permite inferir que as beads de Alg/PPy são formados por uma rede semi-interpenetrante (Semi-IPN).

Em comparação, o espectro de FTIR de Alg/PPy/ZnFe₂O₄ é bastante semelhante ao espectro das beads puras. As bandas características do ZnFe₂O₄ não foram observadas porque estão sobrepostas pelas bandas provenientes da matriz polimérica. A pequena quantidade de ZnFe₂O₄ em relação aos polímeros também explica esse resultado. No entanto, nota-se o alargamento de algumas bandas associadas principalmente aos grupos funcionais de alginato. Além disso, a banda atribuída ao estiramento assimétrico C=O dos grupos carboxílicos ionizados de alginato (em 1735 cm⁻¹) exibiu uma intensidade menor. Pode-se sugerir a partir desses dados que as partículas magnéticas interagem com a matriz polimérica, o que pode ser benéfico para sua dispersão nas beads.

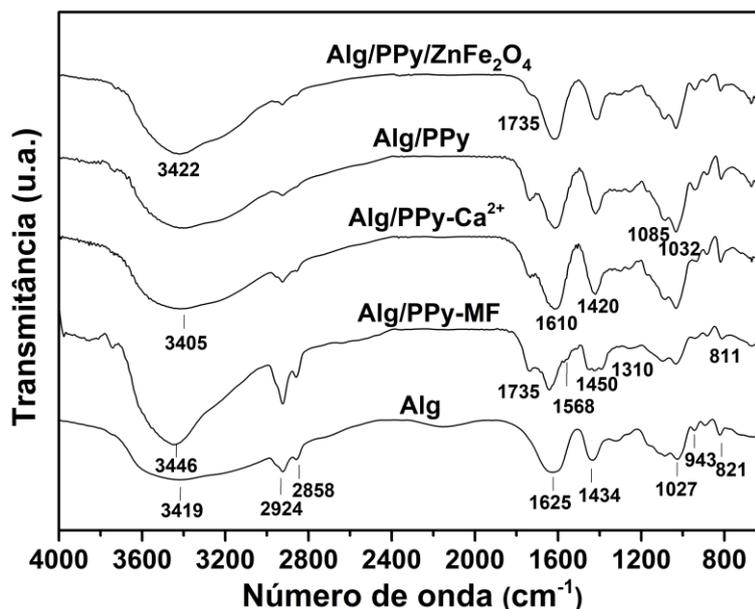


Figura 5. Espectros FTIR de alginato, Alg/PPy-MF, Alg/PPy-Ca²⁺, Alg/PPy and Alg/PPy/ZnFe₂O₄.

Análises de TGA/DTG foram realizadas para investigar o efeito da reticulação dupla no comportamento térmico das beads preparadas e a influência das partículas de ZnFe₂O₄ na matriz Alg/PPy. As curvas TGA de Alg/PPy-Ca²⁺, Alg/PPy e Alg/PPy/ZnFe₂O₄ exibiram um primeiro estágio de perda de massa devido à evaporação da água adsorvida na faixa de 30–130 °C (**Figura 6(a)**). Como observado, o Alg/PPy apresentou a menor perda de peso (em torno de 16%) nesta etapa, sugerindo que ele tem hidrofobicidade reduzida. Essa tendência ocorre devido à redução de grupos hidrofílicos (principalmente hidroxila) devido à ligação acetal formada após a reticulação química com GA. Por outro lado, a incorporação de ZnFe₂O₄ no Alg/PPy restaura a hidrofobicidade das beads, uma vez que esta carga tem afinidade com as moléculas de água. A curva TGA de Alg/PPy-Ca²⁺ apresentou outros estágios distintos de perda de massa. Na faixa de temperatura de 150–400 °C, a perda de peso (em torno de 33%) refere-se à decomposição térmica de Alg e PPy. De acordo com as curvas DTG (**Figura 6(b)**), esta etapa tem duas temperaturas máximas em 235 e 268 °C, onde a primeira pode ser atribuída à decomposição de alginato, enquanto a segunda ao PPy. A última etapa de perda de massa ocorre acima de 500 °C devido à descarboxilação de alginato e formação de CaO e Ca(OH)₂. Para Alg/PPy, a etapa atribuída à decomposição térmica de alginato e PPy (entre 150 e 400 °C) resultou em 38% de perda de massa. No entanto, o pico DTG atribuído a esta etapa foi ampliado em relação ao Alg/PPy-Ca²⁺, sugerindo uma menor

taxa de perda de massa para as beads duplamente reticulados. Além disso, o estágio de perda de massa atribuído à formação de CaO e Ca(OH)_2 foi diminuído para Alg/PPy. De acordo com Huang et al. (2014), os íons Ca^{2+} são parcialmente substituídos por GA antes da reticulação química. Esses achados corroboram os dados de FTIR e confirmam a reticulação dupla. Para Alg/PPy/ ZnFe_2O_4 , a decomposição térmica dos polímeros ocorreu em uma faixa de temperatura mais alta (entre 180 e 470 °C), e o pico DTG associado à decomposição de alginato foi deslocado para 256 °C sobrepondo o pico de PPy. Partículas de ZnFe_2O_4 interagem com a matriz polimérica, conforme demonstrado por FTIR, o que pode explicar esse aumento na estabilidade térmica em relação ao Alg/PPy. Apesar disso, a perda de peso computada para esta etapa foi semelhante à das beads sem ferrita (em torno de 38%). Destaca-se nesta análise que o peso residual a 650 °C para Alg/PPy/ ZnFe_2O_4 foi 10% superior ao observado para Alg/PPy. Esse excesso de resíduo se enquadra na massa de ZnFe_2O_4 embutido na matriz Alg/PPy, confirmando a formação do composto.

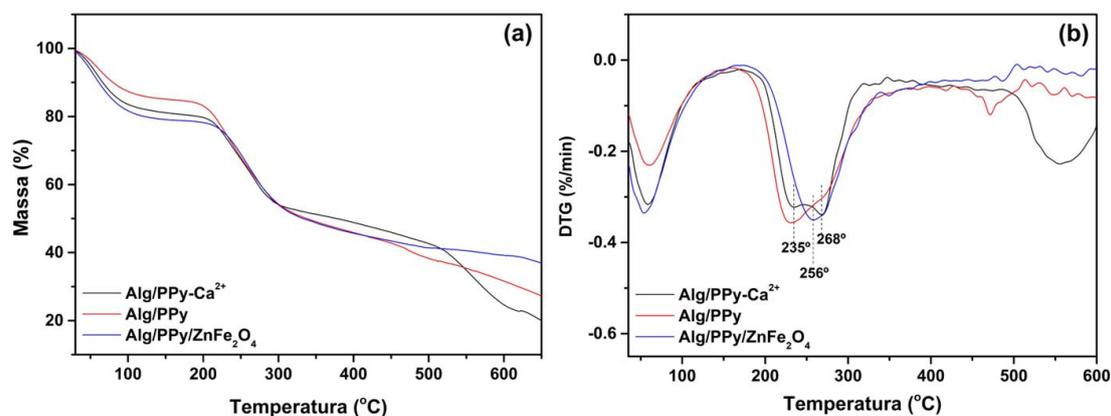


Figura 6. Gráfico (a) TG e (b) DTG de Alg/PPy e Alg/PPy/ ZnFe_2O_4 .

A caracterização estrutural das beads de Alg/PPy e Alg/PPy/ ZnFe_2O_4 foi feita por análises de DRX. A **Figura 7** mostra o padrão de difração de Alg/PPy, no qual se observa um pico em $2\theta = 10,3^\circ$ e um halo amorfo centrado em torno de $41,3^\circ$ em relação aos planos de difração de alginato. Além disso, o pico em $2\theta = 19,1^\circ$ está relacionado ao padrão típico do PPy semicristalino (Shrikrushna & Kulkarni, 2015). O padrão de difração de Alg/PPy/ ZnFe_2O_4 exibiu os picos característicos alginato e PPy com a contribuição de picos de difração atribuídos à natureza cristalina de ZnFe_2O_4 . Conforme mostrado na **Figura 7**, os picos de difração em $2\theta = 35,3^\circ$, $41,9^\circ$, $56,7^\circ$ e $62,3^\circ$ estão relacionados aos planos (311), (400), (511) e (440) dos planos únicos estrutura cúbica de

ZnFe_2O_4 [JCPDS Card No. 89-1009]. A observação destes picos confirma a presença da carga magnética na matriz Alg/PPy.

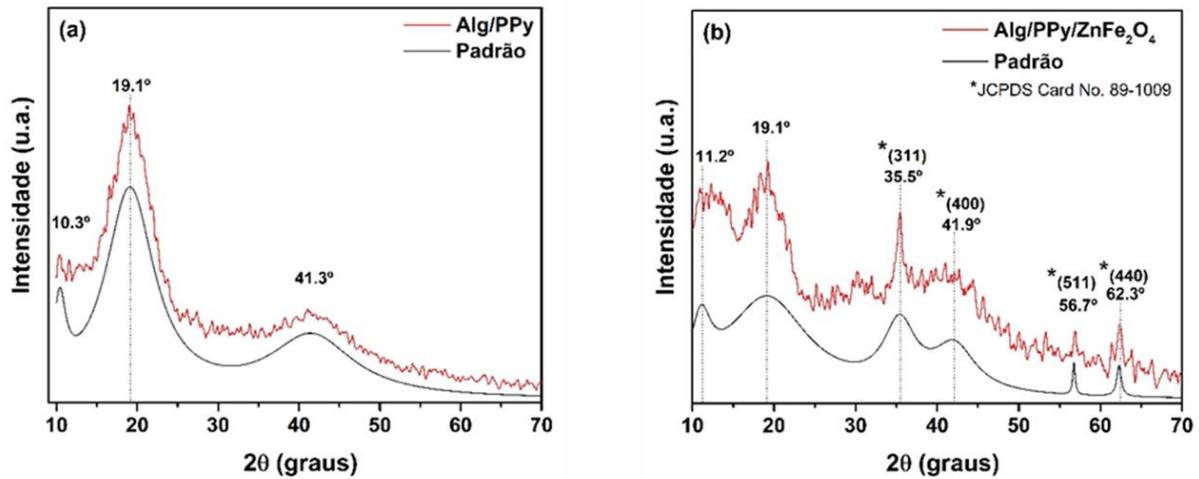


Figura 7. Os difratogramas obtidos para Alg/PPy e Alg/PPy/ ZnFe_2O_4 .

Além de exibir os picos de difração relacionados ao ZnFe_2O_4 , o padrão de Alg/PPy/ ZnFe_2O_4 também revelou um deslocamento do pico atribuído a alginato de $2\theta = 10,3^\circ$ para $11,2^\circ$. Este deslocamento pode ser considerado como uma indicação de que o arranjo cristalino de alginato é alterado devido à presença de partículas de ZnFe_2O_4 . As análises de FTIR e TGA/DTG demonstraram a interação entre alginato e ZnFe_2O_4 , corroborando esses dados de DRX.

O tamanho médio do cristalito (D) para partículas de ZnFe_2O_4 foi estimado usando a equação de Debye-Scherrer, a partir das equações (4) e (5):

$$FWHM(2\theta) = \frac{b\lambda}{D \cos \theta} \quad (4)$$

$$D = \frac{b2\pi}{FWHM(Q)} \quad (5)$$

onde $FWHM$ é a largura meia altura do pico mais intenso, 2θ é o ângulo de difração em radianos, λ é o comprimento de onda ($1,5418 \text{ \AA}$), Q é a magnitude do vetor de dispersão, b é uma constante (constante de Scherrer), que normalmente assume um valor de 0,94 dependendo da função usada para se encaixar no pico, e D é a dimensão dos cristalitos como se fossem cubos, monodispersos em tamanho (Hajizadeh et al., 2022). O tamanho

médio do cristalito foi calculado em torno de 20 nm para partículas de ZnFe_2O_4 aprisionadas nas beads de Alg/PPy/ ZnFe_2O_4 . Esse valor é consistente com outras pesquisas anteriores. Devemos considerar também que a presença de ZnFe_2O_4 na estrutura polimérica aumenta a porção cristalina da estrutura como um todo. Portanto, a quantidade dessa carga ferrimagnética nas beads permite adequar as propriedades físico-químicas e estruturais do material final.

As propriedades magnéticas das beads preparadas foram investigadas usando um VSM operando à temperatura ambiente. Os loops de histerese magnética das beads Alg/PPy e Alg/PPy/ ZnFe_2O_4 foram registrados variando o campo magnético aplicado de -20.000 a 20.000 Oe, conforme demonstrado na **Figura 8**. Para beads de Alg/PPy, o valor de magnetização de saturação (M_s) foi calculado em 31,2 emu/g, o que indica que esses materiais não exibem uma resposta magnética a ímãs de tamanhos diferentes. Por outro lado, as beads embutidas com ZnFe_2O_4 apresentam um valor de M_s de 41,9 emu/g, demonstrando que este material possui propriedades ferrimagnéticas apreciáveis devido à presença da carga magnética.

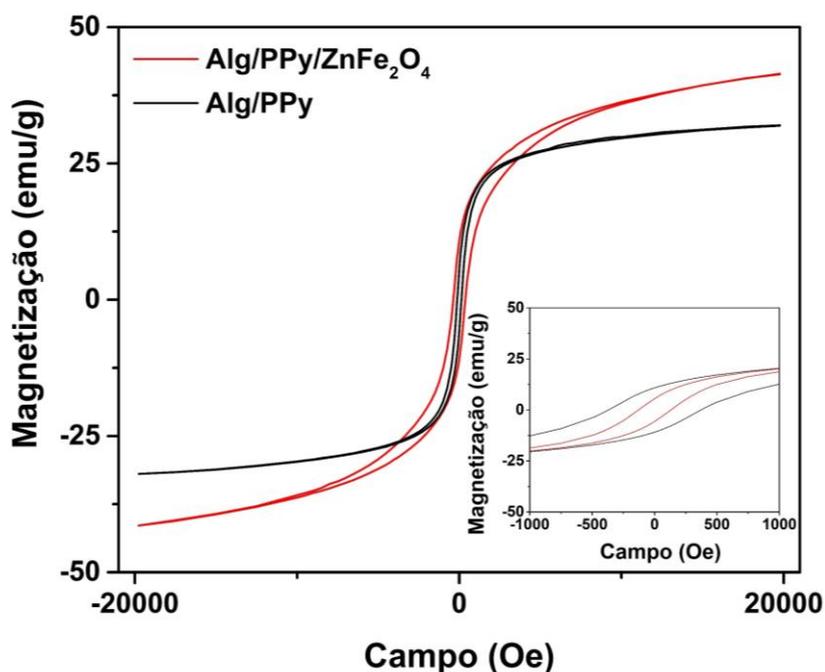


Figura 8. Gráfico VSM de Alg/PPy e Alg/PPy/ ZnFe_2O_4 .

A curva mostra um loop de histerese muito pequeno com uma magnetização restante (M_r) de $4,5 \text{ emug}^{-1}$ e uma coercividade (H_c) de 25 Oe, denotando o comportamento ferrimagnético da amostra contendo ZnFe_2O_4 . Pode-se inferir a partir

desses dados que as beads de Alg/PPy/ZnFe₂O₄ são magnéticas o suficiente para serem facilmente separadas do meio de reação usando um ímã simples, o que é benéfico de diferentes pontos de vista. Além disso, tais propriedades magnéticas permitem estimular a memória magnética desses beads, melhorando sua capacidade de transferência de massa e alterando seu desempenho. A **Figura 9** mostra imagens fotográficas destacando a capacidade das beads Alg/PPy/ZnFe₂O₄ de interagir com um ímã permanente.

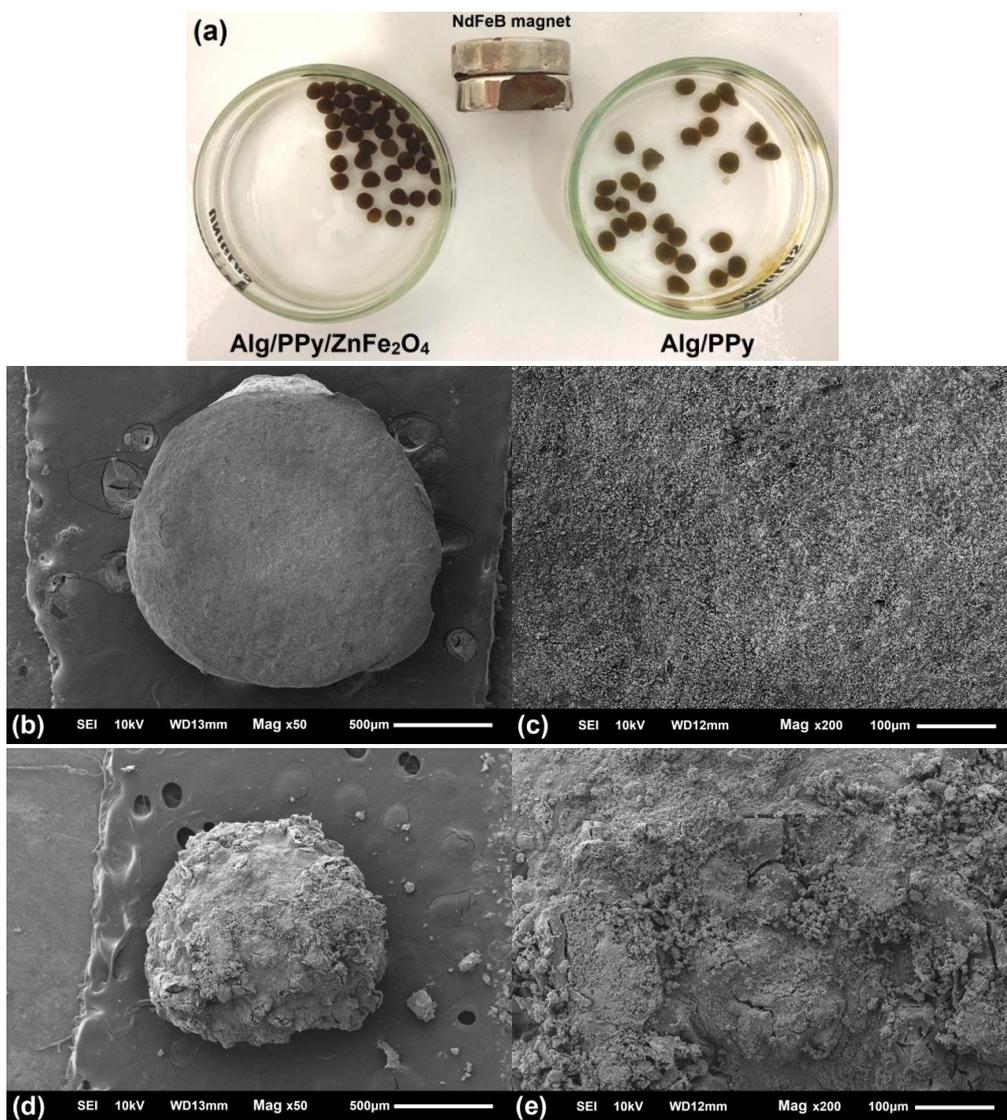


Figura 9. (a) Imagens fotográficas destacando a capacidade das beads Alg/PPy/ZnFe₂O₄ de interagir com um ímã permanente. Imagens obtidas por MEV das (b) beads Alg/PPy, (c) superfície das beads Alg/PPy, (d) beads Alg/PPy/ ZnFe₂O₄ e (e) superfície das beads Alg/PPy/ZnFe₂O₄

As imagens obtidas por MEV das beads preparadas (**Figuras 9(b)-(e)**) fornecem informações adicionais sobre a morfologia, forma e textura da superfície. De um modo

geral, Alg/PPy tem mais esfericidade do que Alg/PPy/ZnFe₂O₄. De fato, as beads compostas são mais heterogêneas, irregulares e mais ásperas na superfície, o que pode beneficiar a capacidade de adsorção dessas amostras (Yadav et al., 2021). A presença de ZnFe₂O₄ é responsável por essas discrepâncias. Conforme revelado pelas análises de caracterização anteriores, essas partículas magnéticas interagem com a matriz polimérica. Essa interação pode desencadear uma mudança morfológica tornando o Alg/PPy/ZnFe₂O₄ mais compacto e diminuindo a mobilidade das cadeias poliméricas. Assim, esse tipo de restrição impede que as cadeias poliméricas se disponham de maneira mais suave, diferente do observado nas beads puras. O tamanho médio calculado para as beads de Alg/PPy/ZnFe₂O₄ mostrou-se 12% menor em relação ao Alg/PPy (ver **Tabela 1**), corroborando esta discussão.

Tabela 1. Tamanho médio e valores de pH_{PCZ} determinados para beads de Alg/PPy e Alg/PPy/ZnFe₂O₄.

Beads	Tamanho médio (mm) ^a	pH _{PCZ}	
		com CME	sem CME
Alg/PPy	1,52 ± 0,1	6,98 ± 0,02	7,03 ± 0,01
Alg/PPy/ZnFe ₂ O ₄	1,35 ± 0,1	6,35 ± 0,03	7,01 ± 0,05

^aDados calculados a partir das beads intumescidas (n = 50).

O pH_{PCZ} é um parâmetro importante para materiais adsorventes, pois descreve a condição quando a densidade de carga elétrica em sua superfície é zero. No geral, em pH menor que pH_{PCZ}, a superfície das beads é carregada positivamente e carregada negativamente em pH acima desse valor. Conforme mostrado na **Tabela 1**, o pH_{PCZ} de Alg/PPy/ZnFe₂O₄ é menor do que o calculado para Alg/PPy, na ausência de CME, indicando que a faixa de pH onde as beads de compósito apresentam excesso de cargas negativas é ligeiramente mais ampla. Isso pode ser atribuído à diminuição de íons Ca²⁺ na superfície dos adsorventes causada pela incorporação de ZnFe₂O₄, que interage com as cadeias de alginato. A interpenetração das cadeias de PPy na fase *bulk* das beads também pode explicar esse resultado (Nandi et al., 2020). Comparativamente, o valor de pH_{PCZ} calculado para beads de Alg/PPy na ausência e presença de CME mostrou uma variação negligenciável. No entanto, a exposição das beads de Alg/PPy/ZnFe₂O₄ a um CME deslocou seu pH_{PCZ} para 7,01, sugerindo que sua carga superficial é afetada por esses estímulos externos. Conforme observado, a presença de CME encurtou a faixa de

pH onde a superfície dessas beads magnéticas é negativa. Uma vez que esta propriedade foi alterada devido a CME, pode-se supor que as propriedades das beads de Alg/PPy/ZnFe₂O₄ podem ser moduladas por este estímulo para alterar suas propriedades adsorptivas.

3.3.2. Propriedades de intumescimento

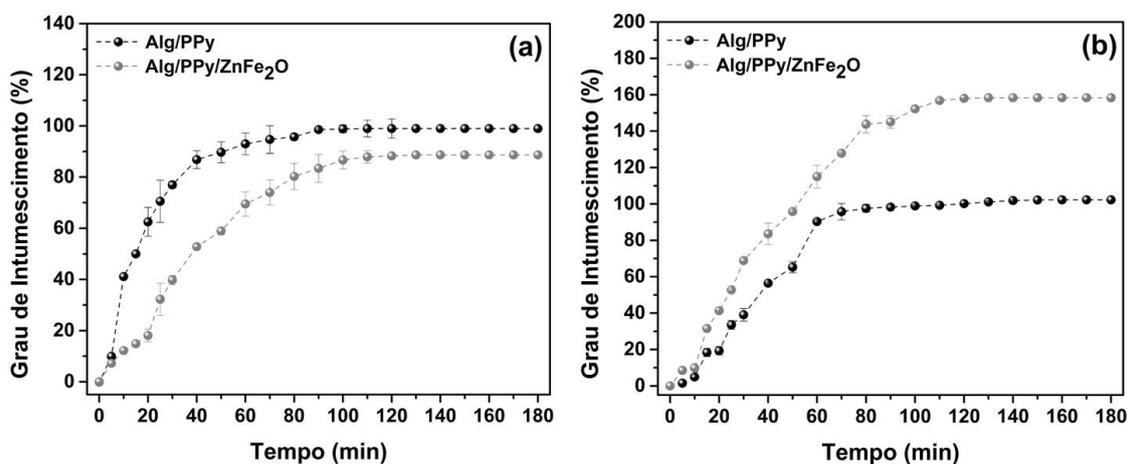


Figura 10. Cinética de intumescimento das beads realizada (a) sem CME e (b) com a presença CME.

A análise da cinética de intumescimento dos hidrogéis é necessária para determinar a capacidade dos géis de reter fluidos para aplicações de adsorção de drogas. Os ferrogéis consistem em uma matriz polimérica que contém óxidos à base de ferro. Além das propriedades moduladoras, os géis altamente reticulados, com estrutura mais rígida, intumescem menos em comparação com as mesmas redes com taxas de reticulação mais baixas, de fato, os reticuladores dificultam a mobilidade das cadeias poliméricas e, portanto, sua interação com o meio. Nas **Figuras 10 (a) e (b)** é possível observar a cinética de intumescimento das beads sintetizados, realizados em água, sem e com a influência de um CME, respectivamente. É possível notar que o material Alg/PPy tem uma capacidade de intumescimento maior que o material Alg/PPy/ZnFe₂O₄. A capacidade de intumescimento dos hidrogéis é reduzida pela impregnação de ferritas de zinco, as interações entre íons Fe³⁺ e grupos hidrofílicos da rede polimérica são mais fortes do que a interação entre água e grupos hidrofílicos (Boztepe et al., 2022). A capacidade de dilatação das beads de Alg/PPy aumenta devido ao maior número de grupos hidrofílicos na matriz polimérica. Porém, na presença de CME, beads Alg/PPy/ZnFe₂O₄ apresenta

uma capacidade de intumescimento superior a Alg/PPy e à apresentada na ausência do magnético, indicando que a presença de CME exerce influência na estrutura deste ferrogel.

A capacidade de resposta e a eficiência do processo de intumescimento magneticamente aprimorado podem ser melhoradas projetando o ferrogel para ter uma estrutura macroporosa mais deformável por meio da ação do campo magnético. A ação do campo magnético sobre a estrutura de Alg/PPy/ZnFe₂O₄ altera a interação entre os íons de ferro e os grupos hidrofílicos da base polimérica. Sob a influência do CME, a condutividade, o valor do pH, o potencial Zeta do adsorvente e os poluentes mudarão (M. Li et al., 2016). Além disso, o efeito do campo magnético aumentará o número de ligações de hidrogênio no sistema e promoverá a formação de uma rede de ligações de hidrogênio, aumentando assim a interação entre o adsorvente e a solução (J. Ren et al., 2021a).

Este efeito é analisado do ponto de vista da análise do pH_{PCZ}, apresentado na **Tabela 1** concomitantemente com o resultado apresentado na **Figura 10**, que apresenta o teste de intumescimento realizado sob influência de CME, em diferentes pHs. A **Figura 10(a)** mostra a cinética de intumescimento para beads de Alg/PPy e a **Figura 10(b)** para beads de Alg/PPy/ZnFe₂O₄, observa-se que o pH do meio influencia na capacidade de intumescimento para ambos os materiais, porém com algumas particularidades, a matriz polimérica pura apresenta alto grau de intumescimento em pH 7 e menor para pHs 6 e 5, enquanto o material contendo ZnFe₂O₄ apresenta altas taxas de intumescimento para pH 7 e 6 e menor para pH 5. Este evento corrobora àqueles apresentados nos dados pH_{PCZ} sob a influência do CME, isso porque o pH_{PCZ} dos materiais são respectivamente $6,98 \pm 0,02$ e $6,35 \pm 0,03$, então Alg/PPy apresenta uma superfície principalmente carregada positivamente em mais ácidos (pHs < 7), o que dificulta a interação do hidrogel com o meio rico em espécies H⁺ e, portanto, reduz sua capacidade de intumescimento. Alg/PPy/ZnFe₂O₄, por outro lado, é mais carregado positivamente em pHs < 6,35, o que sugere um melhor grau de intumescimento em pH 7 e uma melhora no intumescimento em pH 6 (Gharekhani et al., 2017).

No início do experimento, o grau de intumescimento aumentou rapidamente até 60 min, então a absorção de líquido diminuiu atingindo o equilíbrio em 100 min. Apesar desta cinética de expansão semelhante, a absorção de líquido por Alg/PPy/ZnFe₂O₄ parece ser um processo dependente do pH. O maior grau de intumescimento (168%) foi calculado em pH neutro, enquanto condições fortemente ácidas diminuíram o intumescimento do hidrogel. Em pH 5, grupos carboxílicos residuais de

Alg/PPy/ZnFe₂O₄ são protonados, o que reduz as forças repulsivas ânion-ânion e impede a expansão da rede de hidrogel. Assim, a absorção de líquidos não é favorecida nesta condição de pH. Por outro lado, em pH 7, os grupos carboxílicos mencionados são desprotonados, otimizando a absorção de água dentro da matriz do hidrogel.

3.3.3. Adsorção de acetaminofeno e ibuprofeno

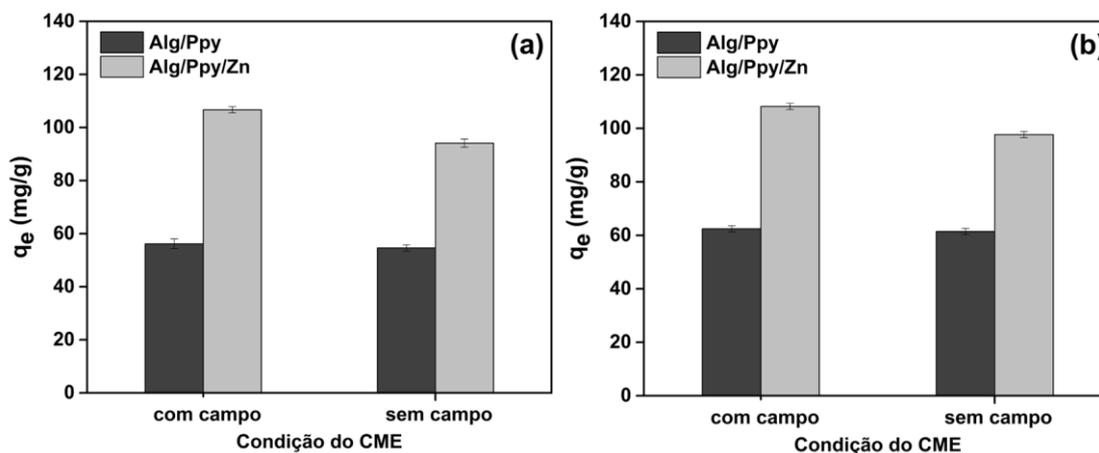


Figura 11. Efeito da presença do CME na quantidade de (a) ACT ou (b) IBU adsorvido por grama de hidrogel (q_e).

Experimentos preliminares de adsorção foram realizados para investigar as melhores condições para o processo de adsorção, modificando parâmetros como a presença ou ausência de CME (**Figura 11**), distância do CME do vaso de reação (**Figura 12**), quantidade de adsorvente (**Figura 13**), efeito do pH do meio (**Figura 14**) e temperatura (**Figura 15**). Para isso, as beads foram deixados em soluções de ACT (350 mg/L) ou IBU (350 mg/L) por 3 h, fixando-se outros parâmetros experimentais.

A presença do campo magnético conforme relatado na **Figura 11** aumenta a adsorção de acetaminofeno em 10% e a adsorção de ibuprofeno em 12% ao aplicar o material Alg/PPy/ZnFe₂O₄. Para a matriz polimérica pura, não foram observadas alterações significativas nos valores de adsorção na presença do campo magnético. A literatura relata duas formas principais de otimizar processos adsorptivos com CME: (i) Através da força de Lorentz gerada pelo campo que influencia a orientação dos íons contaminantes em solução e os transfere para o adsorvente (Zaidi et al., 2014); (ii) A exposição a CME afetando o adsorvente, através do fenômeno da memória magnética, resultando em menor potencial Zeta e morfologia mais heterogênea, o que é mais fácil de

observar em materiais que possuem alta suscetibilidade magnética. Neste capítulo, é possível relatar que a melhora nas taxas de adsorção é focada exclusivamente na ação do CME sobre o material magnético, já que a matriz polimérica não contendo ferritas não apresentou melhora nas taxas.

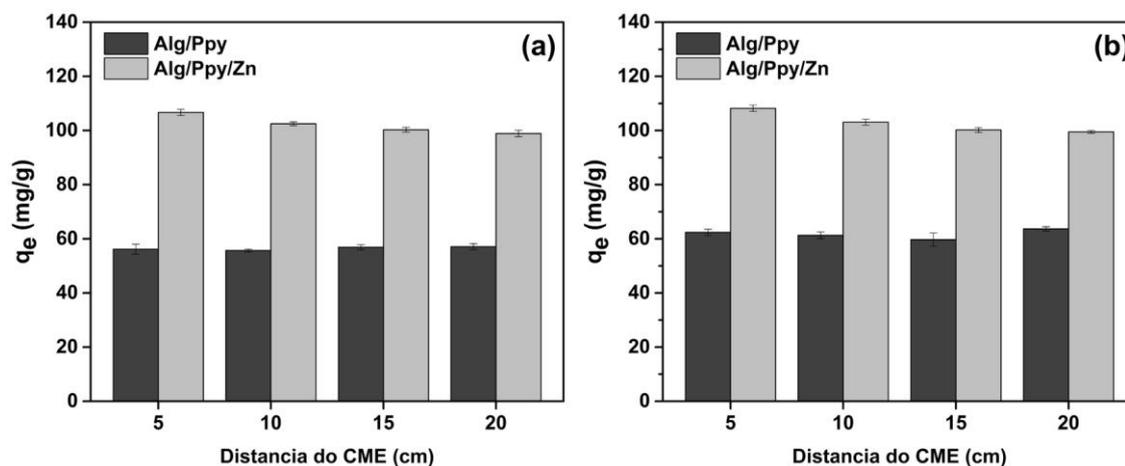


Figura 12. Efeito da distância do CME do vaso de reação na quantidade de (a) ACT ou (b) IBU adsorvido por grama de hidrogel (q_e).

Conforme explicado nas seções anteriores deste trabalho, o CME foi posicionado a 5 cm de distância do vaso de reação, para esta condição ser selecionada, foram realizados testes de adsorção com o campo em posições diferentes para ambas as drogas, a Figura 13 (a-b) mostra a proporcionalidade, pois a distância entre o recipiente e o ímã aumenta, as taxas de adsorção começam a cair, comprovando mais uma vez sua eficiência e demonstrando que ele precisa atuar sobre o adsorvente para que sua superfície preenchida com $ZnFe_2O_4$ possa ser modificada pela ação do campo.

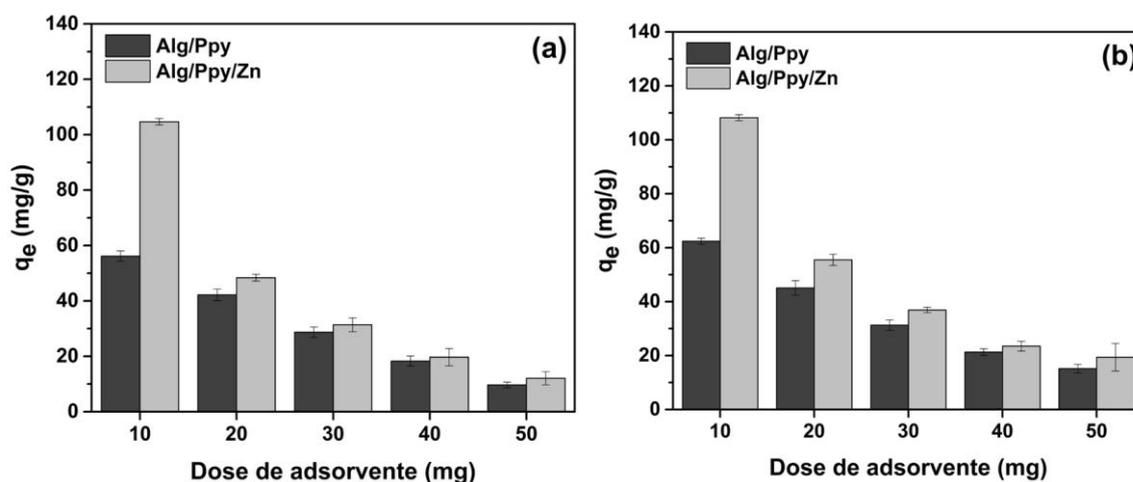


Figura 13. Efeito da dose de adsorvente na quantidade de (a) ACT ou (b) IBU adsorvido por grama de hidrogel (q_e).

No geral, para ACT e IBU, os valores de q_e diminuíram continuamente à medida que a dose de Alg/PPy ou Alg/PPy/ZnFe₂O₄ foi aumentada de 10 para 50 mg (**Figura 13**). Essa tendência é atribuível à insaturação dos sítios de adsorção pelo processo de adsorção (da Costa et al., 2021). O uso de grandes massas de beads pode reduzir a área de superfície do adsorvente, o que afeta negativamente a adsorção. Além disso, este experimento mostra que ambos os materiais têm uma capacidade superior de adsorver o IBU em comparação com o ACT e Alg/PPy/ZnFe₂O₄ parece ser mais eficiente do que Alg/PPy. Assim, considerando os resultados, novos experimentos de adsorção foram conduzidos utilizando 10 mg de beads (Alg/PPy/ZnFe₂O₄ ou Alg/PPy).

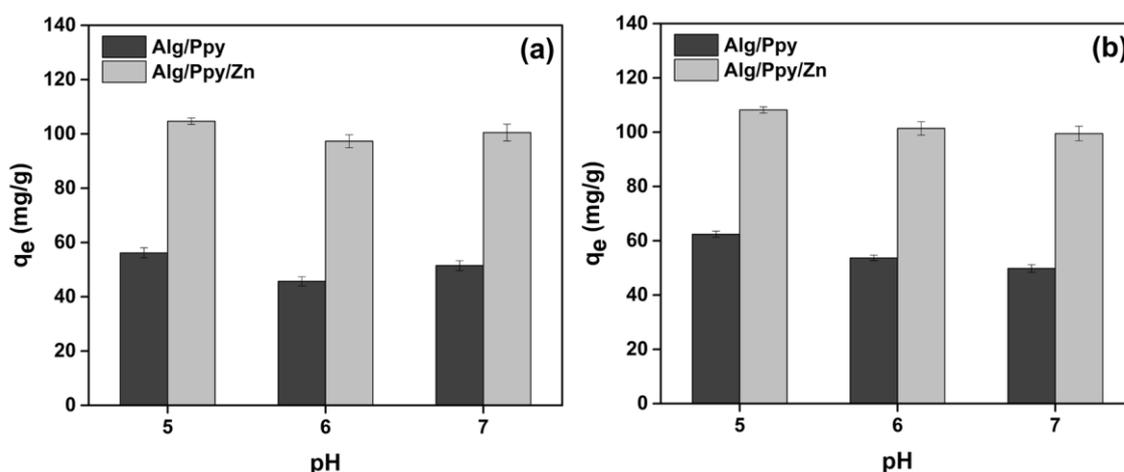


Figura 14. Efeito do pH na quantidade de (a) ACT ou (b) IBU adsorvido por grama de hidrogel (q_e).

Experimentos de adsorção realizados em diferentes condições de pH mostram que esse parâmetro tem baixo efeito nos valores de q_e calculados para IBU do que para ACT (**Figura 14(a-b)**), a mudança de pH causou perdas de capacidade inferiores a 7%. Em geral, o pH do meio pode alterar a carga superficial do adsorvente devido à protonação/desprotonação de grupos funcionais. Assim, dependendo da natureza do adsorvente, a condição de pH pode favorecer ou prejudicar a adsorção, pois afeta as propriedades superficiais do adsorvente. Com base nesses resultados, o pH das soluções de drogas foi ajustado para 7 nos outros experimentos. Este valor de pH é conveniente do ponto de vista econômico e de aplicação, pois a contaminação é encontrada em efluentes cujo pH varia de 5,5 a 7,5.

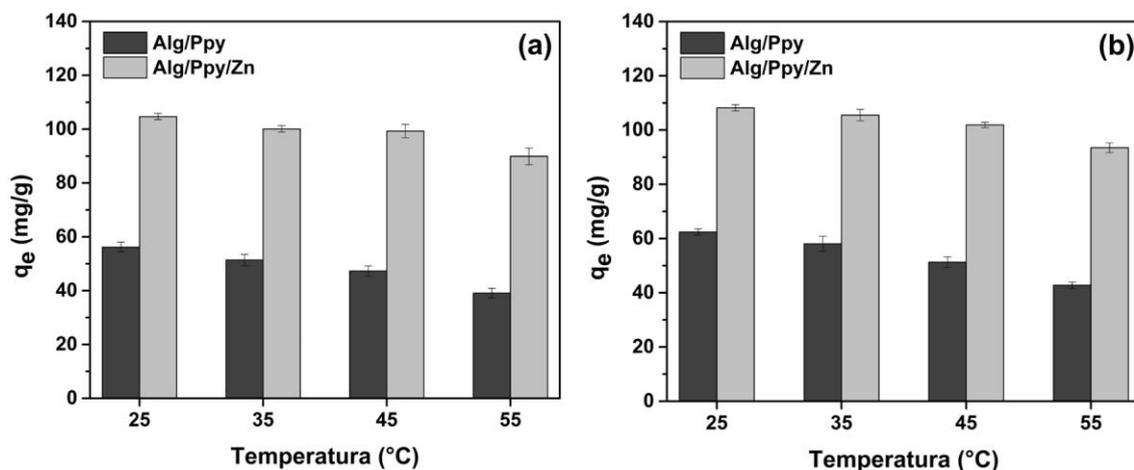


Figura 15. Efeito da temperatura na quantidade de (a) ACT ou (b) IBU adsorvido por grama de hidrogel (q_e).

A temperatura do sistema pode afetar as propriedades adsorventes e adsorbatos. Mudanças de temperatura podem afetar a mobilidade e principalmente a solubilidade dessas drogas, especialmente o acetaminofeno. Quanto ao adsorvato, seus grupos funcionais podem ser expostos e/ou prejudicados, neste experimento houve uma perda significativa da capacidade de adsorção na temperatura de 55 °C para ambos os materiais e ambos os fármacos (vide **Figura 15**). Em geral, a alta temperatura do sistema não favorece as interações adsorvente-adsorvato e favorece o processo de dessorção. Considerando os resultados apresentados, os demais experimentos de adsorção foram realizados sob efeito do campo magnético a 5 cm de distância, com 10 mg de adsorvente, em pH 7 e em temperatura ambiente.

3.3.4. Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção foi investigada para obter informações sobre o mecanismo de adsorção de ACT e IBU em Alg/PPy e Alg/PPy/ZnFe₂O₄. Os experimentos em lote foram conduzidos sob condições otimizadas, variando a concentração inicial de ACT ou IBU. Em seguida, foi calculada a quantidade de adsorvato por grama de adsorvente (q_t) em função do tempo de contato. A **Figura 16** mostra a cinética de adsorção do ACT em Alg/PPy e AlgPPy/ZnFe₂O₄, na presença e ausência de CME e **Figura 17** mostra a cinética de adsorção do IBU nas mesmas condições.

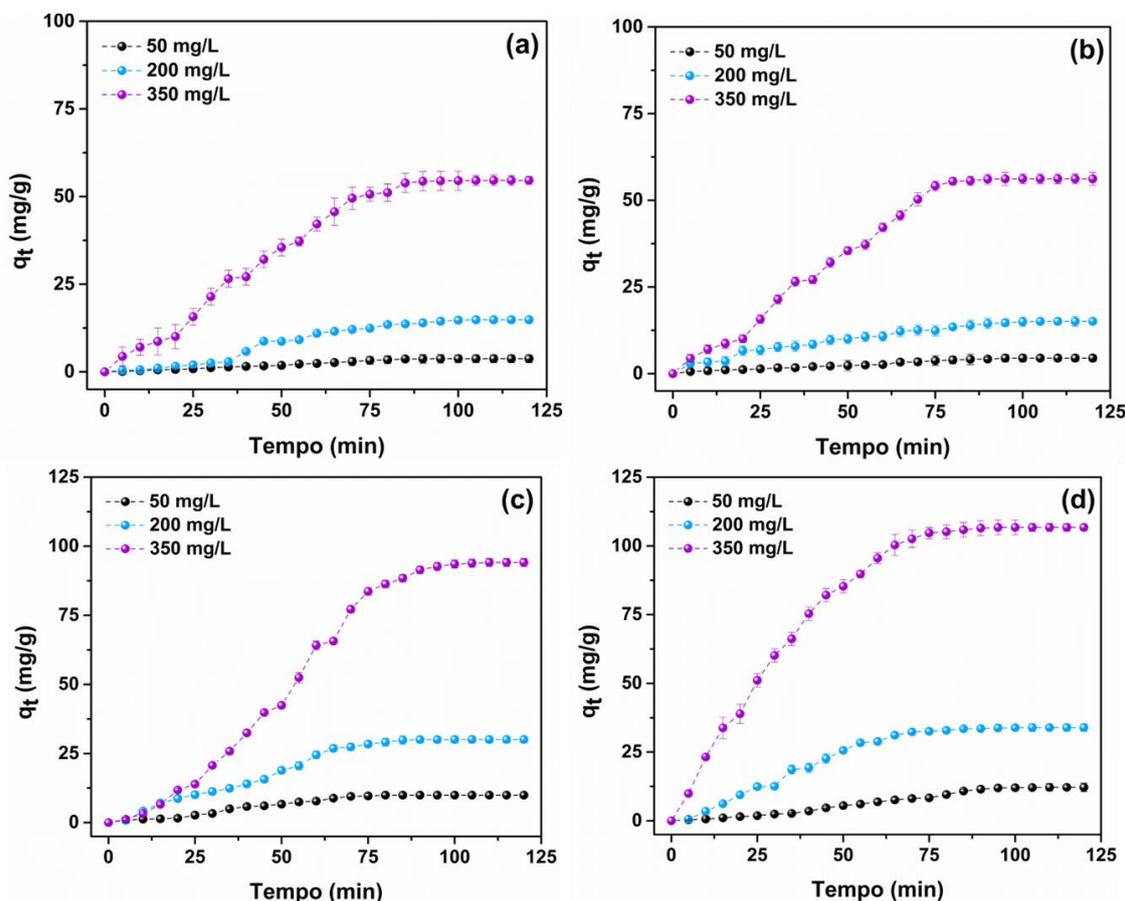


Figura 16. Quantidade de acetaminofeno adsorvido em beads, versus tempo de contato para diferentes concentrações, C_0 50 mg/L, C_0 200 mg/L e C_0 350 mg/L: **(a)** fármaco adsorvido em beads de Alg/PPy na ausência de CME, **(b)** fármaco adsorvido em beads de Alg/PPy na presença de CME, **(c)** fármaco adsorvido em beads de Alg/PPy/ZnFe₂O₄ na ausência de CME e **(d)** fármaco adsorvido em beads de Alg/PPy/ZnFe₂O₄ na presença de CME.

Deve-se notar que mais uma vez as beads de Alg/PPy não apresentam nenhuma alteração com a ação do CME. Para o processo de adsorção de ferrogel, pode-se observar que cerca de 90% da adsorção máxima de ACT e IBU sem a presença de CME ocorreu nos primeiros 75 e 80 min, respectivamente, além disso, observa-se que após 95 min, o equilíbrio foi alcançado. Para o mesmo experimento realizado na presença de CME, é possível observar para ambos os materiais uma mudança na cinética de adsorção onde cerca de 90% da adsorção máxima de ACT e IBU ocorreu nos primeiros 60 e 65 min, respectivamente. que após 80 min, o equilíbrio foi alcançado, permitindo inferir que a presença de CME acelera o processo de adsorção.

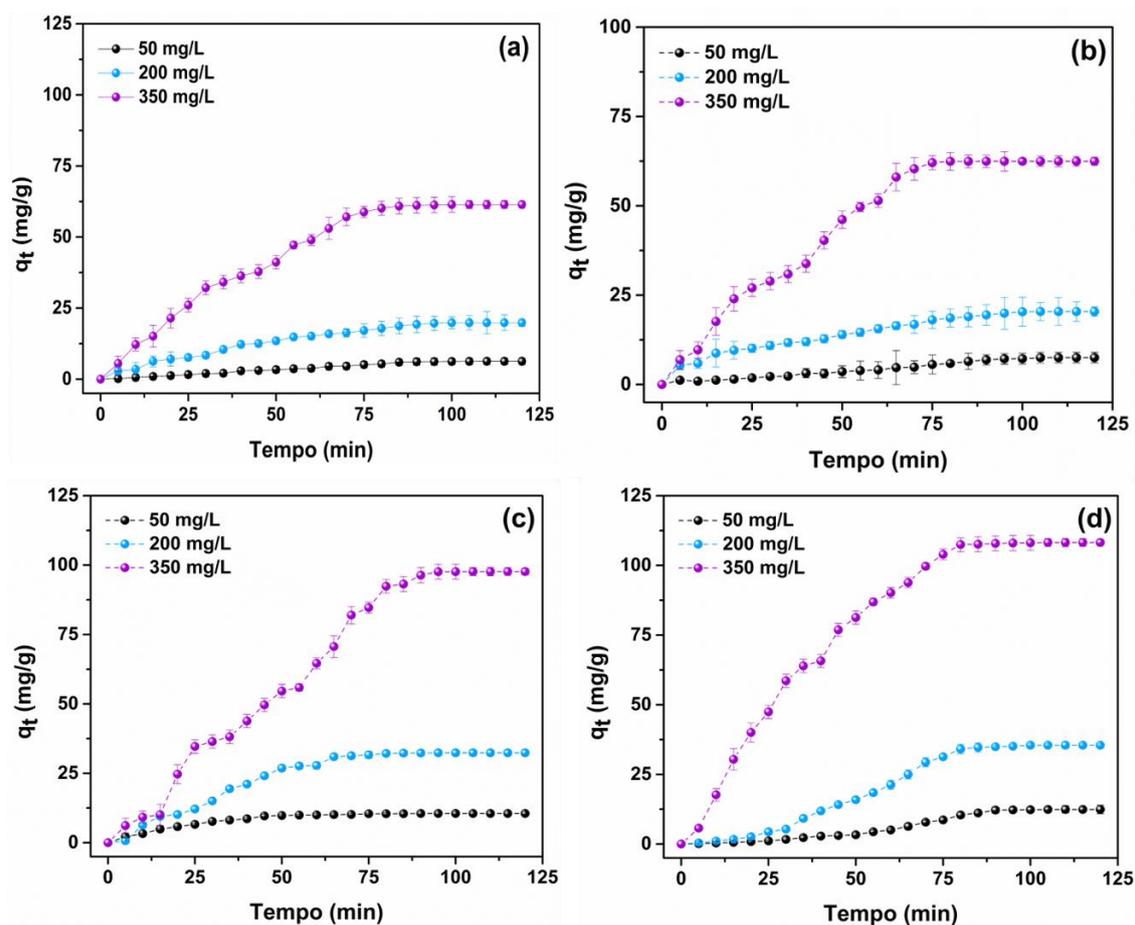


Figura 17. Quantidade de ibuprofeno adsorvido em beads, *versus* tempo de contato para diferentes concentrações, C_0 50 mg/L, C_0 200 mg/L e C_0 350 mg/L: **(a)** fármaco adsorvido em beads de Alg/PPy na ausência de CME, **(b)** fármaco adsorvido em beads de Alg/PPy na presença de CME **(c)** fármaco adsorvido em beads de Alg/PPy/ZnFe₂O₄ na ausência de CME e **(d)** fármaco adsorvido em beads de Alg/PPy/ZnFe₂O₄ na presença de CME.

Conforme observado, para ambos os adsorventes os valores de q_t aumentaram conforme a concentração inicial do fármaco aumentou de 50 para 350 mg/L. Normalmente, esse comportamento pode ser explicado pelo aumento das forças motrizes causadas pelo aumento da concentração, superando a resistência à transferência de massa de todas as moléculas entre as fases líquida e sólida. O aumento das taxas de adsorção paralelamente ao aumento da concentração do fármaco (usando uma dose fixa de adsorvente) mostra que os sítios ativos de ambos os materiais aplicados permanecem insaturados.

A cinética de adsorção é alterada através do CME ao preparar um material suscetível ao campo. O adsorvente desempenha um papel preponderante nos processos de adsorção e os estudos sobre o efeito do campo magnético sobre o adsorvente nos levam a explicar o que se observa neste trabalho. Existem vários aspectos que justificam esses

fenômenos. Eles incluem: (i) Aumento da área de superfície das contas; (ii) Alteração da camada adsorvente; (iii) Melhoria da interação eletrostática de adsorção; (iv) Estimulação da memória magnética do adsorvente, melhorando a transferência de massa; (v) Reatividade química, abordada em trabalhos como os de Jiang et al. (2015) e Ren et al. (2021).

Possivelmente a exposição ao CME afetou a topografia microscópica de Alg/PPy/ZnFe₂O₄, levando a um aumento na capacidade de adsorção. A superfície dos materiais tornou-se mais heterogênea na presença de um CME. O aumento da área superficial da amostra favoreceu a adsorção de drogas. Aparentemente, os sítios de adsorção foram ativados por dipolos orientados favoravelmente, destacando a possibilidade de CME orientar as cargas atribuídas à matriz polimérica. Em um estudo conduzido por Oshitani et al. (1999), o adsorvente pode ser muito alterado pela exposição ao campo magnético, neste trabalho foi indicado que a camada adsorvida se tornou mais espessa através do tratamento magnético. Bel'chinskaya et al. (2009) demonstram que a exposição a um campo magnético torna a superfície do adsorvente mais heterogênea, aumentando sua área superficial e, conseqüentemente, aumentando as taxas de adsorção. Uma vez que a indução magnética diminui ou cessa, também diminui a capacidade de adsorção, mas aqui temos que essas ferritas possuem um alto tempo de memória magnética, o que permite que o material mantenha boas taxas de adsorção mesmo após a remoção do campo.

Li et al. (2016) relataram que diferentes grupos funcionais têm diferentes respostas ao campo magnético. Todos os grupos funcionais ácidos de superfície, como os do alginato, podem ser influenciados pelo magnetismo, o que pode afetar a reatividade do adsorvente a uma variedade de poluentes orgânicos, caso em que se entende que a matriz polimérica pura não apresentou grandes alterações em taxas de adsorção, devido à baixa suscetibilidade magnética. Este processo de adsorção sofre a ação de atração eletrostática otimizada por CME que melhorou a interação eletrostática do composto. Por exemplo, o adsorvente Alg/PPy/ZnFe₂O₄ processou excelente reatividade com memória magnética por tratamento magnético. A memória magnética pode aumentar as cargas de superfície do material, melhorando as interações potenciais com o adsorvato (Ren et al., 2021b).

Os dados experimentais apresentados nas **Figuras 18 e 19** foram ajustados por modelos cinéticos de pseudo-primeira Eq. A7 e pseudo-segunda Eq. A8, estas apresentadas no **Anexo A** deste manuscrito. É importante descrever que a equação de

pseudo-primeira ordem (Eq. A7) permite o ajuste de dados cinéticos relativos à adsorção em sistemas heterogêneos, sendo k_1 (em min^{-1}) a constante de velocidade de primeira ordem e que a equação diferencial de pseudo-segunda ordem (Eq. A8) mostra que o processo de adsorção é movido pela diferença ($q_e - q_t$), havendo uma relação de proporcionalidade entre esta parcela e a fração de pontos de interação acessíveis no material adsorvente, em que k_2 (em $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem.

Estas fornecem informações sobre a capacidade de adsorção de Alg/PPy e Alg/PPy/ZnFe₂O₄. Os modelos foram obtidos na ausência e presença de CME para avaliar se houve alguma alteração nos parâmetros estudados. Os parâmetros cinéticos calculados a partir dos gráficos não lineares de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem estão resumidos no **Anexo B** para o experimento realizado sem a presença de CME e no **Anexo C** para o experimento realizado na presença de CME.

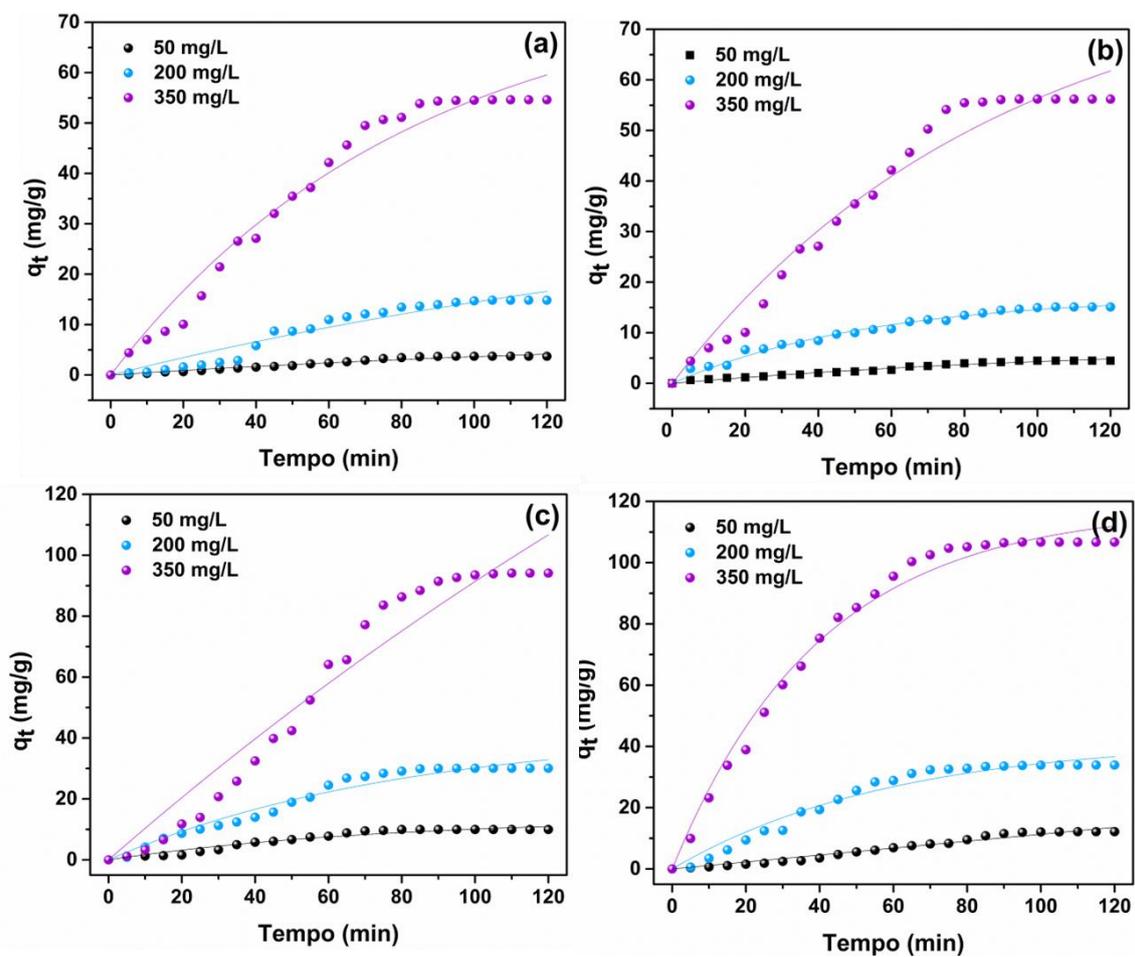


Figura 18. Gráficos de pseudo-primeira ordem para a adsorção de acetaminofeno em (a) Alg/PPy sem CME, (b) Alg/PPy com CME, (c) Alg/PPy/ZnFe₂O₄ sem CME e (d) Alg/PPy/ZnFe₂O₄ com CME.

A compatibilidade entre o modelo experimental e o calculado também é apresentada nos **Anexos B e C** e foi obtida por meio de uma equação de erro qui-quadrado (χ^2) não linear (Eq. 6), que relaciona os dados obtidos. Através desses dados de erro, torna-se possível determinar qual modelo cinético melhor representa os dados experimentais apresentados e através dos valores de R^2 , é possível discutir o melhor ajuste entre os dados e o modelo cinético apresentado.

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{e(\text{exp})} - q_{e(\text{cal})})^2}{q_{e(\text{cal})}} \quad (6)$$

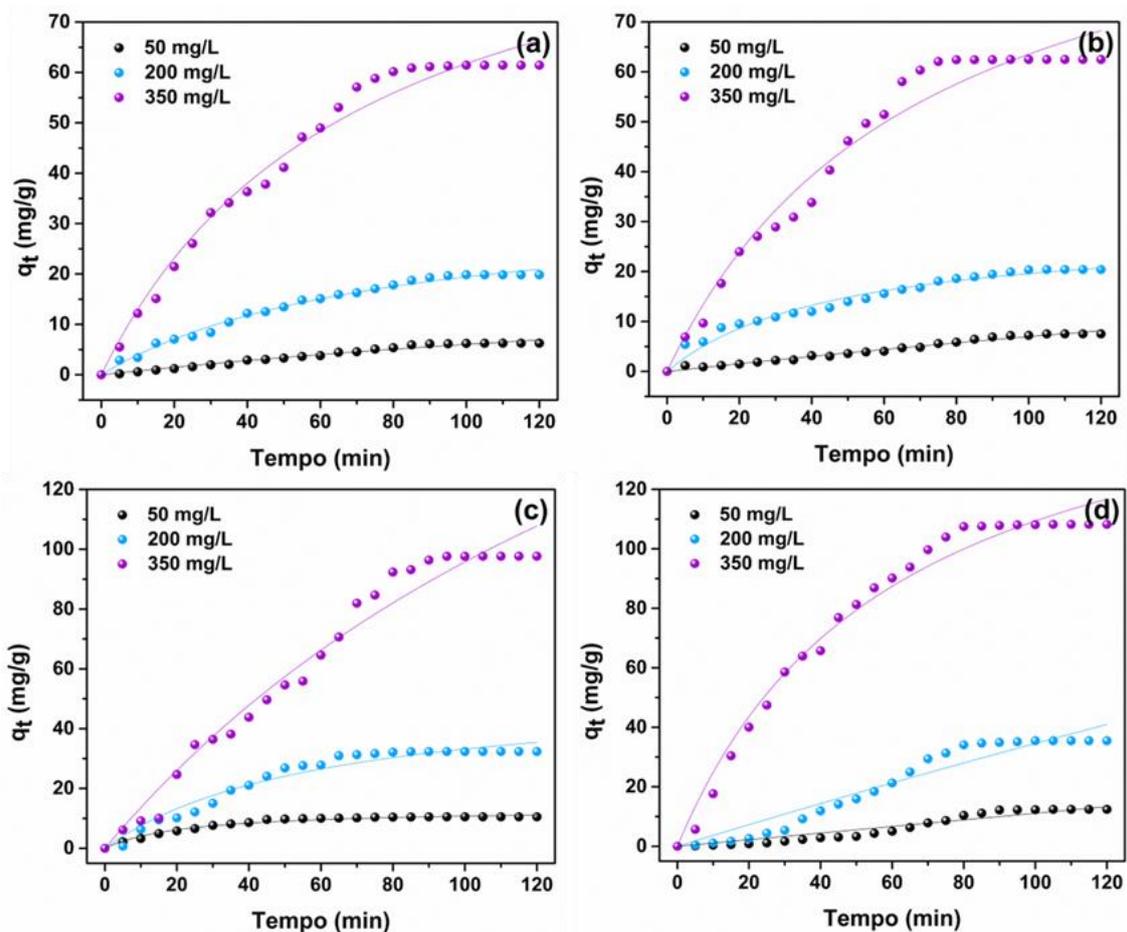


Figura 19. Gráficos de pseudo-segunda ordem para a adsorção de ibuprofeno em (a) Alg/PPy sem CME, (b) Alg/PPy com CME, (c) Alg/PPy/ZnFe₂O₄ sem CME e (d) Alg/PPy/ZnFe₂O₄ com CME.

Ao comparar os dados apresentados nos **Anexos B e C**, os valores do coeficiente de determinação (R^2) calculados para o modelo de pseudo-segunda ordem foram superiores aos calculados para o modelo de pseudo-primeira ordem. De fato, os valores de R^2 calculados para a pseudo-segunda ordem foram maiores para todas as condições testadas, o que indica que este modelo cinético é adequado para explicar os dados experimentais de adsorção. Além disso, os valores calculados para χ^2 foram pequenos o suficiente para confirmar que a cinética de pseudo-segunda ordem é o modelo mais adequado para ajustar os dados experimentais. Os pequenos valores de χ^2 também demonstram uma boa concordância entre os valores de $q_{e(exp)}$ com os dados teóricos $q_{e(cal)}$. Normalmente, a cinética de pseudo-segunda ordem indica que o comportamento de adsorção envolveu adsorção química, bem como adsorção física, os dados de adsorção para ambas as drogas estão de acordo com outros trabalhos na literatura, como Ferrah et al., (2022) que realizaram adsorção de resíduos de diferentes fármacos utilizando uma matriz polimérica de alginato e quitosana.

A análise das constantes de velocidade para o modelo de pseudo-segunda ordem (k^2) revela que a cinética de adsorção aumenta ligeiramente à medida que a concentração de drogas na solução aumenta. Além disso, os valores de k^2 foram ligeiramente maiores para o IBU do que para o ACT em todas as condições testadas, sugerindo que há uma preferência por determinado poluente durante o processo de adsorção do ponto de vista cinético.

Além disso, graças aos parâmetros calculados, também é possível avaliar a influência do CME na cinética dos processos de adsorção. Um dos parâmetros para esse fim é a taxa de adsorção. Para sistemas onde o adsorvente Alg/PPy/ZnFe₂O₄ foi influenciado por CME, o valor deste parâmetro em processos de adsorção de acetaminofeno é quase 30% maior do que no caso de sistemas não modificados, para adsorção de IBU a melhora foi de mais de 40%. Assim, um CME pode acelerar e aumentar a capacidade de todo o processo de adsorção. Além disso, vale ressaltar também que a comparação dos valores de q_e para sistemas modificados e não modificados também indica uma capacidade de adsorção um pouco maior do adsorvente, causada pela influência do CME aplicado. No caso da adsorção de IBU, uma das diferenças mais importantes entre sistemas não modificados e modificados foram os valores de R^2 e χ^2 para ambos os tipos de modelos cinéticos. Esses valores melhoram claramente após a aplicação de modificações no CME, a compatibilidade de R^2 aumenta e a correlação χ^2 assume valores menores. Além disso, os valores de q_e obtidos para os sistemas

modificados com CME são bem maiores, o que confirma a influência positiva do campo magnético nos processos de adsorção de fármacos no ferrogel testado. Esta é uma observação muito importante, pois permite supor que o uso da modificação do campo magnético acelera significativamente os processos de remoção de ibuprofeno e acetaminofeno, mantendo uma boa capacidade teórica de adsorção.

3.3.5. Isotermas de adsorção

Para entender o processo de adsorção de ACT e IBU em Alg/PPy e Alg/PPy/ZnFe₂O₄, dados experimentais foram ajustados usando diferentes modelos isotérmicos. No **Anexo A** deste trabalho, apresenta-se os modelos isotérmicos de Langmuir (Eq. A1), Freundlich (Eq. A2) e Temkin (Eq. A3), onde o parâmetro q_m está relacionado com a capacidade teórica máxima de adsorção de cada material adsorvente de acordo com o modelo isotérmico de Langmuir. Os termos K_L , K_F e K_T são as constantes das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin, respectivamente (Weber e Morris, 1963). Especificamente na isoterma de Freundlich, o parâmetro $1/n$ é o fator de heterogeneidade, enquanto na isoterma de Temkin temos que b_T está associado ao calor, b é a constante de heterogeneidade de Langmuir–Freundlich. Da análise dessas equações, resulta que a Eq. (A4) é um caso particular da Eq. (A1) quando $b=1$. Porém, do ponto de vista fenomenológico, enquanto a equação de Langmuir é válida para uma superfície de interação homogênea onde se obtém uma monocamada do adsorvato, a isoterma de Langmuir-Freundlich sugere a ocorrência de uma multicamada em uma superfície heterogênea

O próximo passo foi avaliar a influência do CME nos processos de adsorção de ACT e IBU, analisando as diferenças nos parâmetros termodinâmicos causadas por mudanças no campo magnético, dados apresentados nos **Anexos D e E**. Todos esses parâmetros e constantes isotérmicas foram estimados usando ajuste de regressão não linear dos gráficos isotérmicos, representou-se os gráficos isotérmicos para ambos os fármacos e materiais sob a ação do CME nas **Figuras 20 e 21**. Conforme listado, a isoterma de Freundlich se ajusta melhor aos dados do que outras isotermas. O melhor ajuste ocorreu tanto para o sistema sem CME (R^2 para ACT 0,999 em Alg/PPy e 0,998 em Alg/PPy/ZnFe₂O₄; para IBU 0,998 em Alg/PPy e 0,998 em Alg/PPy/ZnFe₂O₄) e para o sistema sob ação de CME (R^2 para ACT 0,998 em Alg/PPy e 0,988 em Alg/PPy/ZnFe₂O₄; para IBU 0,997 em Alg/PPy e 0,968 em Alg/PPy/ZnFe₂O₄). É possível

notar que o campo magnético alterou os valores de R^2 demonstrando menor compatibilidade entre os dados sob efeito do campo magnético e o modelo matemático.

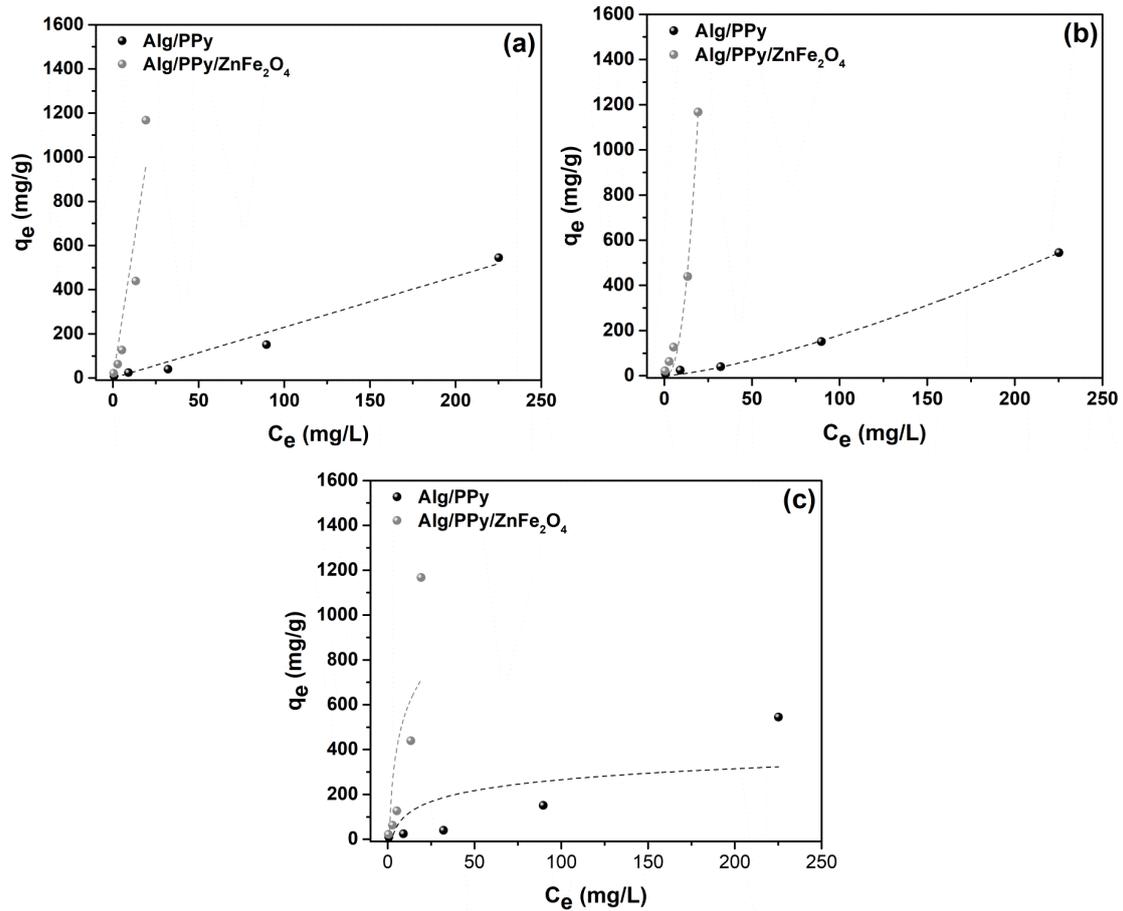


Figura 20. (a) Langmuir, (b) Freundlich e (c) Temkin para a adsorção de acetaminofeno em Alg/PPy e Alg/PPy/ZnFe₂O₄ na ausência do CME.

O valor de n obtido pelo modelo de Freundlich indica a forte ligação entre o adsorvato e o sorvente. As quantidades de n para a adsorção de ambas as drogas são apresentadas nos **Anexos D** e **E**. A isoterma de Freundlich é um modelo empírico que explica o processo de adsorção multicamada. Este modelo isotérmico assume que a superfície do adsorvente é heterogênea. Teoricamente, o valor $1/n$ calculado a partir da isoterma de Freundlich ajuda a entender o processo de adsorção. Por exemplo, valores de $1/n > 1$ são atribuídos a processos de quimissorção, que são mais heterogêneos conforme o valor de $1/n$ se aproxima de 0.

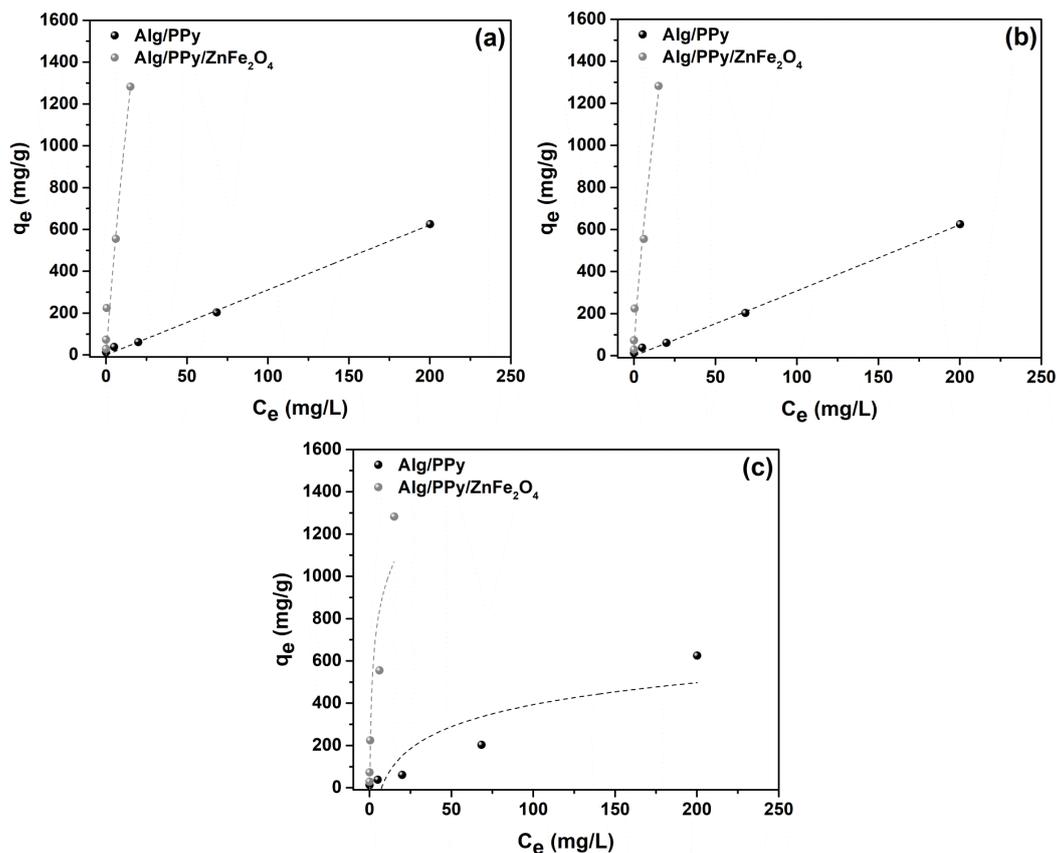


Figura 21. (a) Langmuir, (b) Freundlich e (c) Temkin para a adsorção de ibuprofeno em Alg/PPy e Alg/PPy/ZnFe₂O₄ sob efeito do CME.

Observando os valores de $1/n$ mais especificamente para o material Alg/PPy/ZnFe₂O₄ para ambas as drogas, o valor de $1/n$ sob a ação do CME (**Anexo E**) foi inferior ao apresentado no **Anexo D**, para dados sem a ação do campo magnético. Lembrando o que foi dito e referenciado anteriormente, o campo magnético pode tornar a superfície de um ferrogel mais heterogênea, reduzindo os valores de $1/n$. Em resumo, a presença do campo magnético sugere que o processo de adsorção que acontecia por fisissorção ocorre em níveis de energia mais elevados.

K_F calculadas foram maiores para as beads com ZnFe₂O₄, o que confirma a capacidade de adsorção superior do composto em relação aos dois metais. A maior afinidade entre o composto e os metais pode ser explicada pelos sítios de ligação adicionais (ou seja, grupos funcionais) provenientes da carga magnética e, claro, do campo magnético aplicado para otimizar o sistema de adsorção.

3.3.6. Experimentos de reuso

Existem inúmeros pré-requisitos para a obtenção de um adsorvente eficiente, sendo de extrema importância a possibilidade de regenerá-lo e reutilizá-lo (da Costa et al., 2021). Adsorventes com altas taxas de reaproveitamento reduzem os custos nas estações de tratamento e minimizam a poluição secundária dos processos. Para avaliar o grau de reaproveitamento, foi selecionado o material Alg/PPy/ZnFe₂O₄ por apresentar maiores taxas de adsorção para ambos os fármacos, desta forma calculamos e demonstramos a capacidade de adsorção e dessorção do material após 10 ciclos de adsorção/dessorção. Os resultados coletados para ACT e IBU são mostrados na **Figura 22**.

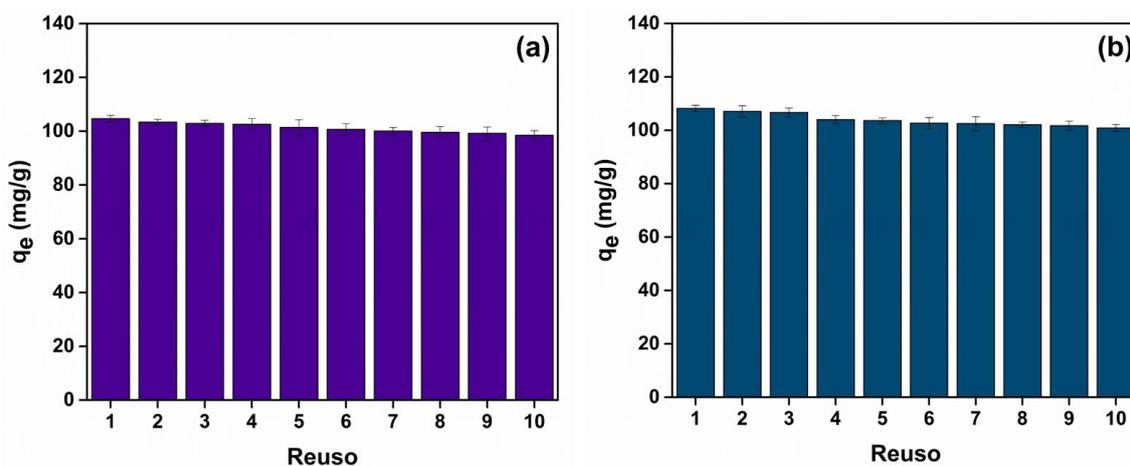


Figura 22. Capacidade de adsorção de Alg/PPy/ZnFe₂O₄ para (a) ACT e (b) IBU após 10 ciclos consecutivos de adsorção/dessorção.

Os resultados mostraram que a capacidade de adsorção de Alg/PPy/ZnFe₂O₄ para ACT e IBU é minimamente afetada após quatro ciclos de adsorção/dessorção. Para o ACT (**Figura 22 a**), os valores estimados de q_e variaram em $2,3 \pm 0,4\%$, e para o IBU (**Figura 22 b**), q_e variaram em $3,1 \pm 0,7\%$. Mais importante, no último ciclo de adsorção/dessorção, a remoção total desses aromáticos da água permaneceu visivelmente alta ($91 \pm 5\%$ para acetaminofeno e $94 \pm 4\%$ para ibuprofeno).

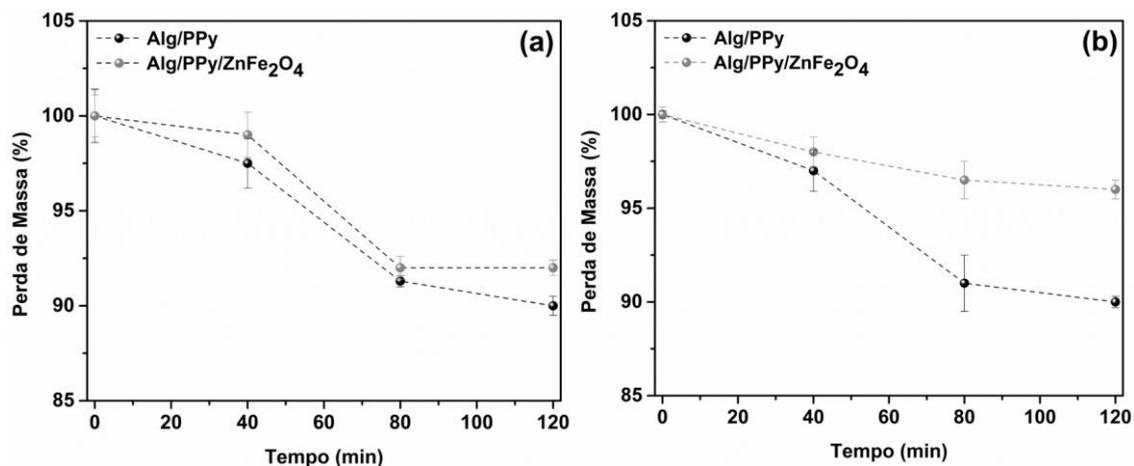


Figura 23. Perda de massa da beads em solução de dessorção (a) na ausência do campo magnético e (b) na presença do campo magnético.

A justificativa mais plausível para esta pequena perda de capacidade é apresentada na **Figura 23**, onde é possível observar que o material Alg/PPy/ZnFe₂O₄ sob a presença do CME sofre uma menor taxa de perda de massa ao longo do tempo quando comparado ao experimento realizado sem a presença do CME, além disso, na **Figura 24** é possível observar que a superfície do material após 10 ciclos de adsorção do ACT está mais danificada do que a superfície do material após 10 ciclos de adsorção do IBU, isso pode justificar a maior taxa de reaproveitamento para adsorção do IBU, é possível inferir que o material demonstra maior facilidade de dessorver o IBU nas condições analisadas.

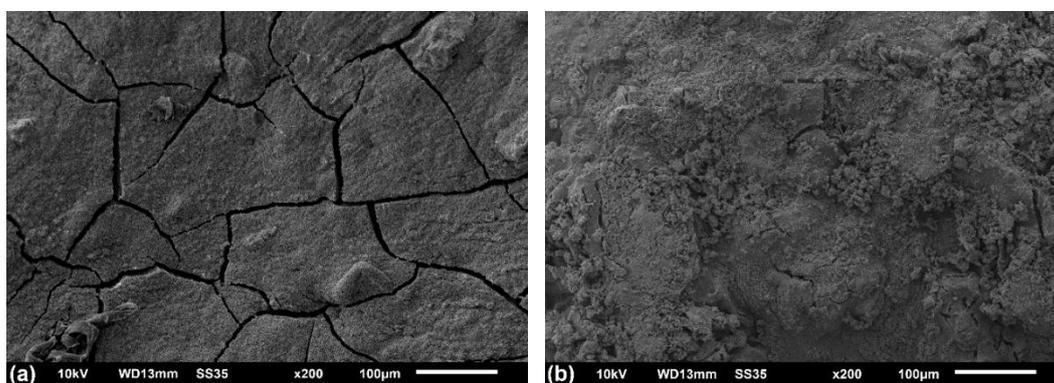


Figura 24. Imagens obtidas por MEV de (a) bead Alg/PPy/ZnFe₂O₄ após dez ciclos de adsorção de ACT e (b) bead Alg/PPy/ZnFe₂O₄ após dez ciclos de adsorção de IBU.

Os espectros FTIR dos adsorventes antes da retenção do fármaco são usados como referência para interpretar possíveis alterações estruturais. Eles são ilustrados na **Figura 25**. A adsorção de fármacos será comparada entre os espectros Alg/PPy da **Figura 25(a)**

e Alg/PPy/ZnFe₂O₄ da **Figura 25(b)**, onde é possível observar que a banda referente às ligações –OH localizada em 3422 cm⁻¹ passa para 3419 cm⁻¹ na adsorção do IBU e para 3415 cm⁻¹ na adsorção do ACT, o que é atribuído às ligações de hidrogênio intramolecular entre a superfície dos fármacos e a matriz polimérica, porém, é importante observar que para Alg/PPy/ZnFe₂O₄ a banda torna-se muito mais larga indicando uma maior interação eletrostática entre ferrogel e fármacos quando comparada ao material Alg/PPy (Bhadra et al., 2017).

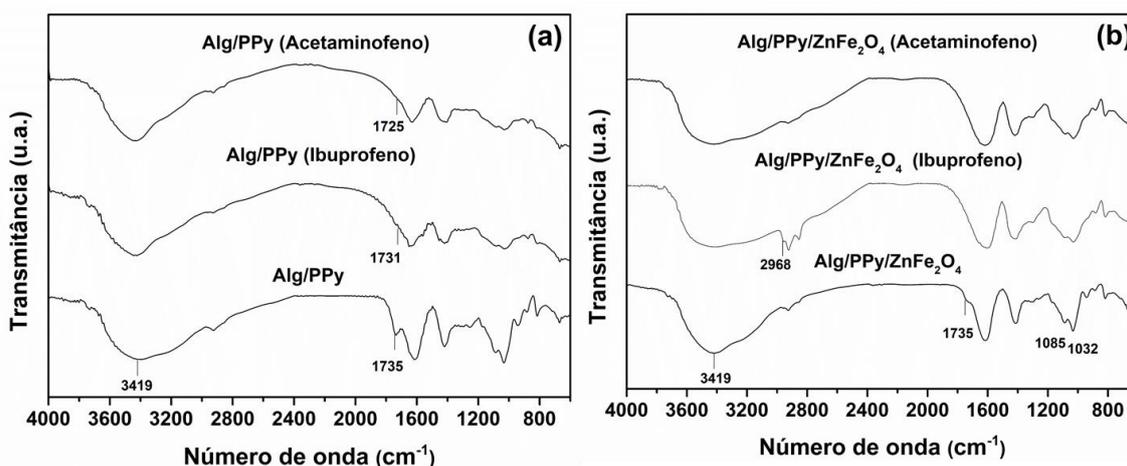


Figura 25. Espectro FTIR de (a) Alg/PPy com ACT e IBU adsorvidos e (b) Alg/PPy/ZnFe₂O₄ com ACT e IBU.

Além disso, a banda atribuída ao estiramento assimétrico C=O de Alg (em 1735 cm⁻¹) desapareceu no material Alg/PPy/ZnFe₂O₄ contendo ACT e IBU adsorvidos, o que pode sugerir uma interação entre as drogas e o ionizado grupos carboxílicos de alginato. Essa mesma banda ainda é discreta em Alg/PPy contendo ACT e IBU adsorvidos, indicando uma interação um pouco mais fraca, o que pode ser explicado pela ausência de ZnFe₂O₄ cuja carga poderia atrair fármacos para a superfície do hidrogel. Assim, justificando a maior taxa de adsorção através de Alg/PPy/ZnFe₂O₄. Finalmente, a banda correspondente às ligações CC e CO reduziu significativamente de intensidade, indicando que atrações eletrostáticas foram criadas entre a extremidade negativa das estruturas poliméricas e a extremidade positiva das moléculas de drogas.

Esses resultados indicam que Alg/PPy/ZnFe₂O₄ é um adsorvente altamente estável e reciclável para a remoção de drogas de meios aquosos, como efluentes contaminados. Considerando os dados de caracterização e adsorção, acreditamos que a presença do campo magnético teve um papel importante na obtenção desses resultados.

3.4. Conclusão

Como resultado deste capítulo e da interpretação teórica dos dados obtidos, foram feitas as seguintes conclusões sobre a modificação magnética dos processos de adsorção dos fármacos testados:

As análises termodinâmicas mostraram que todos os processos estudados foram exemplos de adsorção física espontânea e que a presença do campo magnético atuando no material Alg/PPy/ZnFe₂O₄ aumentou a energia dessas interações, tornando a relação adsorvente/adsorbato mais intensa. A bead Alg/PPy não magnética não mostrou suscetibilidade à modificação com o campo magnético. Isso pode levar à conclusão de que a natureza ferromagnética do adsorvente é necessária para a implementação efetiva da modificação com um campo magnético.

Ambos os efeitos estimulantes e inibidores do campo magnético no processo de adsorção são visíveis principalmente em baixas concentrações iniciais de drogas nas soluções. A modificação do campo magnético pode acelerar a cinética do processo de adsorção em cerca de 15%, especialmente nos estágios iniciais da adsorção. Estas conclusões mostram que a otimização do processo de adsorção utilizando um CME é uma forma efetiva de modificação, principalmente em menores concentrações de poluentes, o que vai ao encontro da realidade dos processos de remoção de micropoluentes de efluentes.

É importante ressaltar que a conclusão mais importante desta pesquisa é sobre a viabilidade da aplicação, pois a instalação de ímãs estáticos é simples e os possíveis custos de instalação são limitados apenas ao custo dos ímãs permanentes necessários. Como a aplicação do campo magnético é não invasiva, não há impedimento para a formação de subprodutos indesejados que podem ocorrer em diversos tipos de modificação de processo, como, por exemplo, em métodos de modificação química, como a fotodegradação. Em suma, embora os resultados obtidos mostrem que o processo pode ser acelerado e melhorado apenas de forma limitada, o baixo custo e a simplicidade de uso tornam esse tipo de modificação uma alternativa muito interessante às técnicas clássicas de modificação por adsorção.

Capítulo 4

Hidrogéis compósitos de alginato/biochar impressos para remoção de contaminantes orgânicos da água de torneira via adsorção

4.1. Introdução

Considerando os diferentes grupos de contaminantes detectados nas águas, os compostos orgânicos são particularmente relevantes e prejudiciais devido à sua toxicidade, persistência e potencial de bioacumulação. Nesse sentido, vários métodos de descontaminação foram estudados, incluindo precipitação química (Balasooriya et al., 2022), separação por membrana (Pourhakkak et al., 2021b), tratamentos eletroquímicos (Hassani et al., 2022) e processos oxidativos avançados (Qasem et al., 2021). Demonstrando sua maior eficiência dentre os demais, o sucesso do processo de adsorção está diretamente ligado ao adsorvente, que deve possuir propriedades superficiais adequadas e compatibilidade com os contaminantes do meio aquático. Além disso, a reciclabilidade é outra característica desejável para um adsorvente ideal.

Considerando os diferentes materiais testados como adsorventes, os hidrogéis são de particular interesse devido às suas propriedades físico-químicas e morfológicas. Os hidrogéis são compostos por redes 3D de polímeros reticulados que podem intumescer em meio aquoso. A estrutura altamente funcionalizada dos hidrogéis fornece os locais de adsorção necessários para vários contaminantes. Além disso, a absorção de água facilita o acesso de contaminantes aos locais de adsorção dentro da rede de hidrogel. De acordo com a literatura, existem vários métodos disponíveis para preparar hidrogéis para fins de adsorção. Infelizmente, a maioria desses métodos não permite produzir materiais com estruturas complexas e bem definidas, mais eficientes para processos como a adsorção.

Na última década, os processos de fabricação aditiva, incluindo a impressão 3D, surgiram como uma alternativa para a obtenção de hidrogéis personalizados com estruturas ordenadas e intrincadas. Além disso, a impressão 3D oferece várias vantagens na fabricação de hidrogel, incluindo o potencial para produção em massa, desperdício mínimo de matéria-prima e a capacidade de produzir hidrogéis sob condições controladas, independentemente da umidade e de outros fatores climáticos (Gibson et al., 2021). Com isso, torna-se possível produzir materiais com espessuras customizadas e condições operacionais pré-determinadas, economizando tempo, custos e matéria-prima. Esses

aspectos atraentes têm sido extensivamente explorados na fabricação de hidrogéis para aplicações biomédicas e farmacêuticas. No entanto, existem poucos estudos relatando o uso de hidrogéis impressos em 3D para processos de adsorção, sendo a maioria focada na remoção de metal (Wang et al., 2021). Em termos de estudos voltados para a adsorção de contaminantes orgânicos, um exemplo é o trabalho de Yuan et al.(2023), que descreve a preparação de hidrogéis monolíticos de celulose/alginato porosos impressos em 3D para a remoção de azul de metileno – (MB). Considerando a escassa literatura sobre este relevante tema de pesquisa, fica clara a necessidade de novos avanços e contribuições.

Este estudo propõe a fabricação de hidrogéis compostos de alginato e biochar de casca de arroz (RHB) via impressão 3D como uma estratégia para criar adsorventes aprimorados para a remoção de contaminantes orgânicos. O alginato, um biopolímero com características favoráveis como alta funcionalização, baixo custo, biodegradabilidade e biocompatibilidade, é comumente utilizado para a preparação de hidrogel e pode ser reticulado com cátions bivalentes. A casca de arroz (RH) foi selecionada como fonte de biochar devido à sua abundância como resíduo agrícola e aos desafios associados ao seu descarte e reuso. Além disso, RH e RH biochar (RHB) têm sido utilizados diretamente como materiais adsorventes para vários contaminantes. Nossa hipótese é que a combinação da matriz de alginato e RHB pode resultar em um adsorvente de alto desempenho.

Os hidrogéis compostos impressos em 3D passaram por caracterização detalhada e seu desempenho de adsorção em relação a dois contaminantes orgânicos selecionados, IBU e MB, foi avaliado por meio de uma série de experimentos de adsorção em lote, incluindo análises cinéticas e isotérmicas. Todos os experimentos de adsorção foram conduzidos usando água da torneira para simular condições operacionais reais. Além disso, a reutilização deste novo adsorvente foi avaliada através de experimentos consecutivos de adsorção/dessorção.

4.2. Materiais e métodos

4.2.1 *Materiais*

Sal de sódio de ácido algínico e o cloreto de cálcio utilizados, foram os mesmos descrito na seção 3.2.1, o Nafion[®] 117 (2,5% em peso em uma mistura de álcoois alifáticos e água), foi adquirido da Sigma-Aldrich (EUA). A casca de arroz foi doada pelo LabMeQui/UFPel (Pelotas, Brasil). O IBU sódico com 99% de pureza foi adquirido da

Birzeit Pharmaceutical Company (Palestina) e o MB com 97% de pureza foi adquirido da Fluka (Suíça).

4.2.2. Preparação de RHB

A RH foi lavada minuciosamente em água destilada e, em seguida, seca em estufa a 60 °C por 48 h. Posteriormente, foi processado seguindo o protocolo descrito por Tsai et al., 2022 com algumas modificações. A RH seco foi moído em moinho de bolas (Marconi MA 350, Brasil) e adicionado a um recipiente de Teflon selado juntamente com 24 mL de solução de NaOH (7,5 mol/L). A proporção em massa de RH para NaOH foi fixada em 1,88:1, respectivamente. O vaso de Teflon foi colocado dentro de um recipiente de aço inoxidável para as reações hidrotérmicas. A temperatura foi então aumentada para 120 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e mantida por 5 h. Após resfriamento à temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C), a mistura foi filtrada sob vácuo, e o material resultante (RHB) foi lavado com água deionizada até atingir pH neutro.

4.2.3. Impressão dos hidrogéis Alg e Alg/Biochar

A primeira etapa envolveu a preparação das tintas para o processo de impressão 3D. Quantidades específicas de alginato de sódio foram adicionadas à água destilada e solubilizadas à temperatura ambiente usando agitação magnética por 4 h. Em seguida, Nafion[®] foi adicionado à solução de polissacarídeo e agitado vigorosamente por 2 h. A solução resultante foi usada para imprimir os hidrogéis de Alg. Simultaneamente, tintas para impressão de hidrogéis de Alg contendo o RHB (referido como Alg/Biochar) foram preparadas com algumas modificações. Diferentes quantidades de biochar (1, 5 ou 10 m/m% em relação à massa de alginato) foram adicionadas à solução de alginato/Nafion[®], que foi agitada a 500 rpm por 2 h para atingir a homogeneização. A composição de cada tinta e sua capacidade de impressão são fornecidas na **Tabela 2**.

Antes da impressão, uma seringa plástica (5 mL) equipada com uma agulha (diâmetro interno de 1,0 mm) foi preenchida com as tintas preparadas. Os hidrogéis de Alg e Alg/Biochar foram impressos usando uma bioimpressora 3D Genesis II (3D Biotechnology Solutions, Brasil), apresentada na **Figura 26**, com uma cabeça de impressão de extrusão equipada com a seringa e um bocal de 0,70 x 20 mm. A pressão de impressão foi fixada em 25 kPa e a velocidade de impressão foi de 70 mm/s. Os

hidrogéis foram projetados como estruturas em forma de disco com diâmetro de 1,5 cm e espessura de 5 mm usando Slic3r, um software de código livre.



Figura 26. Imagens frontal e lateral da bioimpressora 3D Genesis II (3D Biotechnology Solutions, Brasil).

A arquitetura interna foi projetada em forma de malha, onde linhas interligadas foram distribuídas ortogonal e cilíndricamente nas direções x , y e z . Após o processo de impressão, todos os hidrogéis foram imersos diretamente em uma solução aquosa de CaCl_2 (5 wt/v-%) para facilitar a reticulação ionotrópica das cadeias de alginato. É importante observar que condições que requerem maiores quantidades de reagentes/solventes foram descartadas, e outras condições com menores volumes de reagentes não resultaram em tintas com printabilidade adequada (**Tabela 2**).

Tabela 2. Composição das tintas preparadas, informações de printabilidade e codificação de amostras.

Alg (mg)	Biochar (mg)	Nafion® - (μL) ^a	Volume de água (mL)	Capacidade de impressão	Código de hidrogel
2,5	-	-	50	Não imprimível	-
2,5	-	-	30	Não imprimível	-
2,5	0,25	-	50	Não imprimível	-
2,5	0,25	-	30	Não imprimível	-
2,0	-	20	30	Imprimível	Alg
2,0	0,02	20	30	Imprimível	Alg/Biochar1
2,0	0,12	20	30	Imprimível	Alg/Biochar5
2,0	0,25	20	30	Imprimível	Alg/Biochar10

^a 20 μL é equivalente a 42,0 μg .

4.2.4. Análise de caracterização e experimentos

Os espectros de FTIR, as análises de DRX, as imagens de MEV e os dados de PCZ foram obtidos conforme descrito na Seção 3.2.4. Os métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Barrett-Joyner-Halenda (BJH) foram empregados para determinar a área de superfície específica e a porosidade dos materiais impressos. A análise de sorção-desorção de 26 N₂ foi realizada usando um Quantachrome Autosorb- iQ3 - MP/Kr BET Surface Analyzer (EUA). Os materiais foram desgaseificados e secos antes da análise. O grau de intumescimento dos hidrogéis impressos foi calculado de acordo com o descrito na seção 3.2.5 onde o peso de hidrogel utilizado foi de 30 mg (equivalente a 1 unidade de hidrogel). A taxa de intumescimento em cada ponto de tempo foi calculada usando a Eq. (1). Todos os testes desse trabalho foram realizados em água de torneira.

4.2.5. Experimentos de adsorção

A capacidade de adsorção dos hidrogéis impressos para IBU e MB da água da torneira foi investigada através de experimentos em batelada conduzidos em diferentes condições. Os procedimentos experimentais gerais foram os seguintes: Erlenmeyers de 250 mL foram preenchidos com soluções estoque de IBU ou MB (50 mL) preparadas com água corrente, com concentrações iniciais específicas (C_0). Amostras de hidrogel foram adicionadas aos frascos Erlenmeyer e os frascos foram agitados a 150 rpm à temperatura ambiente. Em intervalos de tempo específicos, alíquotas foram coletadas dos frascos Erlenmeyer usando uma seringa equipada com um filtro de 0,45 μ m. As alíquotas foram então transferidas para uma cubeta de quartzo e analisadas em espectrofotômetro UV-Vis (PerkinElmer Lambda35, Canadá). As intensidades de absorbância em 220 nm e 595 nm foram medidas para identificar e quantificar IBU e MB, e curvas de calibração foram usadas para converter os dados de absorbância em valores de concentração. Vale informar ao leitor que após as medidas de UV-Vis, as alíquotas foram devolvidas aos seus respectivos Erlenmeyers. Os valores de eficiência de remoção (%) e capacidade de adsorção (mg/g) em cada intervalo de tempo foram determinados usando as equações (A5) e (A6), descritas no **Anexo A** desse trabalho. As condições experimentais variaram da seguinte forma: dose de hidrogel (30 a 90 mg), concentração inicial do contaminante (1 a 12 mg/L) e pH (5 a 7). Todos os experimentos descritos nesta seção foram conduzidos em temperatura ambiente e em triplicata.

4.2.6. Experimentos de seletividade de adsorção

Experimentos em lote foram conduzidos usando uma solução binária de IBU e MB em água da torneira (50 mL, com uma concentração de 12 mg/L para cada contaminante) para avaliar a capacidade de adsorção seletiva do hidrogel Alg/Biochar10. A solução binária foi colocada em um Erlenmeyer de 250 mL juntamente com a amostra de hidrogel (30 mg), e a mistura foi agitada a 150 rpm por 2 h a 25 °C. Posteriormente, uma alíquota foi retirada do frasco Erlenmeyer, filtrada e analisada em espectrômetro UV-Vis. A taxa máxima de remoção para cada contaminante foi determinada conforme explicado na seção anterior. O parâmetro de seletividade foi calculado usando a Eq. (8):

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{m_i}{m_i + m_{ii}} \times 100 \quad (8)$$

onde m_i e m_{ii} são as massas de cada contaminante adsorvido.

4.2.7. Experimentos de dessorção e reuso

A reciclagem dos hidrogéis pós-utilizados foi feita pela dessorção dos contaminantes (IBU ou MB) dos hidrogéis pós-utilizados. Para isso utilizou-se o método descrito na seção 3.2.8. A espectroscopia UV-Vis foi utilizada para medir a absorvância do meio de dessorção. A partir desses dados, a taxa de dessorção foi calculada por Eq. (2). No total, vinte ciclos consecutivos foram realizados usando as condições de adsorção e dessorção descritas acima.

4.3 Resultados e discussão

4.3.1. Caracterização dos hidrogéis impressos

A análise FTIR foi usada para caracterizar a química dos hidrogéis impressos como seus materiais precursores. O espectro FTIR de SA (**Fig. 27(a)**) exibiu banda larga característica centrada em 3433 cm^{-1} atribuída ao estiramento das ligações O–H, bandas na faixa de 2925–2865 cm^{-1} devido ao estiramento das ligações C–H (alifático grupos CH_x), bandas em 1614 e 1432 cm^{-1} o estiramento assimétrico e simétrico C=O de ligações C=O e bandas na faixa de 1100–1030 cm^{-1} atribuíveis ao estiramento de C–O–C, ligações C–C e C–OH do anel piranose (da Costa et al., 2021). O espectro do biochar exibiu bandas em 3415 cm^{-1} devido ao estiramento das ligações O–H, enquanto a banda em 2923

cm^{-1} é atribuída ao estiramento das ligações C–H nos grupos CH_2 da celulose e hemiceluloses. A banda observada em 1653 cm^{-1} refere-se ao estiramento das ligações C=C da hemicelulose, e a banda em 1118 cm^{-1} é atribuível ao estiramento das ligações C–O da lignina (Arun et al., 2020). Além disso, a banda em 1074 cm^{-1} se origina da combinação do estiramento e deformação das ligações C–O e O–H, e a banda em 896 cm^{-1} é atribuível às ligações β -glicosídicas entre as unidades de glicose de celulose. No geral, a presença dessas bandas indicou que a matriz lignocelulósica de RH permaneceu um pouco intacta após o tratamento hidrotérmico. Achados semelhantes foram relatados na literatura. Segundo alguns autores, a RH bruta consiste em aproximadamente 70–75% de matéria orgânica (celulose, hemicelulose e lignina), 15–20% de cinzas/sílica e 5–15% de umidade. A preservação de grupos funcionais em biochar RH após a carbonização hidrotérmica é vantajosa para aplicações de adsorção (Kalderis et al., 2014).

O espectro FTIR (**Figura 27(a)**) registrado do hidrogel Alg exibiu as bandas características do alginato, bem como algumas alterações. As bandas associadas ao estiramento assimétrico e simétrico das ligações C=O dos grupos carboxílicos foram deslocadas para 1620 e 1450 cm^{-1} indicando a substituição do íon Na^+ nos resíduos de ácido urônico por íons Ca^{2+} após reticulação ionotrópica. Além disso, a banda larga atribuível ao estiramento da ligação O–H foi acentuada em comparação com outras bandas no mesmo espectro, provavelmente devido à diminuição das ligações de hidrogênio inter e intramoleculares como resultado da reticulação de cadeias de alginato por íons Ca^{2+} . Bandas provenientes de Nafion[®] foram observadas em 1233 e 1280 cm^{-1} devido ao estiramento –CF₂ (Al Munsur et al., 2021). Comparado com o espectro FTIR de Alg, o espectro Alg/Biochar10 exibiu discrepâncias mínimas provavelmente devido à semelhança química entre os dois hidrogéis. A baixa quantidade de biochar utilizada para preparar este hidrogel e a sobreposição das bandas principais do biochar pelas bandas provenientes do alginato também podem contribuir para esta observação. No geral, o Alg/Biochar10 mostrou um alargamento da banda atribuída ao estiramento das ligações O–H, sugerindo a interação dos grupos de hidrogel com biochar via H-ligação. Bandas na faixa de 1600 – 1530 cm^{-1} são atribuíveis ao estiramento das ligações C–H dos grupos CH_2 e CH_3 procedentes da porção lignocelulósica do biochar. A banda em torno de 1657 cm^{-1} também foi ampliada em relação a outras bandas do mesmo espectro devido à contribuição do estiramento da ligação C=C da lignina. A banda em 1518 cm^{-1} quase desapareceu por causa da reticulação do alginato com íons Ca^{2+} . Além disso, é possível notar que a intensidade da banda em 1460 cm^{-1} aumenta devido à maior disponibilidade

de grupos C–O, provenientes do biochar (Anokhina et al., 2022). Juntos, esses achados sugerem que o biochar RH foi incorporado à matriz Alg.

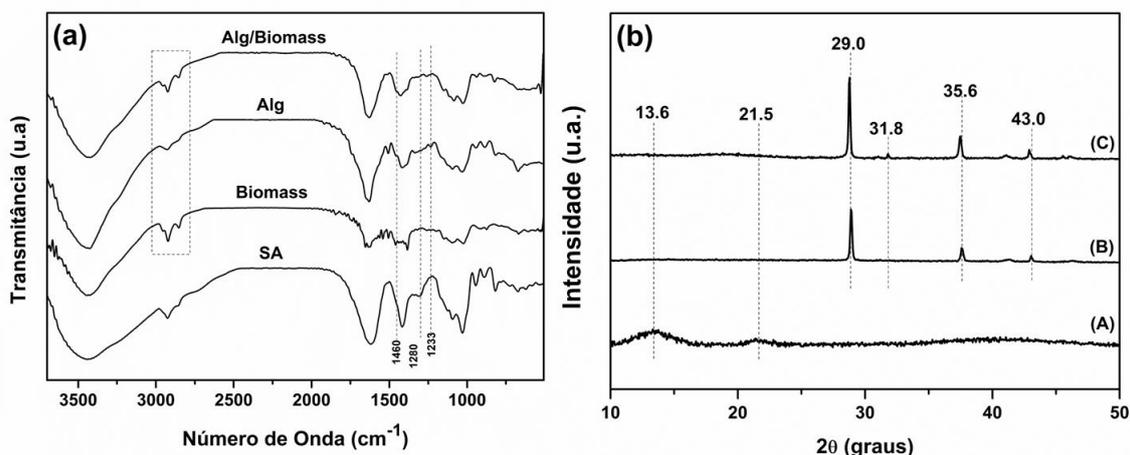


Figura 27. (a) Espectros FTIR de SA puro, biochar, hidrogel contendo Alg e hidrogel contendo Alg/Biochar10. (b) padrões XRD de (A) SA puro, (B) hidrogel contendo Alg e (C) hidrogel contendo Alg/Biochar10.

A **Figura 27(b)** apresenta os padrões DRX obtidos para SA, hidrogéis Alg e Alg/Biochar10 puros. O padrão DRX de SA puro exibiu dois picos de difração largos em $2\theta \approx 13,6^\circ$ e $21,5^\circ$, que correspondem à difração do plano (110) das unidades de ácido gulurônico e do plano (200) das unidades de ácido manurônico do alginato, conforme descrito em Anokhina et al. (2022). No padrão DRX do hidrogel Alg, a mistura com Nafion[®], impressão e reticulação resultou no desaparecimento dos picos de difração característicos do alginato. Isso indica que esses processos alteraram o arranjo cristalino do polissacarídeo. Por outro lado, o padrão DRX do hidrogel Alg apresentou novos picos de difração em $2\theta \approx 29,0^\circ$, $35,6^\circ$ e $43,0^\circ$, que podem ser atribuídos à estrutura *egg-box* formada após a reticulação ionotrópica de cadeias de alginato com íons Ca^{2+} (Lee & Mooney, 2012). Nafion[®] puro exibiu um pico de difração em torno de $2\theta \approx 17,5^\circ$; no entanto, devido à sua baixa concentração na matriz de hidrogel, este pico foi completamente sobreposto pela natureza amorfa da matriz de alginato- Ca^{2+} . O padrão DRX do hidrogel Alg/Biochar10 se assemelha ao padrão do hidrogel Alg, indicando que a adição de biochar não afetou o arranjo cristalino da matriz alginato- Ca^{2+} . No entanto, um novo pico surgiu em $2\theta \approx 31,8^\circ$, e houve uma ligeira mudança nos picos de difração associados à estrutura *egg-box* em direção a ângulos 2θ mais baixos. Esta observação pode ser atribuída à interação física entre os grupos carboxílicos do alginato e os grupos hidroxila presentes no biochar, o que é consistente com os dados de FTIR.

A morfologia dos hidrogéis impressos (Alg e Alg/Biochar1–10) foi examinada por meio de imagens obtidas por MEV (**Figura 28**). O hidrogel Alg exibiu estruturas tridimensionais compostas por filamentos irregulares com diâmetros variando de 100 a 130 μm . Esses filamentos apresentaram superfícies densas e homogêneas sem poros, resultando em baixa resolução espacial. A etapa de reticulação ionotrópica com a solução de Ca^{2+} contribuiu para essas características morfológicas e texturais finais. Em geral, a deposição do material impresso na solução de Ca^{2+} pode reduzir sua viscosidade, levando ao colapso da forma impressa. Em contraste, os hidrogéis Alg/Biochar1–10 exibiram melhor resolução e qualidade de impressão (**Figuras 28b-d**). Os filamentos (com diâmetros de 200–210 μm) apresentaram superfícies heterogêneas com rugosidade perceptível. Essas mudanças morfológicas tornaram-se mais evidentes à medida que a quantidade de biochar no hidrogel aumentou de 1 para 10% em peso/peso. A presença de biochar provavelmente aumentou a viscosidade das tintas ao interagir com as cadeias de alginato (como observado na análise FTIR), aumentando assim a capacidade de impressão e a estabilidade do filamento. Após a reticulação, um excesso de íons Ca^{2+} foi depositado nas superfícies dos filamentos, explicando o aumento da rugosidade. No geral, todos os hidrogéis impressos exibiram boa estabilidade mecânica e foram fáceis de manusear.

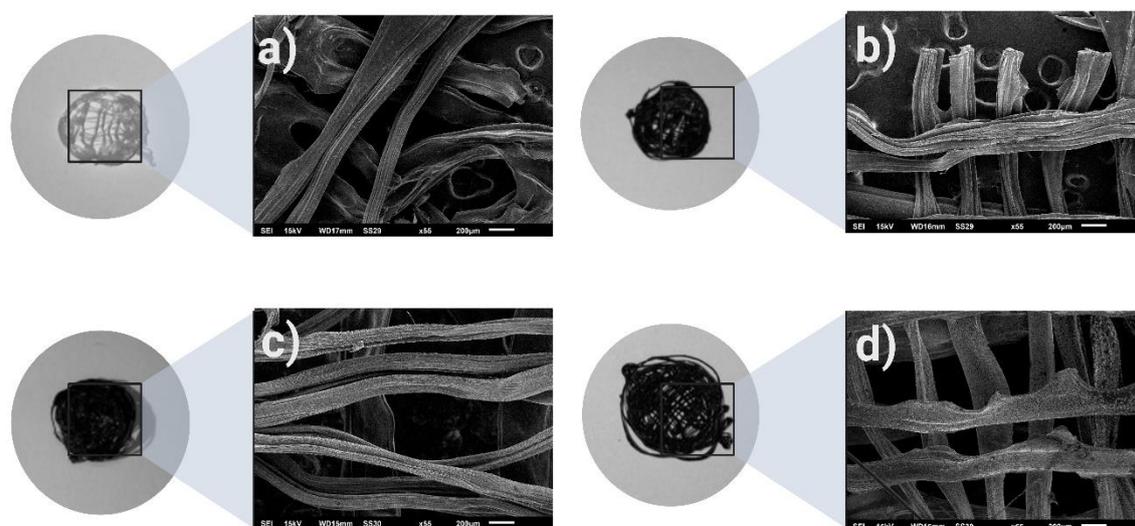


Figura 28. Imagens fotográficas e MEV dos hidrogéis impressos (a) Alg, (b) Alg/Biochar1, (c) Alg/Biochar5 e (d) Alg/Biochar10. (Magnificação x55 e barra de escala 200 μm).

As propriedades de textura da superfície dos hidrogéis Alg e Alg/Biochar10 foram analisadas usando medições de adsorção/dessorção de N_2 . Os resultados, incluindo a área

de superfície BET, volume de poro e diâmetro médio de poro, são apresentados na **Tabela 3**. É evidente que a presença de biochar levou a um aumento em todos os parâmetros investigados. Por exemplo, a área superficial de Alg/Biochar10 aumentou de 82,12 para 153,15 m²/g, enquanto o volume e o diâmetro dos poros quase triplicaram em comparação com o hidrogel de Alg. Este aumento pode ser atribuído à incorporação de biochar na matriz de alginato e as interações entre eles, o que resultou na formação de cavidades superficiais e irregularidades no compósito. A presença de biochar também reduziu o empacotamento das cadeias de Alg, o que influenciou positivamente as propriedades texturais de Alg/Biochar10. O diâmetro médio dos poros de Alg (2,05 nm) e Alg/Biochar10 (9,23 nm) cai na categoria de mesoporos, que têm um tamanho médio de poro variando de 2 a 50 nm (Negara et al., 2019). A distribuição do tamanho dos poros nessa faixa é crucial para o processo de adsorção, pois se correlaciona com o transporte de moléculas orgânicas dentro do adsorvente. A incorporação de pequenas quantidades de biochar (1, 5 ou 10 wt/wt-%) resulta em um aumento na porosidade total em comparação com o hidrogel de Alg. Por exemplo, a adição de 10 wt/wt-% de biochar leva a um aumento de 37% na porosidade total do compósito. Isso indica que o biochar modifica a microarquitetura dos hidrogéis, e a extensão dessa mudança depende do teor de biochar na matriz de alginato. A natureza volumosa do material lignocelulósico no biochar dificulta a compactação das cadeias de alginato, aumentando assim os vazios dentro da matriz de hidrogel e, conseqüentemente, aumentando a porosidade. Esta descoberta apoia os dados texturais anteriores obtidos.

Tabela 3. Área de superfície BET, volume de poro e diâmetro médio de poro de hidrogéis Alg e Alg/Biochar10.

Hidrogel	Área de superfície BET (m²/g)	Volume de poro (cm³/g)	Diâmetro dos poros (nm)
Alg	82,12	0,03	2,05
Alg/Biochar10	153,15	0,09	9,23

A **Tabela 4** apresenta a estimativa dos valores de pH_{PCZ} também foi realizada para todos os hidrogéis impressos, pois esse parâmetro é relevante para materiais adsorventes.

Geralmente, o pH_{PCZ} representa o pH no qual a superfície dos hidrogéis é globalmente neutra, com concentrações iguais de íons $[H^+]$ e $[OH^-]$. Abaixo do pH_{PCZ} , a superfície do hidrogel é carregada positivamente, enquanto acima deste pH, torna-se carregada negativamente. O hidrogel Alg exibiu um valor de pH_{PCZ} de aproximadamente 6,70, o que se alinha com estudos anteriores na literatura que focaram na preparação de hidrogéis de alginato reticulados com Ca^{2+} . Com base nesses resultados, pode-se inferir que as moléculas de Nafion[®] foram dispersas na região bulk do hidrogel Alg e têm um efeito insignificante na superfície, auxiliando principalmente o processo de impressão ao conferir um efeito plastificante à preparação da tinta.

Tabela 4. Valores de pH_{PCZ} determinados para hidrogéis Alg, Alg/Biochar.

Hidrogel	pH_{PCZ}
Alg	$6,70 \pm 0,32$
Alg/Biochar1	$6,68 \pm 0,97$
Alg/Biochar5	$6,55 \pm 0,65$
Alg/Biochar10	$6,42 \pm 0,81$

A presença de biochar nos hidrogéis Alg/Biochar causou uma ligeira mudança nos valores de pH_{PCZ} para valores mais baixos. Observou-se que esse deslocamento foi proporcional à quantidade de biochar incorporada na formulação do hidrogel. A incorporação de biochar na matriz polimérica expandiu a faixa de pH sobre a qual a superfície do hidrogel carregava um excesso de cargas negativas. Esta tendência pode ser atribuída à presença de Ca^{2+} na superfície do hidrogel. A disponibilidade de grupos funcionais de Alg na região bulk para interação com Ca^{2+} é reduzida devido à presença de biochar. Consequentemente, os íons Ca^{2+} na superfície do hidrogel atraem espécies OH^- conferindo uma natureza negativa à superfície.

4.3.2. Capacidade de intumescimento dos hidrogéis impressos

O comportamento de absorção de líquido dos hidrogéis impressos foi avaliado usando água da torneira como meio de intumescimento, e as curvas cinéticas de intumescimento correspondentes são apresentadas na **Figura 29**. Pode-se observar que a taxa de intumescimento do hidrogel Alg aumentou continuamente até 90 min, após o que a curva atingiu um platô, indicando a obtenção do equilíbrio. A taxa máxima de

intumescimento registrada para este hidrogel foi de aproximadamente 390%. Em contraste, os hidrogéis contendo biochar exibiram maior cinética de intumescimento e desempenho. Verificou-se que esses aspectos estão diretamente relacionados à quantidade de biochar presente no hidrogel. No geral, aumentar o teor de biochar conferiu um intumescimento mais rápido para os hidrogéis. Consequentemente, os hidrogéis com maior teor de biochar atingiram o estado de equilíbrio mais cedo (cerca de 40 min). A taxa máxima de intumescimento de Alg/Biochar1 e Alg/Biochar5 foi 1,5 vezes maior que a de Alg, enquanto Alg/Biochar10 exibiu uma taxa máxima de intumescimento de 2,2 vezes maior que o hidrogel puro. Esses resultados são consistentes com os dados de caracterização discutidos anteriormente. A presença de biochar na matriz polimérica induziu alterações na morfologia do hidrogel, principalmente em termos de porosidade, o que facilitou a absorção de líquido. Além disso, a densidade de reticulação dos hidrogéis compósitos diminuiu com o aumento do teor de biochar, tornando a rede polimérica mais expansível e, conseqüentemente, mais propensa ao intumescimento. Outro fator que contribui para esses achados é a composição do RH biochar, que consiste predominantemente em compostos lignocelulósicos contendo grupos hidrofílicos que interagem com moléculas de água, promovendo assim o intumescimento.

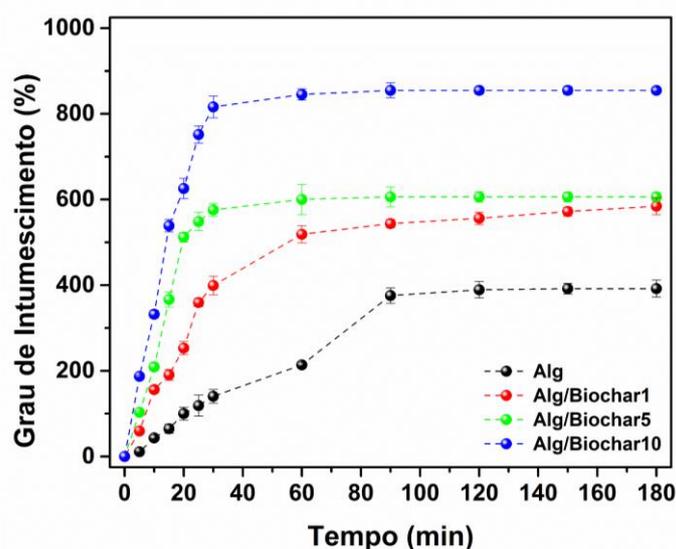


Figura 29. Curvas de intumescimento dos hidrogéis impressos em água corrente a 25 °C.

O notável desempenho de intumescimento de todos os hidrogéis impressos, mesmo quando se utiliza água da torneira como meio de intumescimento, pode ser atribuído à natureza hidrofílica dos compostos empregados em sua preparação. Sabe-se que a presença de íons na água da torneira pode impactar negativamente no

comportamento de intumescimento dos hidrogéis. No entanto, as propriedades hidrofílicas dos materiais utilizados neste estudo, como o alginato, garantiram um desempenho de expansão favorável. O alginato contém grupos carboxílicos com um valor de pKa de aproximadamente 4,5. Na água da torneira com pH de 7,3, esses grupos carboxílicos são desprotonados, resultando em maior repulsão eletrostática dentro da rede polimérica. Esta repulsão eletrostática leva à expansão do hidrogel e facilita a absorção de água. Portanto, apesar da presença de íons na água da torneira, a natureza hidrofílica dos componentes do hidrogel, incluindo o alginato, permite seu comportamento de inchaço favorável.

4.3.3. Adsorção de IBU e MB

O experimento inicial de adsorção teve como objetivo determinar a dose ideal de hidrogel para atingir a capacidade máxima de adsorção para IBU e MB em equilíbrio. Os resultados apresentados nas **Figuras 30(a)** e **30(b)** indicam que a capacidade de adsorção (q_e) aumentou proporcionalmente com a dose do hidrogel e a quantidade de biochar incorporada aos hidrogéis compósitos. Tipicamente, um aumento na dose do adsorvente está associado a um aumento no número de sítios de ligação disponíveis para adsorção, facilitando assim a adsorção de moléculas sólido-líquido. Em contraste com o hidrogel Alg, os hidrogéis contendo biochar exibiram uma rede mais expansível (ou seja, menor densidade de reticulação) e um maior número de sítios de ligação, o que melhorou seu desempenho de adsorção. A presença de biochar também induziu alterações morfológicas e texturais nos hidrogéis compostos, o que pode explicar os resultados observados. Como demonstrado, as alterações nas propriedades dos hidrogéis compostos foram diretamente relacionadas à quantidade de biochar incorporado neles. Portanto, é razoável concluir que o desempenho de adsorção é dependente desta variável. Achados semelhantes foram relatados por outros pesquisadores em relação ao aumento da capacidade de adsorção com a incorporação de cargas na matriz de hidrogel (El Sayed, 2023). No geral, esses resultados indicam que otimizar a dose de hidrogel, juntamente com a quantidade adequada de biochar, pode aumentar a capacidade de adsorção dos hidrogéis compostos para IBU e MB.

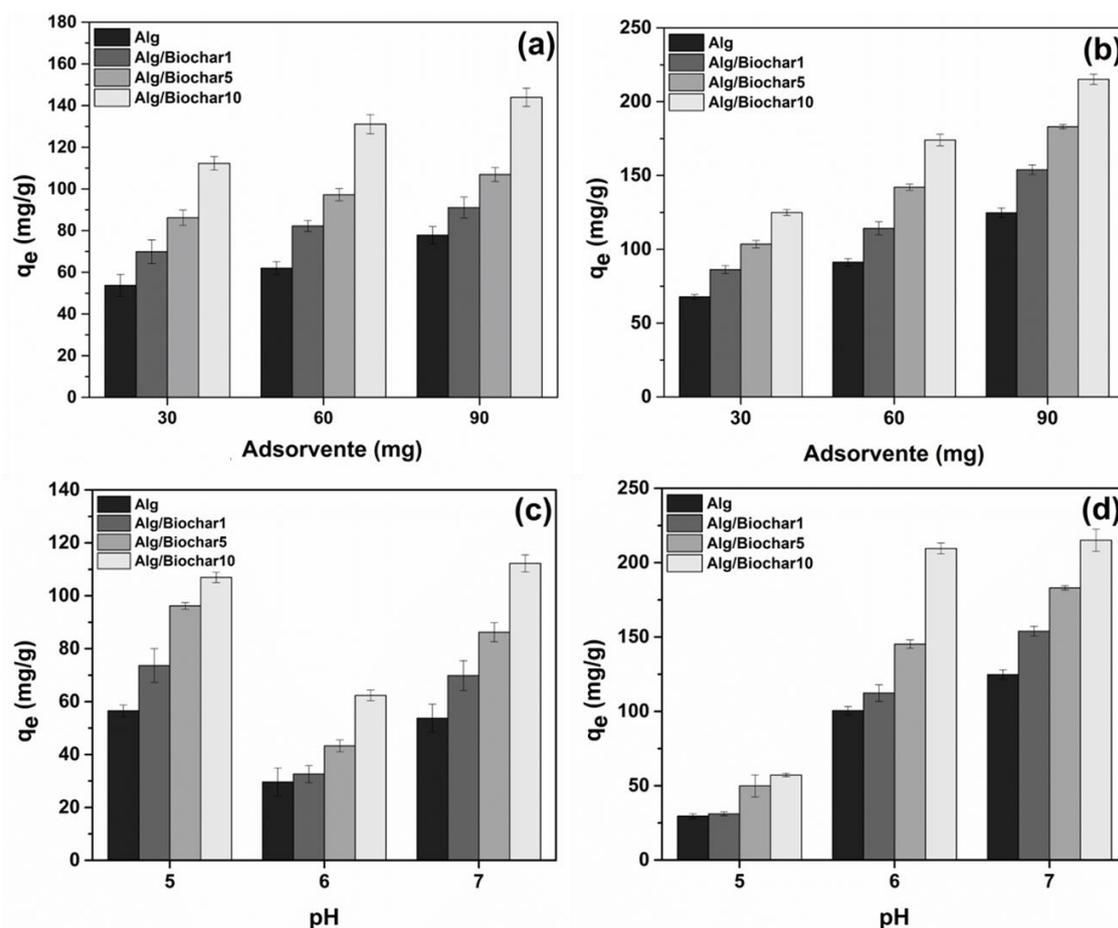


Figura 30. Capacidade de adsorção em equilíbrio de (a) IBU e (b) MB nos hidrogéis impressos em função da dose do hidrogel e capacidade de adsorção em equilíbrio de (c) IBU e (d) MB nos impressos em função de o pH da solução.

Comparando os dados experimentais referentes aos dois contaminantes testados (IBU e MB), fica evidente que todos os hidrogéis apresentam maior eficiência de adsorção para o MB, independentemente da dose. Por exemplo, ao usar 90 mg de Alg/Biochar10, a capacidade de adsorção do MB foi mais de 1,7 vezes maior que a do IBU. Esta observação pode ser atribuída às propriedades de superfície dos hidrogéis. Com base nos dados de pH_{PCZ} , em pH 7,3 (pH da água da torneira), a superfície dos hidrogéis apresenta excesso de cargas negativas, o que facilita a adsorção do MB catiônico. Em contraste, as moléculas de IBU (com uma faixa de pK_a de 4,2 a 4,9) (Ali et al., 2019) são carregadas negativamente em pH 7,3, o que limita sua adsorção nos hidrogéis impressos. Além disso, a baixa solubilidade do IBU em relação ao MB é um fator adicional que pode afetar a adsorção do fármaco nas condições experimentais testadas. Com base nesses resultados preliminares, a dose ideal de hidrogéis selecionados para tratar 50 mL de soluções IBU ou MB foi determinada em 90 mg.

O efeito do pH nas capacidades de adsorção de IBU e MB foi examinado ajustando o pH da água da torneira para valores variando de 5 a 7, o que corresponde à faixa típica de pH de fontes de água e esgoto (Abdul Syukor et al., 2021). Os resultados destes experimentos de adsorção (**Figura 30 (c) e (d)**) dependentes do pH confirmaram a tendência observada no experimento de dose. Em condições normais de pH da água, a adsorção do MB foi superior à do IBU e os hidrogéis contendo maiores quantidades de biochar exibiram o melhor desempenho. Os dados sugerem que a adsorção de ambos os contaminantes são dependentes do pH, o que se alinha com os resultados de pH_{PCZ} observados. De acordo com os dados de pH_{PCZ} , todas as amostras de hidrogel exibiram um excesso de cargas positivas em sua superfície em valores de pH abaixo de 6,4. Portanto, em pH 5, as moléculas de IBU existem predominantemente em sua forma dissociada, o que pode facilitar as interações eletrostáticas com a superfície dos hidrogéis. À medida que o pH aumenta para 6, as moléculas do fármaco tornam-se totalmente ionizadas, levando a um aumento da adsorção nos hidrogéis. No entanto, em pH 7, os valores de q_e para IBU diminuem ligeiramente porque a superfície dos hidrogéis carrega um excesso de cargas negativas nesta condição. Essa diminuição na capacidade de adsorção é mais proeminente nas amostras Alg/Biochar5 e Alg/Biochar10, que possuem os menores valores de pH_{PCZ} . No geral, o comportamento de adsorção dependente do pH observado para ambos os contaminantes, suporta a influência da carga superficial e das interações eletrostáticas no processo de adsorção nos hidrogéis.

O efeito da concentração inicial de IBU e MB na capacidade de adsorção dos hidrogéis Alg e Alg/Biochar10 foi avaliado por meio de experimentos cinéticos. A faixa de concentração desses contaminantes em diferentes fontes de água pode variar de 12,1 a 373,1 $\mu\text{g/L}$ para IBU (Santos et al., 2007) e de 0,1 a 0,22 mg/L para MB (Rahman et al., 2012). Nestes experimentos, apenas o hidrogel composto com a maior quantidade de biochar (Alg/Biochar10) foi investigado, pois demonstrou desempenho de adsorção superior em comparação com as amostras com 1% e 5% de biochar.

A **Figura 31** ilustra os dados obtidos desses experimentos. Pode-se observar que a cinética de adsorção e a capacidade de adsorção são dependentes da concentração inicial do contaminante na solução. Para a adsorção de IBU (**Figuras 31a e 31c**), os valores de q_t (quantidade de contaminante adsorvido) aumentaram rapidamente nos primeiros 30–40 minutos do experimento. A cinética de adsorção parece acelerar à medida que a concentração inicial de IBU na solução aumenta, indicando que uma maior concentração da droga leva a um maior nível de interação com a superfície do adsorvente. Após este

rápido aumento inicial, as curvas de adsorção atingem um platô, indicando a obtenção do equilíbrio, e a adsorção de IBU nos hidrogéis permanece relativamente constante até o final do experimento. Em contraste, a adsorção de MB em Alg e Alg/Biochar10 apresentou um aumento inicial mais lento nos valores de q_t (Figuras 31b e 31d). Este aumento mais lento pode ser atribuído à presença de espécies interferentes na água da torneira, o que poderia dificultar a adsorção do MB em maior extensão em comparação com o IBU. O equilíbrio de adsorção para MB em Alg e Alg/Biochar10 foi alcançado em torno de 60 minutos, conforme indicado pela estabilização das curvas de adsorção.

Esses resultados destacam a influência da concentração inicial dos contaminantes na cinética de adsorção e na capacidade dos hidrogéis. Concentrações iniciais mais altas levam a uma adsorção mais rápida e maior capacidade de adsorção, enquanto espécies interferentes na água podem afetar a adsorção de certos contaminantes.

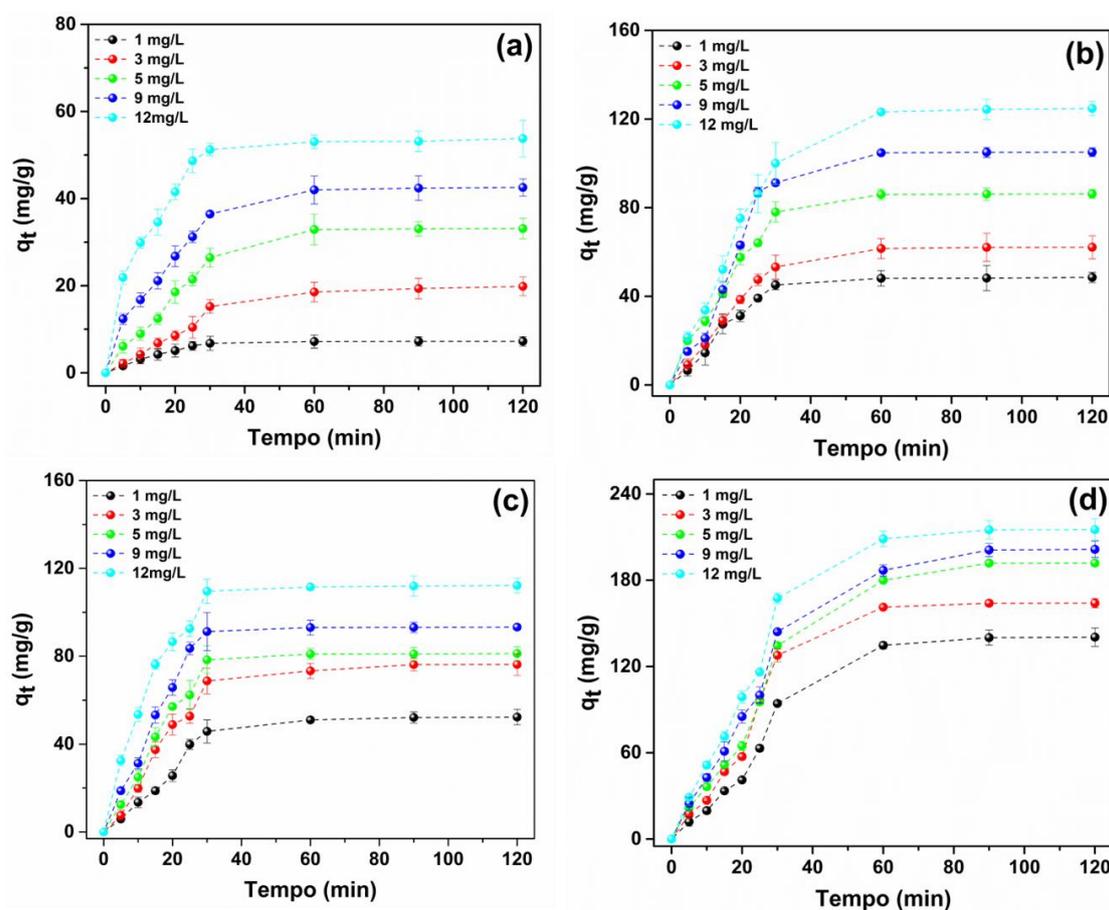


Figura 31. Cinética de adsorção para diferentes concentrações iniciais de IBU em (a) Alg e (b) Alg/Biochar10 e cinética de adsorção para diferentes concentrações iniciais de MB em (c) Alg e (d) Alg/Biochar10.

Os valores máximos de q_t para IBU e MB no hidrogel Alg aumentaram 87% e 62%, respectivamente, quando suas concentrações iniciais foram aumentadas de 1,0 para 12,0 mg/L. Para o hidrogel Alg/Biochar10, o aumento nas concentrações de IBU e MB de 1,0 para 12,0 mg/L resultou em um aumento de q_t em 54% e 35%, respectivamente. O incremento em q_t para Alg hidrogel foi maior do que para Alg/Biochar10 devido à cinética acelerada do processo de adsorção no hidrogel Alg. O processo de adsorção inicial mais rápido inutiliza os sítios tensoativos do material em menos tempo, o que é proporcional ao aumento da concentração do poluente no meio. Nas maiores concentrações iniciais de ambos os contaminantes (12 mg/L), os valores máximos de q_t para Alg hidrogel foram 83,25 e 124,2 mg/g para IBU e MB, respectivamente. Nas mesmas condições, os valores de q_t para o hidrogel Alg/Biochar10 foram 111,4 e 214,6 mg/g para IBU e MB, respectivamente. Isso indica que sob condições experimentais semelhantes, o hidrogel contendo 10 wt/wt-% de biochar pode adsorver 48% e 58% mais IBU e MB, respectivamente, em comparação com o hidrogel Alg. Esses dados destacam o desempenho superior do hidrogel composto como adsorvente para a remoção de IBU e MB da água da torneira. Além disso, vale ressaltar que a adsorção do MB é preferencial em relação ao IBU, independentemente da amostra de hidrogel. Essa tendência pode ser atribuída ao processo de adsorção mais lento e eficiente das moléculas de corante, onde sua interação com as matrizes de hidrogel é gradual, permitindo sua movimentação até que os sítios de ligação sejam preenchidos. Além disso, a natureza catiônica do MB favorece sua interação com a superfície aniônica do adsorvente nas condições experimentais empregadas no estudo.

4.3.4. Análise cinética e isotérmica

A análise da cinética de adsorção e seus parâmetros é fundamental para o entendimento da interação entre o adsorvato e o adsorvente em estudos de tratamento de água. Ele fornece informações valiosas para a caracterização do processo e pode orientar a aplicação da adsorção em escala industrial, permitindo determinar a quantidade de adsorvente necessária para remover uma concentração específica do adsorvato. Esta informação ajuda a reduzir o tempo de trabalho e os custos associados ao processo de adsorção. Estudos cinéticos, juntamente com modelos matemáticos, fornecem informações sobre a velocidade de adsorção e possíveis mecanismos envolvidos. Neste estudo, os dados experimentais de adsorção apresentados na **Figura 31** foram ajustados

a modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (A7) e pseudo-segunda ordem (A8), que são expressas no **Anexo A** deste trabalho.

Para validar o modelo cinético de melhor ajuste, dois parâmetros comumente usados foram empregados: o coeficiente de determinação (R^2) e o teste qui-quadrado não linear (χ^2), que é uma função estatística de erro representada pela Eq. 6 (ver seção 3.3.4). Os parâmetros cinéticos foram calculados realizando um ajuste de regressão não linear dos gráficos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, conforme mostrado nas **Figuras 32 e 33**. Os parâmetros calculados estão listados nos **Anexos F e G**.

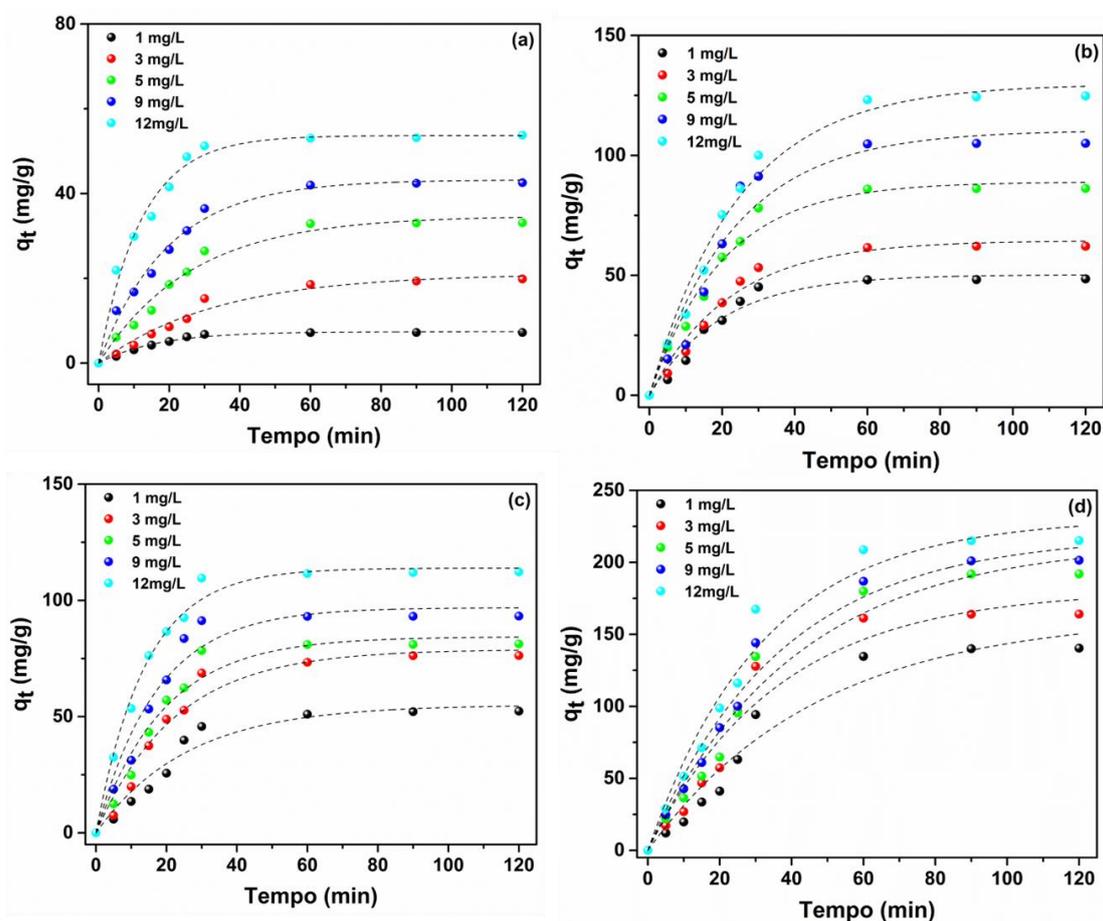


Figura 32. Gráficos de pseudo-primeira ordem para a adsorção de (a) IBU e (b) MB no hidrogel Alg e adsorção de (c) IBU e (d) MB no hidrogel Alg/Biochar10.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem forneceu maiores valores de R^2 em comparação com o modelo de pseudo-segunda ordem tanto para adsorção de IBU quanto de MB em Alg e Alg/Biochar10, independentemente das condições de concentração. Além disso, os valores de $q_{e(th)}$ calculados se aproximaram dos valores experimentais de q_e , conforme indicado pelos baixos valores de χ^2 . Essas descobertas confirmam que o

processo de adsorção de ambos os contaminantes nos hidrogéis impressos seguiu principalmente a cinética de pseudo-primeira ordem.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem sugere que a taxa de variação do soluto adsorvido por unidade de tempo é diretamente proporcional à diferença entre a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (q_e) e a quantidade adsorvida em um determinado momento (t). Esse modelo cinético é controlado pela fisissorção, onde o adsorvato e o adsorvente interagem por meio de forças eletrostáticas, sem que ocorram alterações moleculares significativas. Agbovi & Wilson (2021), explicaram que a velocidade da reação é determinada apenas pela concentração do adsorvato. Vale ressaltar que Franco e De Marco (2020) também observaram uma cinética de pseudo-primeira ordem para a adsorção de IBU em um aerogel à base de alginato, apoiando ainda mais a aplicabilidade desse modelo cinético a sistemas semelhantes.

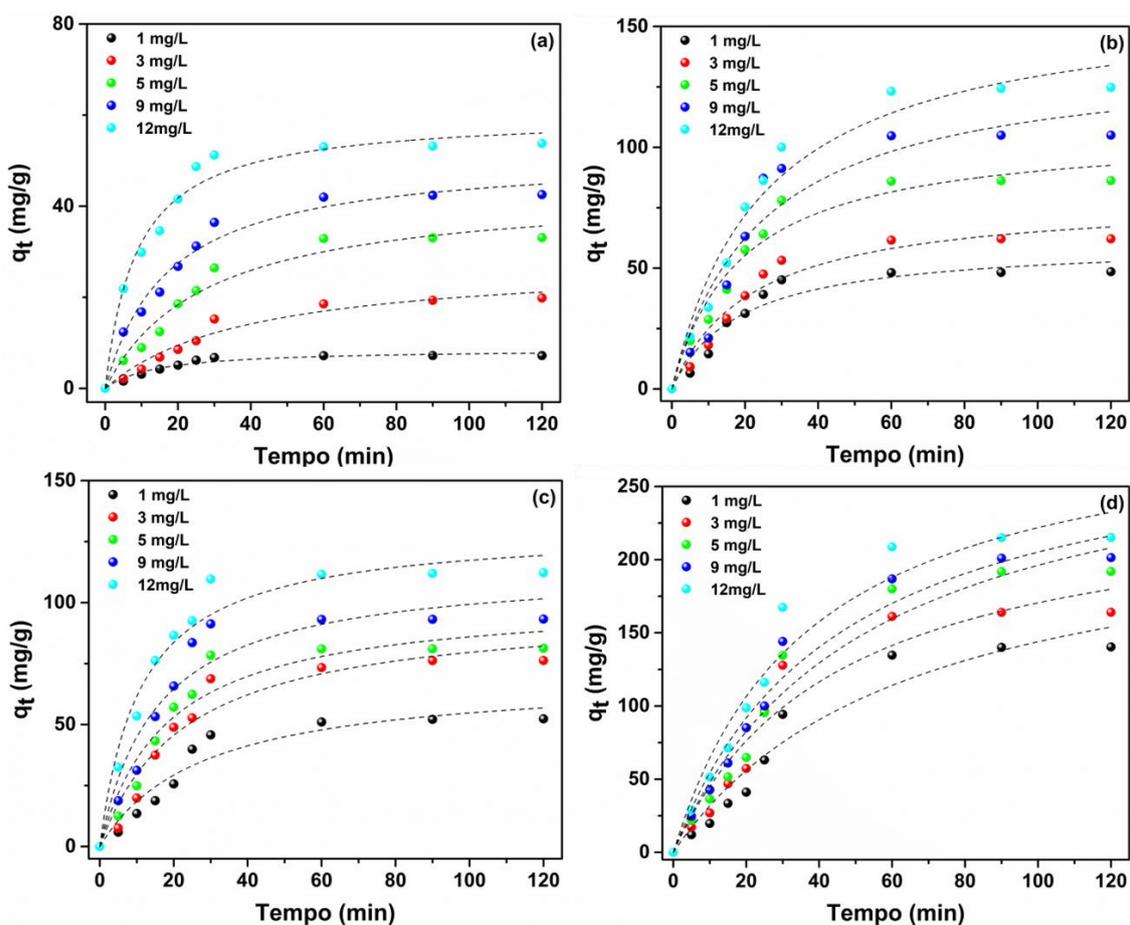


Figura 33. Gráficos de pseudo-segunda ordem para a adsorção de (a) IBU e (b) MB no hidrogel Alg e adsorção de (c) IBU e (d) MB no hidrogel Alg/Biochar10.

Além da análise cinética, modelos de isotermas de adsorção foram empregados para descrever a interação de IBU e MB com hidrogéis de Alg e Alg/Biochar10. A seleção de modelos isotérmicos apropriados auxilia na compreensão de como as moléculas de adsorvato interagem com o adsorvente e avalia a aplicação prática do processo de adsorção. Neste estudo, os modelos isotérmicos de Langmuir (**A1**), Freundlich (**A2**) e Temkin (**A3**) foram usados para analisar os dados experimentais. Esses modelos de isotérmicas expressam a relação entre a quantidade de IBU e MB adsorvida nos hidrogéis e sua concentração de equilíbrio na água da torneira.

Para determinar esses parâmetros isotérmicos e constantes, ajustes de regressão não linear foram realizados nos gráficos isotérmicos (**Figuras 34 e 35**). Esta análise permite estimar os parâmetros que caracterizam o processo de adsorção. Os parâmetros isotérmicos calculados e os valores de R^2 estão resumidos na no **Anexo H**.

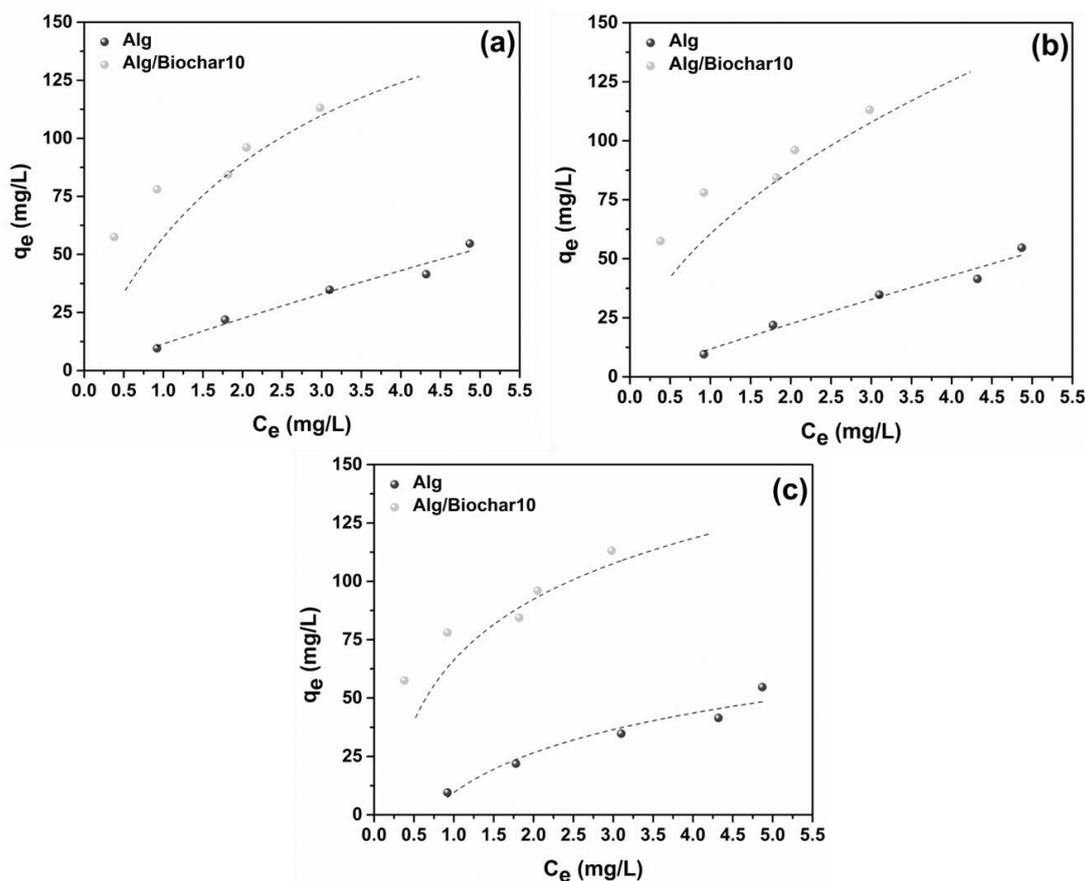


Figura 34. (a) Langmuir, (b) Freundlich e (c) Gráficos de isotérmicas de Temkin para a adsorção de IBU em hidrogéis Alg e Alg/Biochar10 a 25 °C.

Conforme observado, o modelo de isoterma de Freundlich forneceu o melhor ajuste para descrever os dados experimentais de adsorção de IBU e MB em Alg e Alg/Biochar10, conforme indicado pelos maiores valores de R^2 . Este modelo sugere que

o processo de adsorção envolve a deposição de multicamadas na superfície do adsorvente. Os valores calculados de $1/n$, que ficaram abaixo da unidade, confirmam a natureza favorável do processo de adsorção por fisissorção. Os valores n na faixa de 1 a 10 suportam ainda mais a adsorção favorável de IBU e MB em Alg e Alg/Biochar10. Os maiores valores do parâmetro de intensidade de adsorção (K_F) para Alg/Biochar10, especialmente para adsorção de MB, alinham-se com as interações eletrostáticas entre o corante catiônico e a superfície carregada negativamente de Alg/Biochar10. Com base nesses achados, algumas hipóteses podem ser formuladas em relação ao mecanismo de adsorção envolvendo os contaminantes e Alg/Biochar10. A presença de grupos funcionais $-OH$ no adsorvente sugere um potencial para ligação de hidrogênio e o preenchimento dos poros, a interação eletrostática e as ligações de hidrogênio provavelmente contribuem para a adsorção do corante.

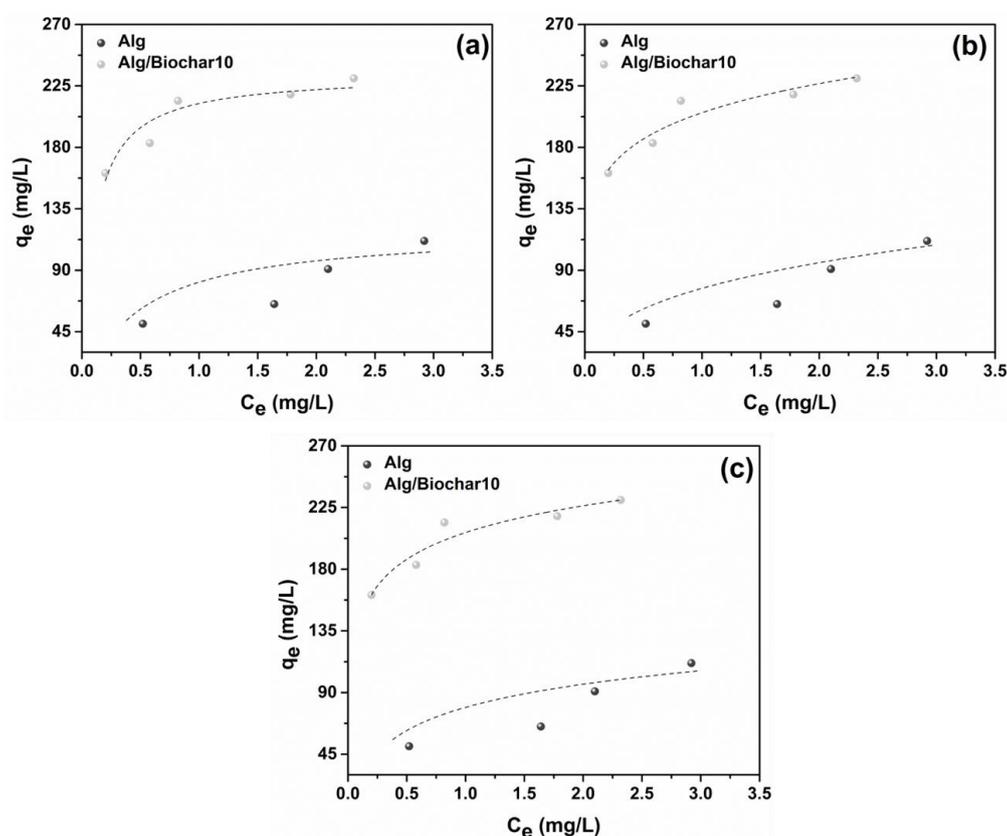


Figura 35. (a) Langmuir, (b) Freundlich e (c) Gráficos de isotérmicas de Temkin para adsorção de MB em hidrogéis de Alg e Alg/Biochar10 a 25 °C.

A capacidade de adsorção do hidrogel Alg/Biochar10 sob condições experimentais é vantajosa para aplicações em larga escala. A análise comparativa (Tabela 5) mostra que a capacidade de adsorção de Alg/Biochar10 é comparável ou melhor do

que outros materiais adsorventes testados para a remoção de IBU ou MB da água. Além disso, a abordagem de impressão 3D usada para preparar o material permite a fácil produção e replicação de uma massa específica de adsorvente, reduzindo os custos de produção e permitindo a adaptação a diferentes sistemas. O custo estimado de preparação de um grama de hidrogel Alg/Biochar10 é de cerca de US\$ 1,06 (ou R\$ 5,14 na cotação 19/09/2023), sendo competitivo com outros adsorventes comerciais como, por exemplo, a alumina ativada, cuja grama está cotada em R\$ 7,80. Este custo inclui a preparação de RHB, soluções poliméricas e consumo de energia. Esforços futuros de otimização podem envolver a exploração de plastificantes de baixo custo em comparação com Nafion® para a preparação da tinta polimérica, o que pode levar a um material com capacidade de adsorção comparável para compostos catiônicos e aniônicos.

Tabela 5. Comparação entre as capacidades de adsorção (q_e) de alguns adsorventes testados na remoção de IBU e MB.

Adsorvente	Dose(mg)	C_0 (mg/L)	Tempo (h)	q_e (mg/g)		Ref.
				IBU	MB	
Biomassa de <i>Nauclea</i> <i>diderrichii</i>	200	40	6	70,9	35,1	(Omorie et al., 2021)
Esferas de alginato de biocarvão	1000	30	24	23,3	-	(Chakraborty & Halder, 2020)
Montmorilonita e composto de alginato	100	100	24	28,21	-	(Yan et al., 2020)
Alg hidrogel	90	12	1	53,70	124,20	<i>Este estudo</i>
Alg/Biochar10 hidrogel	90	12	1	11,4	214,60	<i>Este estudo</i>

4.3.5. Experimentos de seletividade e reutilização dos adsorventes

Neste estudo, a capacidade do hidrogel Alg/Biochar10 de adsorver seletivamente um dos contaminantes testados foi avaliada usando uma solução equimolar de IBU e MB. Os resultados, conforme ilustrado na **Figura 36(a)**, demonstraram que a adsorção de

ambos os contaminantes no hidrogel composto ocorreu simultaneamente nos primeiros 30 min. Posteriormente, o aumento da adsorção desacelerou, atingindo o equilíbrio. No entanto, a adsorção de MB continuou a aumentar até a marca de 90 min. Esses achados indicaram diferentes cinéticas de adsorção para cada contaminante. Ao final do experimento, as capacidades máximas de adsorção para IBU e MB foram de 40,9 mg/L e 70,6 mg/L, respectivamente.

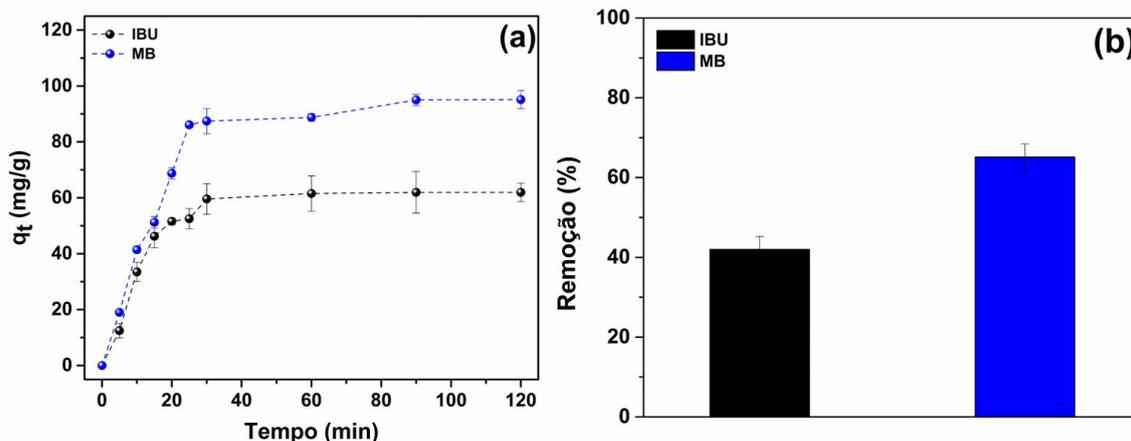


Figura 36. (a) Cinética de adsorção simultânea de IBU e MB no hidrogel Alg/Biochar10 e (b) remoção máxima de IBU e MB pelo Alg/Biochar10 usando uma solução binária (Condições experimentais: Hidrogel dose 90 mg, concentração de cada composto 12 mg/L, água da torneira, volume 50 mL, temperatura 25 °C).

De acordo com a **Figura 36(b)**, após adsorção, a taxa de remoção do MB foi de 62%, que foi 1,5 vezes maior que a do IBU (remoção de 41%). Consequentemente, o parâmetro de seletividade foi calculado como 63% para MB e 37% para IBU. Os resultados dos experimentos de adsorção individuais com cada contaminante mostraram valores de remoção contrastantes, sugerindo adsorção competitiva entre IBU e MB. Em soluções mistas, vários fatores como solubilidade, mobilidade, eletronegatividade e acidez influenciam o processo de adsorção. Na água, o MB existe como cátions monovalentes, que exibem uma forte afinidade para o hidrogel Alg/Biochar10. Por outro lado, o IBU possui natureza aniônica nas condições experimentais testadas, resultando em diferentes comportamentos de adsorção. A maior solubilidade do MB em água aumenta sua mobilidade e facilita seu acesso aos sítios ativos do adsorvente. Uma vez adsorvidas, as moléculas MB permanecem estáveis devido a menos interações reativas com a superfície aniônica do adsorvente. Essas observações se alinham com dados experimentais e teóricos anteriores sobre cinética e isotermas.

Experimentos de dessorção foram feitos para investigar a liberação de moléculas adsorvidas de IBU e MB de Alg/Biochar10, bem como o potencial de reciclagem do adsorvente. Esta é uma característica crucial considerando a reutilização de Alg/Biochar10 e sua aplicação prática. Para explicar, ambos os estudos (dessorção e reutilização) foram feitos apenas com o hidrogel Alg/Biochar10, uma vez que esta amostra exibiu desempenho de adsorção superior.

Os ciclos consecutivos de reutilização do hidrogel Alg/Biochar10 foram analisados quanto à taxa de remoção de IBU e MB, conforme mostrado nas **Figuras 37(a)** e **37(b)**. Notavelmente, mesmo após 20 ciclos, a capacidade de Alg/Biochar10 de remoção de ambos contaminantes foi minimamente afetada. A redução na taxa de remoção de IBU e MB após o último ciclo de reutilização não ultrapassou 10% em comparação com o primeiro ciclo, destacando a excepcional capacidade de reutilização deste hidrogel composto. Além disso, a capacidade de adsorção (q_e) de Alg/Biochar10 após o 20º ciclo de reutilização foi calculada em 101,1 mg/g para IBU e 191,6 mg/g para MB, representando 91% e 89% dos valores iniciais de q_e , respectivamente.

A impressionante capacidade de reutilização de Alg/Biochar10 pode ser atribuída à sua capacidade de reciclagem. Após cada ciclo de reutilização, as moléculas de IBU e MB foram completamente dessorvidas do hidrogel composto usando uma solução de extração de metanol/água destilada. Os íons H^+ protonaram os sítios de ligação na superfície do hidrogel, interrompendo sua interação com as moléculas adsorvidas e liberando-as no meio de extração. Os hidrogéis reciclados foram então lavados com água destilada, coletados, secos e reutilizados em ciclos de adsorção subsequentes. Essa abordagem operacional é simples, econômica e supera outros sistemas usados para a remoção de IBU e MB da água.

As **Figuras 37(b)** e **37(d)** fornecem informações sobre o impacto de ciclos de reutilização consecutivos na morfologia do hidrogel composto. É evidente que a estrutura do hidrogel começa a sofrer danos de colapso de forma a partir do 15º ciclo. Essas mudanças são mais pronunciadas na amostra usada para adsorção de MB. Considerando a estabilidade dos hidrogéis, observou-se após o último ciclo que a massa da amostra utilizada para adsorção de IBU diminuiu 11,5%, enquanto a massa da amostra utilizada para adsorção de MB diminuiu 19,2%. Mudanças na densidade de reticulação e na massa do adsorvente podem estar associadas à diminuição observada na capacidade de remoção após o 20º ciclo de reuso.

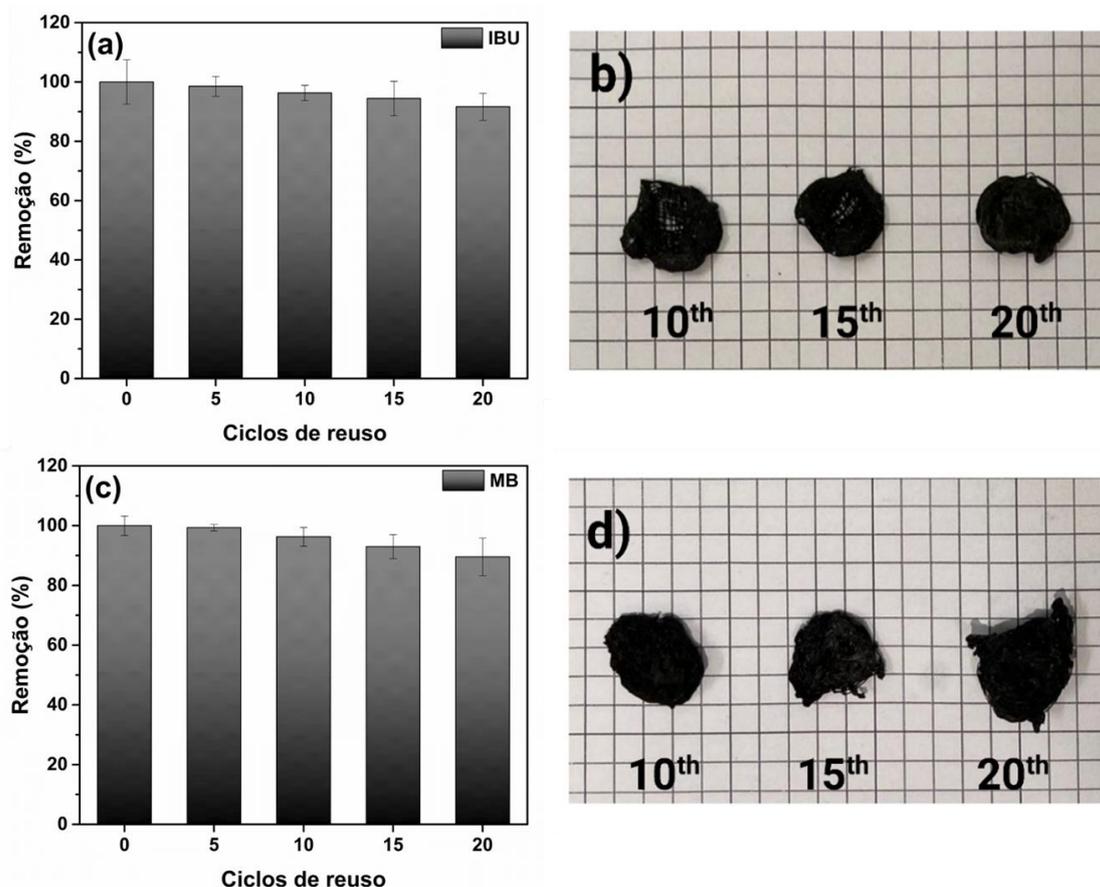


Figura 37. (a) Eficiência de remoção de IBU pelo hidrogel Alg/Biochar10 em função dos ciclos de reuso consecutivos, (b) Imagens fotográficas tiradas do hidrogel após o 10º, 15º e 20º ciclo de reuso, (c) Eficiência de remoção de MB pelo hidrogel Alg/Biochar10 em função dos ciclos consecutivos de reuso e (d) imagens fotográficas obtidas do hidrogel após o 10º, 15º e 20º ciclo de reuso.

Em resumo, os resultados deste estudo suportam fortemente a aplicabilidade prática do hidrogel composto Alg/Biochar10 como um adsorvente eficiente para a remoção de vários contaminantes orgânicos, incluindo drogas e corantes, de fontes de água do mundo real. A simplicidade de seus processos de produção, utilização e recuperação torna este composto economicamente vantajoso em comparação com outros materiais relatados anteriormente para fins semelhantes. A estrutura porosa do biochar é particularmente adequada para filtração de água e aplicações de remediação.

Pesquisas em andamento destacam o potencial do biochar como carga em compostos poliméricos, aproveitando sua estrutura porosa, excelente estabilidade térmica, baixo custo de produção e possível redução no impacto ambiental. Diferentes tipos de cargas e fontes de biomassa podem ter efeitos variados na matriz polimérica, conforme discutido anteriormente. Otimização adicional é necessária para aumentar a capacidade de adsorção especificamente para compostos aniônicos e melhorar a

durabilidade física do compósito em vários ciclos de adsorção. Isso pode ser alcançado por meio de processos alternativos de reticulação, como reticulação química, ou explorando diferentes formas e geometrias na impressão de materiais.

É importante ressaltar que a utilização da impressão 3D oferece inúmeras vantagens em relação aos métodos de processamento tradicionais para a preparação de hidrogéis usados em aplicações de adsorção. Essas vantagens incluem fácil operação, controle preciso sobre as propriedades estruturais, alta relação custo-benefício e outros benefícios. Prevê-se que a utilização de técnicas de fabricação aditiva continuará a aumentar no futuro, permitindo o desenvolvimento de materiais avançados para fins de remediação de água.

4.4. Conclusão

Hidrogéis compostos foram fabricados por meio de impressão 3D usando tintas preparadas com alginato, Nafion[®] e quantidades variadas de biochar (1, 5 e 10 wt/wt-%). O biochar utilizado neste estudo foi produzido a partir da casca de arroz, uma biomassa de resíduos agrícolas, por meio de carbonização hidrotérmica. Análises de caracterização confirmaram a presença de biochar nas matrizes de hidrogel e indicaram sua interação com alginato, facilitada pela natureza lignocelulósica do biochar. A incorporação de biochar resultou em mudanças em diferentes propriedades dos hidrogéis compostos, como estrutura, morfologia e capacidade de intumescimento. Para avaliar a aplicabilidade dos hidrogéis impressos como adsorventes para a remoção de IBU e MB da água da torneira, experimentos em lote foram conduzidos. Entre os hidrogéis testados, aquele contendo 10 wt/wt-% de biochar exibiu a maior capacidade de adsorção para ambos os contaminantes. Comparado ao hidrogel sem biochar, o hidrogel composto apresentou um aumento de 48% na capacidade de adsorção para IBU e um aumento de 58% para MB. Essas melhorias foram atribuídas aos locais de adsorção adicionais fornecidos pelo biochar e às propriedades intrínsecas resultantes da formação do compósito. A adsorção de IBU e MB nos hidrogéis impressos seguiu cinética de pseudo-primeira ordem, e as análises isotérmicas indicaram que a adsorção ocorreu por meio de uma combinação de processos de superfície e multicamadas, bem descritos pelo modelo de Freundlich. O hidrogel composto também demonstrou maior seletividade para adsorção de MB. Além disso, o hidrogel apresentou alto índice de reaproveitamento e durabilidade, demonstrado por meio de 20 ciclos de adsorção e dessorção. Em resumo, este estudo apresenta um método inovador para preparar adsorventes eficientes por meio de impressão 3D,

utilizando uma combinação de polissacarídeo e biochar. Os dados relatados podem ser valiosos para pesquisadores em vários campos e têm aplicações práticas no tratamento de água.

Capítulo 5

Poli(β -ciclodextrina) contendo pontos quânticos de carbono para adsorção e detecção de íons metálicos em meio aquoso

5.1. Introdução

Os resíduos despejados pelas indústrias são ricos em poluentes orgânicos e inorgânicos, dentre os quais se destacam os metais pesados, por apresentarem propriedades tóxicas e serem altamente nocivos aos seres vivos. As espécies de maior preocupação incluem Ar, Pb, Cu, Cad, Cr, Ni e Hg (Rodrigues et al., 2019). Essas espécies podem vir de corantes, fertilizantes, pesticidas, agentes de branqueamento e algumas ligas metálicas. A legislação em alguns países tornou-se mais rígida em relação ao limite permitido desses metais em águas residuais; mesmo assim, isso não acontece em todo o mundo. Atualmente é possível observar a aplicação de diversos processos para remoção de metais pesados como oxidação química, ultrafiltração, osmose reversa e adsorção. Dentre esses métodos, a adsorção se torna a mais vantajosa, pois não gera subprodutos, os materiais adsorventes apresentam, em geral, alto índice de reaproveitamento e reaplicação, apresentam condições operacionais lucrativas e alta eficiência. Os processos de adsorção desempenham um papel fundamental no desenvolvimento de métodos de remediação, uma vez que podem ser facilmente adaptados a diferentes sistemas, pois muitos materiais e meios podem ser testados para diferentes poluentes. Não menos importante é a detecção e monitoramento desses íons, permitindo a prevenção de danos ambientais em solos e meios aquáticos. Tradicionalmente, a quantificação de íons metálicos é demorada e envolve técnicas caras como, por exemplo, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS). Assim, torna-se prioritário desenvolver métodos e sondas para detecção em tempo real desses analitos, possibilitando economia de custos e trabalho. Para otimizar a capacidade de adsorção, seletividade e remoção de metais pesados da água, vários adsorventes foram relatados, incluindo nanotubos de carbono, minerais argilosos e polissacarídeos. Neste cenário atual, são necessários materiais para detecção e remoção simultânea de íons metálicos.

Os pontos quânticos de carbono (QDs) aparecem como bons candidatos como uma plataforma fluorescente para realizar a detecção química. A abundância de matérias-

primas baratas, a diversidade de métodos sintéticos disponíveis e as boas propriedades de fotoluminescência são algumas das vantagens dos QDs sobre outros materiais de carbono. Os QDs também são considerados excelentes alternativas aos pontos quânticos de semicondutores devido à sua baixa toxicidade, biocompatibilidade e fluorescência modulável (Peng et al., 2020). Essas propriedades os tornam adequados para aplicação em bioimagem (Zhao et al., 2015), sensores (Gao et al., 2016), catálise (Fernando et al., 2015), adsorventes e dispositivos optoeletrônicos. Por serem obtidos de diferentes fontes, podem apresentar grupos funcionais moldáveis para adsorção de diferentes espécies, resultando assim em um material que, além da capacidade adsortiva, permite a detecção visual de espécies metálicas pela modificação de suas propriedades luminescentes.

A montagem de pontos quânticos em outros materiais tem sido explorada na literatura principalmente para aplicações de sensoriamento. Os QDs podem ser imobilizados em aglutinantes que fornecem estabilidade, suporte e mantêm suas propriedades luminescentes. Para tanto, QDs funcionalizados em β -ciclodextrina podem ser um material atrativo devido às suas propriedades anfífilas e capacidade de formar adutos supramoleculares hospedeiro-hóspede (Luo et al., 2013).

Neste trabalho descrevemos a preparação de um polímero β -ciclodextrina funcionalizado com pontos quânticos de carbono que foi aplicado na adsorção e detecção luminescente dos seguintes íons bivalentes: Cd(II), Cu(II), Ni(II) e Pb(II). As melhores condições experimentais foram avaliadas por meio de gráficos de superfície de resposta. É importante salientar que por este método os fatores são analisados simultaneamente e pode-se verificar e quantificar efeitos sinérgicos e antagônicos entre os fatores de interesse, dessa forma otimiza-se mais de uma resposta ao mesmo tempo. Além disso, efeito de contra-íons e análise de seletividade do processo de sorção também foram realizados.

5.2. Materiais e métodos

5.2.1. Materiais

Os reagentes utilizados neste trabalho foram adquiridos de: β -CD (>98%) Acros Organics (EUA); ácido cítrico (CA) da Labchem Inc. (EUA); polietileno glicol ($M_w = 400$ g/mol, PEG-400) Êxodo Científica LTDA (Brasil) e dihidrogenofosfato de potássio da Riedel-de Haën (Alemanha). Para os experimentos de adsorção/detecção, acetato de cobre(II) monohidratado (98%, JT Baker), nitrato de cobre(II) (99%, Chem-lab), sulfato

de cobre(II) pentahidratado (> 98,5%, M&B Laboratory Chemicals), sulfato de níquel (II) hepta-hidratado (97%, Merck), acetato de níquel (II) tetra-hidratado (98%, Sigma-Aldrich), nitrato de níquel (II) hexa-hidratado (> 96%, Riedel-de Haën), sulfato de chumbo (II) (99,8%, BDH Chemicals), acetato de chumbo(II) trihidratado (99%, JT Baker), nitrato de chumbo(II) (99%, Honeywell), sulfato de cádmio octahidratado (99%, Merck), nitrato de cádmio(II) tetrahidratado (> 99%, Riedel-de Haën, Alemanha), acetato de cádmio (II) dihidratado (99,8%, Riedel-de Haën) e nitrato de sódio (99%, Sigma-Aldrich, EUA) foram usados. Todas as substâncias foram usadas quando recebidas. Soluções padrão, 1000 mg L⁻¹ de cada íon metálico (Cu(II), Ni(II), Cd(II) ou Pb(II)) em ácido nítrico 0,5 mol/L para F-AAS (PanReac Appice) foram usadas para calibração de AAS. Todas as soluções foram preparadas com água Milli-Q.

5.2.2. Síntese de QDs

PEG-400 (5 mL) foi dissolvido em água deionizada (45 mL) em um béquer. A solução foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável de 150 mL revestida com Teflon e aquecida a 120 °C por 24 h e então resfriada à temperatura ambiente. Posteriormente, a solução aquosa foi submetida à diálise (24 h, trocando a água deionizada a cada 4 h). Finalmente, uma solução aquosa amarela contendo os pontos quânticos foi obtida e denominada QDs. O rendimento quântico absoluto de fluorescência da solução obtida foi de 4,5% .

5.2.3. Síntese de β -CD e β -CD(CA)/QDs reticulados com ácido cítrico

β -CD reticulado foi sintetizado por policondensação de CA com β -CD, usando KH₂PO₄ como catalisador. Resumidamente, o seguinte procedimento foi usado: CA (0,5 g 2,6 mmol), β -CD (1 g 0,9 mmol), KH₂PO₄ (0,25 g 1,4 mmol) e 25 mL de água deionizada foram misturados em um balão de fundo redondo e agitados em banho-maria a 25°C. A mistura foi transferida para uma placa de Petri e aquecida em estufa (140 °C) por 3,5 h. Após o resfriamento, o produto bruto foi purificado por imersão e lavagem com água deionizada várias vezes, filtrado e seco a 50 °C, no vácuo, durante a noite. O material obtido é marcado como β -CD(CA). Para a preparação de QDs contendo β -ciclodextrina (β -CD(CA)/QDs), o mesmo processo foi reproduzido substituindo o solvente, água deionizada, pela solução de pontos quânticos. O rendimento quântico do material

fluorescente obtido foi de 3,7%. As seqüências sintéticas utilizadas na preparação de ambos os materiais estão resumidas na **Figura 38**.

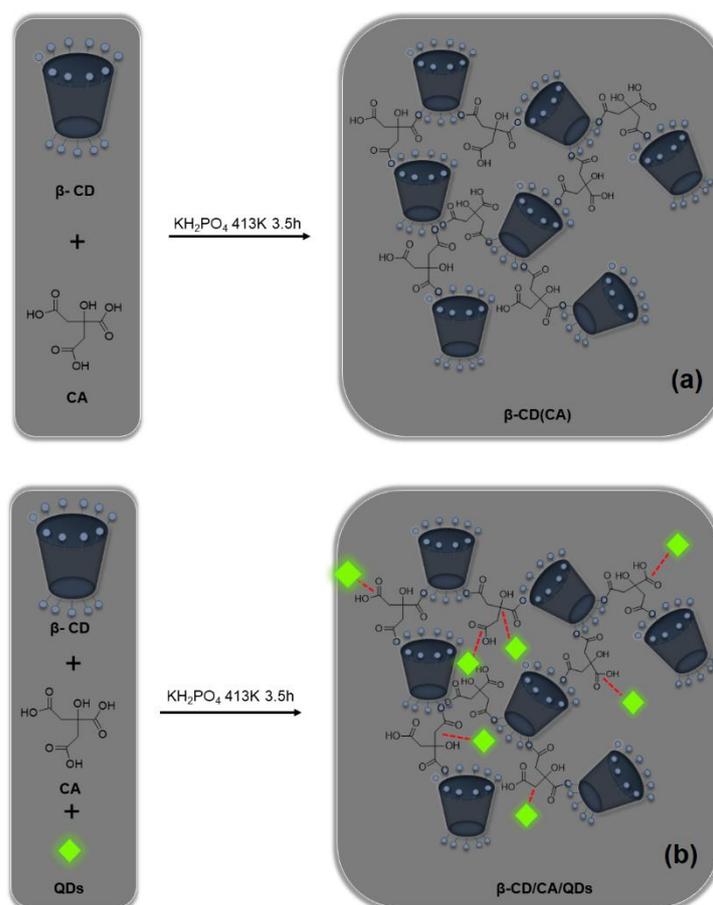


Figura 38. Representação esquemática da síntese de (A) β -CD(CA) e (B) β -CD(CA)/QDs.

5.2.4. Propriedades de intumescimento

Para o processo de intumescimento, os adsorventes previamente pesados (w_s 30 mg) foram colocados em um Erlenmeyer e preenchido com 30 mL de água destilada à temperatura ambiente. Após 16 h, os adsorventes intumescidos foram removidos do Erlenmeyer, o excesso de superfície a água foi removido e o peso do adsorvente (w_m) foi medido. O grau de intumescimento, em diferentes condições de intumescimento foi calculado usando a Eq. (1) (Seção 3.2.5).

5.2.5. Métodos de caracterização

A estrutura química do PEG-400, solução de QDs, β -CD, β -CD(CA) e β -D(CA)/QDs foi caracterizada FTIR e TGA como descrito na seção 3.2.4. As imagens de MEV foram obtidas em um Gemini 2-Zeiss, Merlin-Zeiss, Oberkochen, Alemanha, tiradas a 10,0 kV e $\times 100$ ou 1000 de ampliação para analisar a morfologia do β -CD(CA) e β -CD(CA)/QDs antes e após contato com soluções aquosas de sais de íons metálicos a 500 mg^{-1} . Imagens de microscopia eletrônica de transmissão – (MET) foram adquiridas em um microscópio JEOL JEM 2100 a 200 kV. As amostras foram previamente dispersas em água e, em seguida, colocadas nas grades de análise (UC-A em grades Holy 400 mesh Cu, Ted Pella ref. 01824) por drop-casting, seguido de secagem à temperatura ambiente. As medições de espalhamento dinâmico de luz (DLS) foram realizadas usando 1 mL de soluções de QDs, dispersão de β -CD(C) e β -CD/QDs em uma solução de KCl 0,01 mmol/L a 25 °C (Malvern Zetasizer NanoZS), para obter o tamanho das partículas dos materiais. As medições do potencial ζ foram realizadas por medidas de eletroforese aquosa e os valores foram calculados a partir da mobilidade eletroforética usando a relação de Smoluchowski.

5.2.6. Experimentos de adsorção

Experimentos em lote foram realizados para comparar a capacidade de β -CD(CA) e β -CD(CA)/QDs em adsorver íons Cd(II), Cu(II), Ni(II) e Pb(II). Para os experimentos preliminares de adsorção, uma quantidade de adsorvente (5 mg) foi colocada em uma solução aquosa (5 mL) de um sal de íon metálico (100 ppm). A solução foi mantida em agitação, a 150 rpm, por 24 horas. Em seguida, a solução foi filtrada com filtro de Nylon 0,22 μm (LabFil). Para comparar o precursor e a matriz polimérica com e sem QDs, diferentes parâmetros de adsorção foram avaliados: relação sólido-líquido (0,3 – 3,7 mg), concentração inicial de metais (1–15 mg/L) e pH da solução (2,3– 4,8). Para os últimos experimentos, o pH da solução foi ajustado pela adição de solução de HNO_3 (0,1 mol L⁻¹).

As condições experimentais ideais para o material fluorescente β -CD(CA)/QDs foi investigado usando um delineamento composto central (CCDR), $2^3 \times 2$ com 3 pontos centrais e 6 pontos axiais, totalizando 31 experimentos. Três variáveis independentes foram avaliadas: tempo de contato entre adsorvente e adsorvato (1–24 h), dose do adsorvente (1–20 mg) e pH do meio (2–5). As variáveis e os níveis utilizados no planejamento fatorial são apresentados na Tabela 6. Os experimentos foram realizados

em triplicata de acordo com o software Statistica[®] (StatSoft Inc., EUA) com nível de significância de 95%. Os demais parâmetros experimentais (concentração de espécies metálicas (50 mg L⁻¹), temperatura (25 °C), volume da solução (5mL) e taxa de agitação (100 rpm)) foram mantidos fixos.

Tabela 6. Variáveis e níveis em planejamento fatorial para avaliar a adsorção dos íons Cd(II), Cu(II), Ni(II) e Pb(II) no adsorvente β -CD(CA)/QDs.

	-1,68	-1	0	1	1,68
Tempo de contato (h)	2,8	6,7	12,5	18,2	22,2
Adsorvente (mg)	1,5	5,0	10,0	15,0	18,4
pH	2,3	2,7	3,5	4,3	4,8

O desempenho de adsorção dos materiais em relação às espécies metálicas Cd(II), Cu(II), Ni(II) e Pb(II) foi avaliado calculando-se os valores de eficiência de remoção (Q) (%) e q_e (mg/g) usando as Eqs. (A5) e (A6) presentes no Anexo A deste trabalho. A quantificação dos íons metálicos foi realizada por espectrometria de absorção atômica utilizando um espectrômetro Unicam AAS 939. Todas as experiências aqui relatadas foram realizadas em triplicado.

5.2.7. Experimentos de seletividade

Para avaliar a seletividade de adsorção de β -CD(CA)/QDs para íons metálicos, uma solução quaternária (multicomponente) de Cd(II), Cu(II), Ni(II) e Pb(II) (água da torneira, 50 mL, 25 mg/L de cada composto) foi preparado e adicionado a um Erlenmeyer de 250 mL. Em seguida, 30 mg do material foram adicionados ao frasco, que foi mantido sob agitação orbital (180 rpm) à temperatura ambiente por 15,84 h (tempo de equilíbrio). A quantificação do íon metálico foi realizada conforme descrito anteriormente. O parâmetro de seletividade foi calculado pela Eq. (8).

5.2.8. Experimentos de dessorção e reuso

A reciclagem dos adsorventes pós-utilizados foi feita pela dessorção dos íons metálicos (Cd, Cu, Ni e Pb). Para tanto, logo após os experimentos de adsorção os polímeros foram recuperados e imersos em uma solução de HNO₃ (pH 2, 15 mL), a qual foi mantida sob agitação orbital (100 rpm) por 30 min à temperatura ambiente. A

quantificação do íon metálico é como a descrita anteriormente. A taxa de dessorção foi calculada usando a Eq. (2). Para experimentos de reaproveitamento, os adsorventes reciclados foram utilizados em novos ciclos de adsorção/dessorção. No total, dez ciclos consecutivos foram realizados usando as condições de adsorção e dessorção descritas acima.

5.2.9. Medições espectroscópicas e testes de detecção

Os espectros de absorção foram adquiridos em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600i. A emissão de fluorescência e os rendimentos quânticos foram medidos usando o método absoluto com um espectrômetro de rendimento quântico de fotoluminescência absoluto Hamamatsu Quantaurus QY, modelo C11347 (esfera de integração). Os decaimentos de fluorescência foram medidos usando um aparelho de contagem de fótons únicos correlacionados com o tempo de nanossegundos (ns-TCSPC) construído como descrito por Seixas et al. (2013). A deconvolução das curvas de decaimento de fluorescência foi realizada usando um método de função de modulação, conforme implementado por G. Striker no programa SAND, e já relatado na literatura (Striker et al., 1999).

Experimentos em lote foram realizados para investigar a capacidade de detectar Cd(II), Cu(II), Ni(II) e Pb(II) pelo adsorvente β -CD(CA)/QDs. Para esses experimentos, o adsorvente foi colocado em contato com soluções de diferentes concentrações de metais. A estabilidade das beads foi monitorada por fluorescência por 60 dias, além da aplicação prévia de testes de detecção de seletividade, onde o β -CD(CA)/QDs os materiais foram colocados em soluções contendo todas os íons Cd(II), Cu(II), Ni(II) e Pb(II). Todas as medições de fluorescência foram realizadas usando um espectrofotômetro de fluorescência Perkin Elmer LS 45 equipado com uma unidade plotadora e uma célula de quartzo de 1 cm. Os espectros de absorbância foram obtidos com um espectrofotômetro Macys1100 com uma fonte de lâmpada de tungstênio e um detector de fotodiodo de silício.

5.3. Resultados e discussão

5.3.1. Caracterização de β -CD(CA) e β -CD(CA)/QDs

A **Figura 39(a)** mostra os espectros de FTIR do precursor dos QDs, PEG-400N, e dos QDs obtidos. Para PEG, é possível observar bandas características em 3449 cm^{-1} ,

2846 cm^{-1} e 1074 cm^{-1} atribuídas ao estiramento das ligações O–H, estiramento das ligações metil C–H e estiramento simétrico das ligações C–O–C, respectivamente (Xiao et al., 2017). Em relação aos QDs, vale notar um aumento na intensidade da banda em 3449 cm^{-1} relacionado ao aumento dos grupos O–H, pois estes tendem a atingir a superfície durante a passivação dos QDs. Por outro lado, a banda em 2846 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação C–H, mostra uma diminuição na intensidade que pode ser justificada por uma ligação química de maior energia. Comparada ao seu precursor, a solução de pontos quânticos apresenta duas novas bandas em 1718 cm^{-1} e 1687 cm^{-1} correspondentes à vibração de estiramento da ligação C=O e vibração da ligação C=C, respectivamente; essas novas bandas aparecem também devido ao processo de passivação da superfície, principal indicador da formação de QDs (Fan et al., 2014).

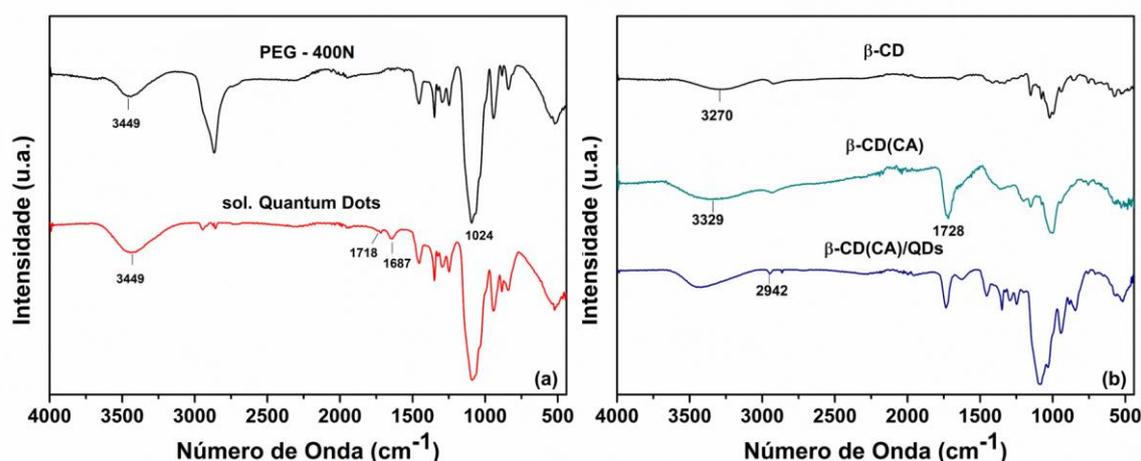


Figura 39. Espectros FTIR de (a) formação de QDs e (b) β -CD, β -CD(A) e (C) β -CD(CA)/QDs.

Os espectros de FTIR de β -CD, β -CD(CA) e β -CD(CA)/QDs são mostrados na **Figura 39(b)**. No espectro β -CD é possível observar picos específicos em 3270 cm^{-1} atribuídos às ligações O–H, em 2924 cm^{-1} indicando a vibração do estiramento assimétrico do CH_2 e em 1024 cm^{-1} referentes às ligações glicosídicas do ciclodextrina (Chen et al., 2014). Para β -CD(CA), bandas aparecendo em 1728 cm^{-1} (vibração das ligações C=O), 1024 cm^{-1} e uma nova banda em 1074 cm^{-1} indicando a formação de grupos éster por estiramento das ligações C–O–C. Isso se justifica pela reação do ácido cítrico com os grupos hidroxila da ciclodextrina através de uma substituição nucleofílica. Além disso, a banda referente aos grupos hidroxila sofre um deslocamento significativo para 3329 cm^{-1} , que pode ser devido a grupos hidroxila não reagidos dos grupos β -CD e O–H do ácido cítrico, indicando assim a formação do β -CD(CA) insolúvel em água.

Finalmente, o espectro β -CD(CA)/QDs mostrou bandas de absorção β -CD representativas de vibrações de estiramento glicosídico assimétrico (C–O–C) em 1150 cm^{-1} e vibrações de flexão de ligações CH–OH (em 2942 cm^{-1}) demonstrando a presença de QDs em β -CD. De fato, a ocorrência de grupos hidroxila abundantes no β -CD facilita o mecanismo de interação de automontagem com pontos quânticos gerando fortes ligações de hidrogênio intermoleculares.

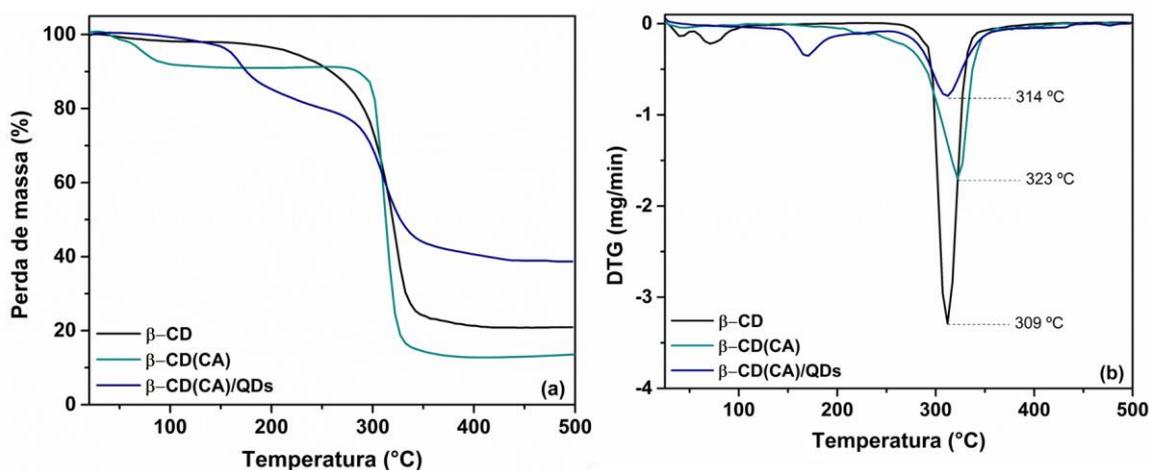


Figura 40. (a) Gráfico TG de β -CD, β -CD(CA) e β -CD(CA)/QDs (b) Gráfico DTG de adsorventes β -CD, β -CD(A) e β -CD(CA)/QDs.

Análise termogravimétrica também foi realizada para ter uma visão mais aprofundada sobre a estabilidade térmica dos adsorventes. A **Figura 40(a)** mostra o termograma da β -ciclodextrina; pode-se observar uma primeira perda de massa na faixa de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $101\text{ }^{\circ}\text{C}$ referente à perda de água adsorvida e uma segunda perda de massa (de cerca de 72%) entre $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, com temperatura máxima de degradação em $309\text{ }^{\circ}\text{C}$, que corresponde à degradação térmica de β -CD. O DTG, apresentado na **Figura 40(b)** para a β -ciclodextrina reticulada (β -CD(CA)) é semelhante ao termograma da β -CD; entretanto, a segunda etapa de degradação ocorre em uma estreita faixa de temperatura ($290\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $330\text{ }^{\circ}\text{C}$), e a temperatura máxima de degradação aumenta para $323\text{ }^{\circ}\text{C}$, de acordo com uma estrutura reticulada mais ordenada. Na presença de QDs, os termogramas mudam levemente: além da transição atribuída à evaporação do solvente, uma nova temperatura máxima de degradação em $314\text{ }^{\circ}\text{C}$ é observada. Essa etapa de degradação pode ser devido às porções não reativas do PEG-400N no processo de reticulação. Nota-se também que a 3ª etapa de degradação ocorre a $314\text{ }^{\circ}\text{C}$, mostrando que mesmo após a reticulação os pontos quânticos inseridos na estrutura polimérica enfraquecem sua estabilidade térmica.

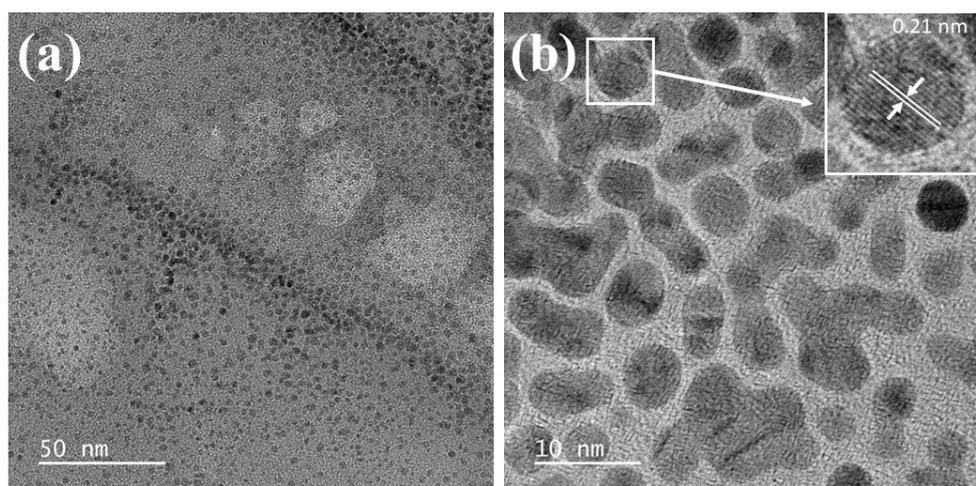


Figura 41. Imagens (a) e (b) MET de β -CD(CA)/QDs. O inset em (b) exibe uma imagem MET de alta resolução de um ponto individual mostrando organização cristalina com o espaçamento d correspondente determinado pela análise HRMET.

Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi realizada para confirmar a presença de QDs no adsorvente β -CD(CA)/QDs (ver **Figura 41**). Imagens TEM de β -CD(CA)/QDs mostram uma presença abundante de nanopartículas esféricas com diâmetro inferior a 10 nm. Medições de TEM de alta resolução revelaram franjas de rede bem resolvidas com um espaçamento interplanar de 0,21 nm (inserção na **Figura 41(b)**) que corresponde aos (100) planos de difração do grafeno (M. Cao et al., 2022). Como esperado, a análise TEM de β -CD e β -CD (CA) não mostrou a presença de quaisquer nanopartículas esféricas ou estruturas altamente ordenadas. O efeito dos QDs na morfologia do β -CD (CA) também foi avaliado por microscopia SEM. Em relação à morfologia de ambos os adsorventes (ver **Figura 42**), podemos apontar que o β -CD(CA) apresenta partículas aglomeradas de tamanho assimétrico e ampla distribuição de tamanho ($5,8 \pm 2,7 \mu\text{m}$). Além disso, as partículas densas apresentaram uma superfície amorfa e irregular. Por outro lado, os β -CD(CA)/QDs, além de serem amorfos e irregulares, possuem tamanho homogêneo significativo ($3,5 \pm 1,6 \mu\text{m}$) e partículas mais dispersas. Os resultados de tamanho de partícula obtidos por espalhamento dinâmico de luz (DLS) foram $5,8 \mu\text{m}$ para o material β -CD(CA) e $3,5 \pm 1,6 \mu\text{m}$ para o material β -CD(CA)/QDs, resultados estes que ajudam a compreender melhor as propriedades dos adsorventes. A organização dos materiais pode ser influenciada pela dispersão dos pontos quânticos na estrutura da rede β -CD (Xu & Li, 2018). Considerando a interação dos QDs

com β -CD, é possível inferir que os QDs influenciam o amorfismo do material e reduzem o tamanho do particulado disperso na superfície; essas características são benéficas para o processo de adsorção, conforme será encontrado e discutido posteriormente.

Tabela 7. Grau de intumescimento, valores de pH_{PCZ} e potencial Zeta (ζ) determinados para adsorventes β -CD(CA) e β -CD(CA)/QDs a 25 °C.

Amostra	Grau de intumescimento (%)	pH_{PCZ}	ζ -potencial (mV)
Solução de QDs	-	$3,02 \pm 0,78$	42 ± 3
β -CD(CA)	$363,01 \pm 6,72$	$5,82 \pm 0,21$	65 ± 4
β -CD(CA)/QDs	$491,27 \pm 3,83$	$3,65 \pm 0,13$	46 ± 7

A **Tabela 7** mostra o grau de intumescimento de ambos os materiais. Vale notar que a presença de QDs leva a um aumento de 35% de intumescimento, saindo de (363 ± 7) % para (491 ± 3)%. Essa diferença no grau de intumescimento pode estar relacionada ao aumento do teor de grupos hidroxila na superfície dos adsorventes em consequência da presença de QDs, aumentando assim os sítios ativos para ligações de hidrogênio e, conseqüentemente, facilitando a entrada nos poros. Nesse aspecto, a morfologia dos materiais contendo QDs apresenta maior dispersão na superfície, o que também facilita o processo de intumescimento.

Os valores de pH_{PCZ} também foram determinados para ambos os adsorventes e os valores obtidos foram $5,8 \pm 0,2$ e $3,6 \pm 0,1$ para β -CD(CA) e β -CD(CA)/QDs, respectivamente. A solução de QDs com pH_{PCZ} de $3,02 \pm 0,78$, quando aprisionada na matriz β -CD ampliar a faixa de pH onde o material apresenta excesso de cargas negativas em sua superfície (Cunha et al., 2018). Esta tendência pode estar associada à influência dos QD, conferindo-lhe um carácter negativo. Esse comportamento também explica o aumento do inchaço por repulsão eletrostática das cadeias poliméricas. Os valores de potencial ζ observados são altos o suficiente para evitar interações entre partículas.

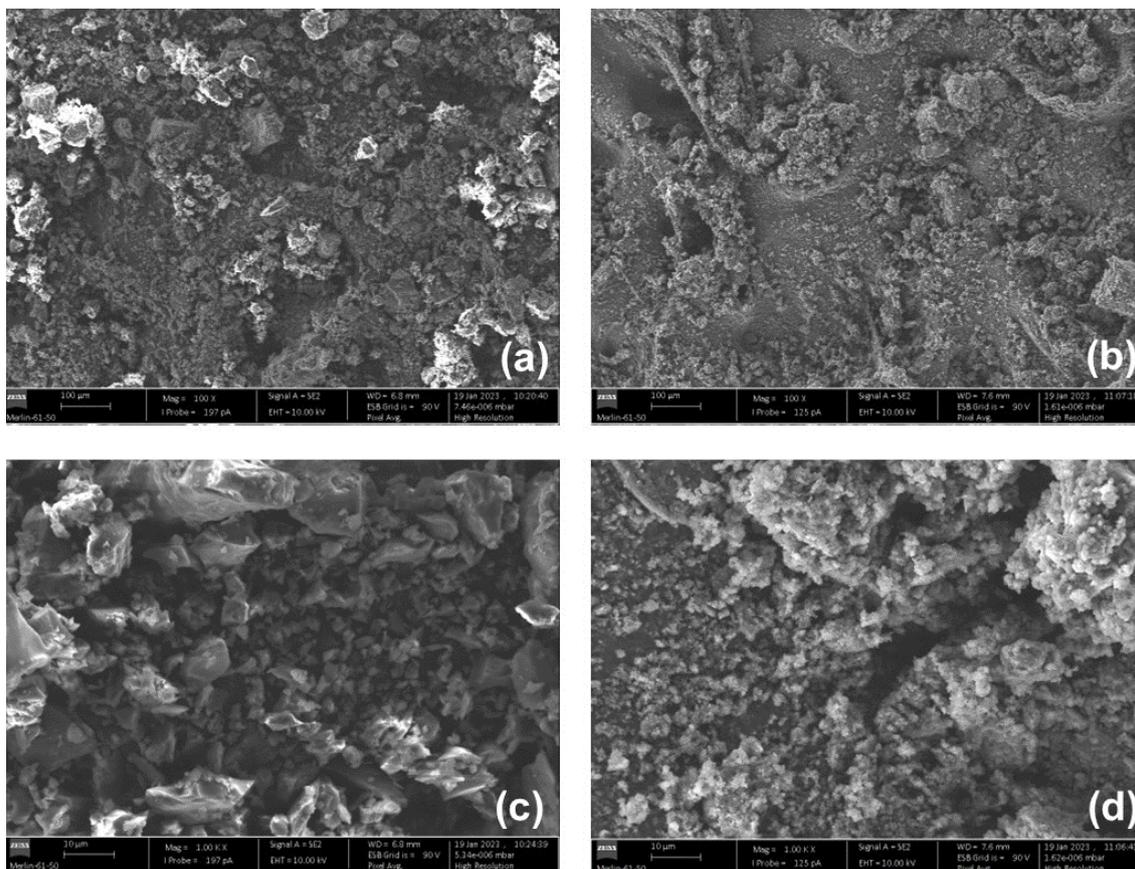


Figura 42. Imagens MEV de (a, c) β -CD(CA) e (b, d) β -CD(CA)/QDs. Magnificações $\times 100$ (a, b) e $\times 1000$ (c, d).

pH_{PCZ} também foram determinados para ambos os adsorventes e os valores obtidos são: $5,8 \pm 0,2$ e $3,6 \pm 0,1$, para β -CD(CA) e β -CD(CA)/QDs, respectivamente. Os QDs incorporados na matriz contendo β -CD expandem a faixa de pH onde o hidrogel tem excesso de cargas negativas em sua superfície. Essa tendência pode estar associada à influência dos QDs, conferindo-lhe um caráter negativo. Esse comportamento também explica o aumento do inchamento por repulsão eletrostática das cadeias poliméricas.

5.3.2. Processo de adsorção dos íons metálicos

A presente seção tem dois objetivos distintos: entender a capacidade dos polímeros como adsorventes e também como sonda fluorescente, uma vez que esses dois processos estão interligados. Para tal, alguns experimentos foram realizados para obter informações químicas relevantes sobre o processo de adsorção.

5.3.3. Testes gerais de adsorção

Como um experimento preliminar, o efeito de contra íons no processo de adsorção de íons metálicos divalentes (Ni, Cu, Cd e Pb) foi realizado e os resultados são mostrados

na **Figura 43**. Pode-se verificar que a adsorção de íons metálicos é dependente de contra-íons e que os sais de nitrato favorecem a adsorção, com capacidades de adsorção, q_e , iguais a 42, 28, 21 e 19 mg/g para Ni(II), Cu(II), Cd(II) e Pb(II), respectivamente. Para o adsorvente β -CD(CA)/QDs, é possível notar um comportamento semelhante na dependência do contra-íon e os valores de q_e para sais de nitrato de Ni, Cu, Cd e Pb são iguais a 50, 47, 35 e 32 mg/g, respectivamente. Esse resultado pode ser explicado considerando algumas propriedades, sendo a principal delas a solubilidade desses sais; NO_3^- tem uma solubilidade de 874 g/L em água, seguido por CH_3COO^- com 365 g/L e finalmente SO_4^{2-} com 4,27 g/L. Outras propriedades como a mobilidade e a disponibilidade dessas espécies em solução também podem ser consideradas, pois podem afetar o processo de adsorção (Matias et al., 2023). Além disso, maiores capacidades de adsorção foram obtidas com o material β -CD(CA)/QDs; tem capacidade 16% maior de adsorção de Ni(II) e melhora de 40% na adsorção de Cu(II), Cd(II) e Pb(II). Embora a dependência dos contra-íons na capacidade de adsorção seja, por si só, digna de investigação, isso está fora do escopo do presente trabalho. É importante ressaltar aos leitores que foram realizados testes na presença de soluções salinas como NaCl e não houve alterações significativas na capacidade de adsorção, as alterações não ultrapassaram a faixa de 2% de perda ou ganho na capacidade de adsorção de ambos os materiais sintetizados.

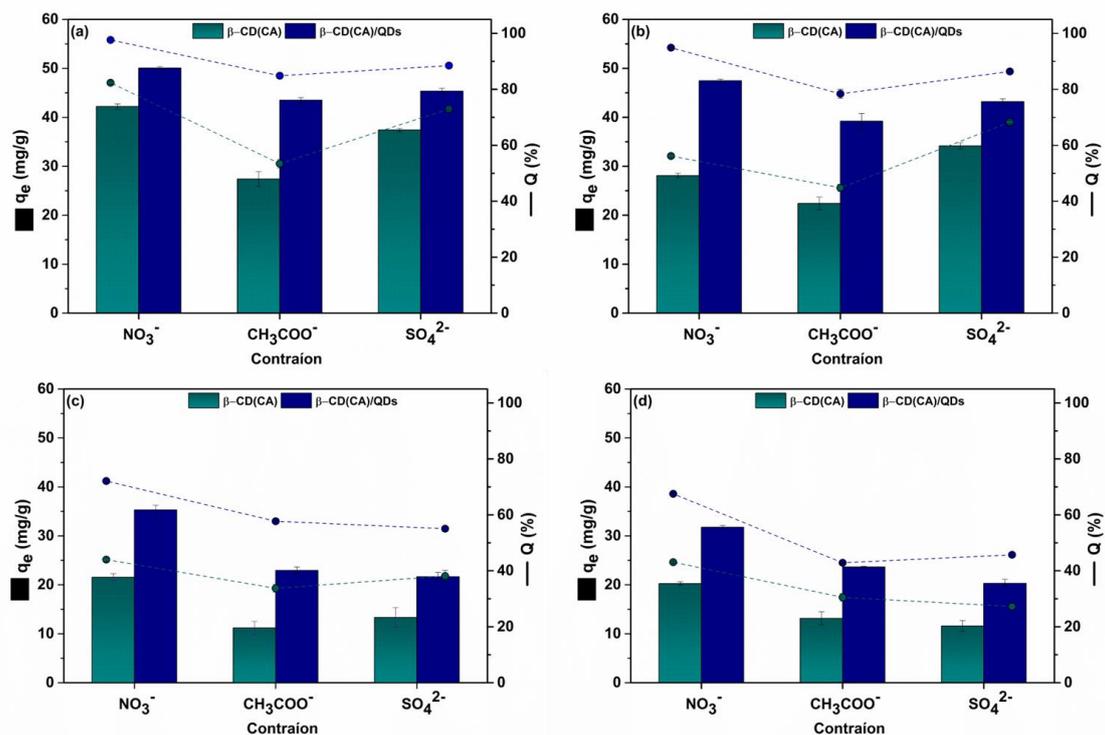


Figura 43. Efeito do contra-íon na capacidade de adsorção de metais **(a)** Ni, **(b)** Cu, **(c)** Cd e **(d)** Pb nos adsorventes β -CD(CA) e β -CD(CA)/QDs.

Como se sabe, a capacidade de adsorção e a eficiência de remoção de um determinado adsorvente são interdependentes e, em geral, apresentam tendências opostas. Portanto, as melhores condições experimentais devem equilibrar esses dois parâmetros. Tendo estabelecido o β -CD(CA)/QDs como o adsorvente de melhor desempenho, que atende as necessidades das duas aplicações deste trabalho, e tendo escolhido o contra-íon ideal para as espécies avaliadas, pode-se iniciar com o planejamento fatorial em para estabelecer as condições de pH, tempo de adsorção e massa de adsorvente a ser utilizado em soluções de concentração fixa conforme descrito na seção experimental.

5.3.4. Condições ideais de adsorção

O processo de adsorção de íons metálicos em adsorventes sólidos é mediado por fatores termodinâmicos e ambientais, bem como pelas propriedades do adsorvente e do adsorvato. Sabendo disso, um planejamento fatorial foi realizado para estudar o efeito de três variáveis (dose de adsorvente, meio de pH e tempo de contato) na remoção de íons da água usando o polímero β -CD(CA)/QDs. Os valores de q_e e Q obtidos foram tratados matematicamente para obtenção da desejabilidade; ou seja, a condição onde temos maior q_e sem perda significativa de Q . Os dados de desejabilidade foram realizados usando o método de desejabilidade de Derringer e Suich (Derringer & Suich, 1980; D'Hondt et al., 2014), Eq. (9):

$$d_i = \begin{cases} 0 & \text{if } y < L \\ \left(\frac{y-L}{T-L} \right)^s & \\ \left(\frac{U-y}{U-t} \right)^t & \\ 0 & \text{if } y > U \end{cases} \quad (9)$$

onde, y é a resposta; L e U são os valores mais baixos e mais altos aceitáveis, respectivamente, T é o valor alvo e s e t são pesos (variando de 1 a 0).

Para obter valores globais considerando todas as melhores condições para cada espécie estudada, a Eq. (10) foi usada:

$$D_{global} = \sqrt[n]{d_i * d_j * d_k * d_f} \quad (10)$$

onde, D_{global} e d_z são a desejabilidade para todos os conjuntos de dados e para íons metálicos individuais, respectivamente e $z = i, j, k, f$ para Ni, Cu, Cd e Pb, respectivamente e n é o número em quantidades unitárias de d_z . A partir dos resultados obtidos experimentalmente, um gráfico de Pareto foi traçado e mostrado na **Figura 44**. Observando o gráfico de Pareto obtido através do planejamento experimental do tipo DCCR é possível concluir como cada variável atua no sistema. A variável mais significativa no sistema é a quantidade de adsorvente utilizada (A), apresentando efeito negativo; ou seja, quanto maior a massa de adsorvente menor o q_e , de acordo com (Eq A6). no Anexo A deste trabalho.

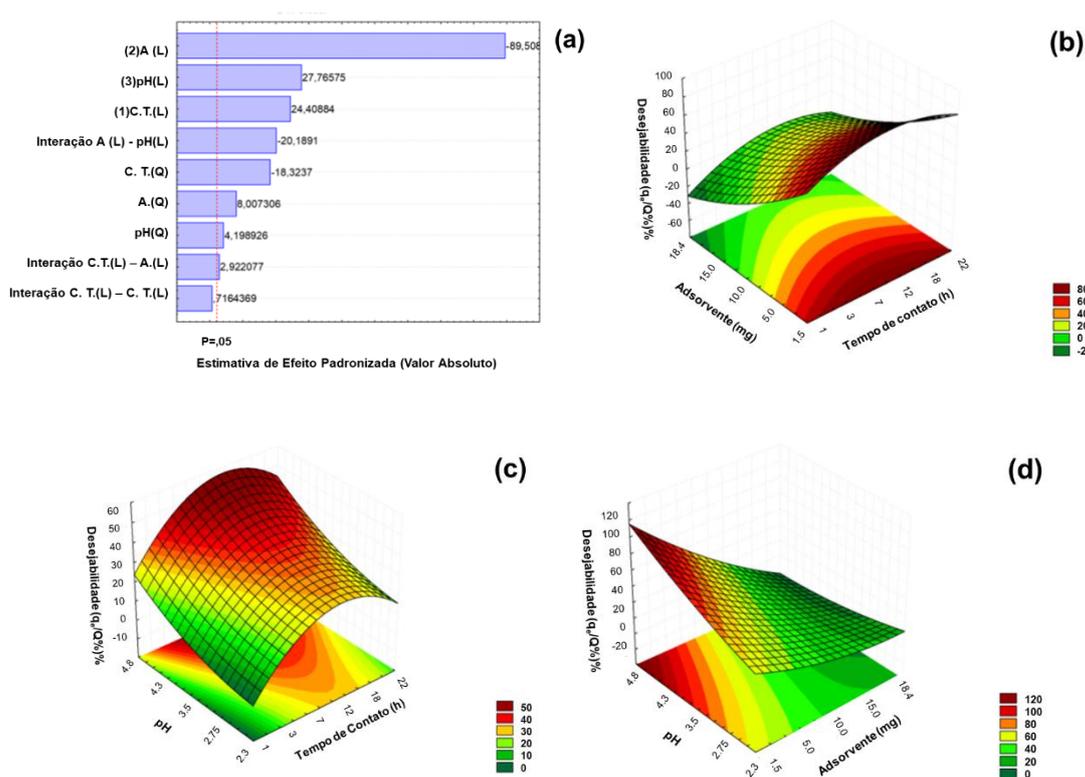


Figura 44. Dados estatísticos obtidos para a melhor condição geral de adsorção de todas as espécies estudadas no adsorvente β -CD(CA)/QDs **(a)** Gráficos de Pareto de efeitos padronizados, **(b)** Gráficos de respostas de superfícies relativos ao efeito da dose de adsorvente e tempo de contato, **(c)** pH e tempo de contato e **(d)** pH e dose de adsorvente.

O pH do sistema apresentou efeito positivo significativo, assim como a variável Tempo de Contato (CT), sendo a segunda e terceira variáveis relevantes, respectivamente. Quanto maior o valor de pH, melhores resultados de adsorção foram obtidos, o que pode ser explicado por propriedades como pH_{PCZ} , pois o adsorvente testado possui superfície carregada negativamente para valores de pH acima de 3,6, favorecendo a adsorção de íons carregados positivamente. Como principal sinergia entre as variáveis, destaca-se a

interação 2×3 (adsorvente × pH), que apresentou efeito negativo significativo, concordando com os resultados estipulados para essas variáveis separadamente. Os efeitos quadráticos também apresentaram efeitos significativos, mas com intensidades menores. Os modelos de equação gerados a partir dos efeitos significativos na remoção de Ni(II), Cu(II), Cd(II) e Pb(II) estão listados abaixo como Eq. (11):

Desejabilidade de remoção

$$= -0.06 + 0.04 * x_1 - 8.27 * x_2 + 0.08 * x_3 - 1.78 * x_1^2 + 1.03 * x_2^2 + 0.02 * x_3^2 + 3.25 \times 10^{-4} * x_1 * x_2 + 5.31 \times 10^{-4} * x_1 * x_3 - 0.01 * x_2 * x_3$$

onde x_1 , x_2 e x_3 são as variáveis codificadas x_1 – tempo de contato, x_2 – massa do adsorvente e x_3 – pH.

Tabela 8. Análise de variância (ANOVA) para remoção dos íons testados.

	SS	dF	MS	F	p
(1) Tempo de contato (L)	0.097496	1	0.097496	595.792	0.000000
Tempo de contato (Q)	0.054944	1	0.054944	335.757	0.000000
(2) Adsorvente (L)	1.311045	1	1.311045	8011.710	0.000000
Adsorvente (Q)	0.010492	1	0.010492	64.117	0.000001
(3) pH (L)	0.126157	1	0.126157	770.937	0.000000
pH (Q)	0.002885	1	0.002885	17.631	0.000680
1L by 2L	0.001397	1	0.001397	8.539	0.009973
1L by 3L	0.000084	1	0.000084	0.513	0.484049
2L by 3L	0.066700	1	0.066700	407.601	0.000000
Falta de ajuste	0.087293	5	0.017459	10.669	0.000000
Erro	0.002618	16	0.000164		
Total SS	1.828597	30			

Considerando apenas os termos significativos, a análise de variância (ANOVA) para a adsorção global de íons em β -CD(CA)/QDs está resumida na **Tabela 8**. Os valores de F obtidos confirmaram que os modelos foram significativos e adequados para gerar superfícies de resposta (**Figura 44(b-d)**), os principais efeitos de fatores independentes e sua interação na remoção de íons metálicos (Fakhri, 2014). Nesse sentido, as superfícies de resposta demonstraram que o pH global para melhor remoção de Ni(II), Cu(II), Cd(II) e Pb(II) é de 4,25. Nesse valor de p e, por outro lado, os grupos carboxílicos do adsorvente são desprotonados. De fato, os grupos carboxílicos são caracterizados por um pK_a entre 3,2 e 4,0. Isso sugere um aumento na interação eletrostática entre íons metálicos divalentes e grupos carboxilatos de β -CD(CA)/QDs no referido pH. Para pHs mais básicos ($pH \geq 6,0$), a adsorção pode ser prejudicada devido à precipitação de hidróxidos metálicos. Além disso, as superfícies de resposta (**Figura 44(b-d)**) mostraram que a dose ideal de adsorvente para remoção de metais é de 5,0 mg. Assim, as condições analíticas otimizadas utilizadas nos seguintes experimentos são: dose de adsorvente: 5,00 mg; pH: 4,25; tempo: 15,84 h e concentração de adsorvato: 50 mg/L, conforme organizado na **Tabela 9**.

Tabela 9. Melhores condições de adsorção, considerando as variáveis: tempo de contato, massa do adsorvente e pH para cada espécie individualmente e globalmente.

Espécie	Tempo de contato (h)	Adsorvente	pH
Ni(II)	15,79	5,0	4,25
Cu(II)	15,25	5,0	4,25
Cd(II)	16,23	5,0	4,25
Pb(II)	16,18	5,0	4,25
Global	15,84	5,0	4,25

5.3.5. Cinética de adsorção e isotermas

Experimentos de adsorção foram realizados para investigar a adsorção de íons metálicos em adsorventes baseados em β -CD, usando as condições otimizadas reveladas pela análise CCD. Os valores q_e em função do tempo e $Q\%$ são mostrados nas **Figuras 45 (a-b)**, que representam a cinética de adsorção para remoção de íons metálicos por β -CD(C) e β -CD/QDs. Pode-se observar que os valores de q_e em função do tempo

aumentaram rapidamente nos primeiros 170 min de contato para todos os metais testados. Acima de 750 min, os valores de q_e em função do tempo, tendem a atingir o equilíbrio. No geral, as eficiências máximas de remoção de íons Ni(II), Cu(II), Cd(II) e Pb(II) em β -CD(CA)/QDs foram 96%, 91%, 68% e 58%. Assim, as capacidades de adsorção e as eficiências de remoção seguiram a ordem Ni(II) > Cu(II) > Cd(II) > Pb(II). Os sítios negativos ao longo da superfície dos adsorventes atraem íons metálicos e a ligação efetiva desse metal aos sítios β -CD(CA)/QDs está relacionada às propriedades do adsorvato, como o raio iônico que afeta a mobilidade desses íons em solução. Aqui, os íons Ni(II) (0,71 Å) exibem o menor raio iônico, seguido por Cu(II) (0,73 Å, Cd(II) (0,96 Å) e, finalmente, Pb(II) (1,20 Å), levando à conclusão de que, devido a essas características, os íons Ni(II) foram adsorvidos mais facilmente que outros íons metálicos, propriedade que facilita o deslocamento dos íons pela superfície e cavidades internas do adsorvente.

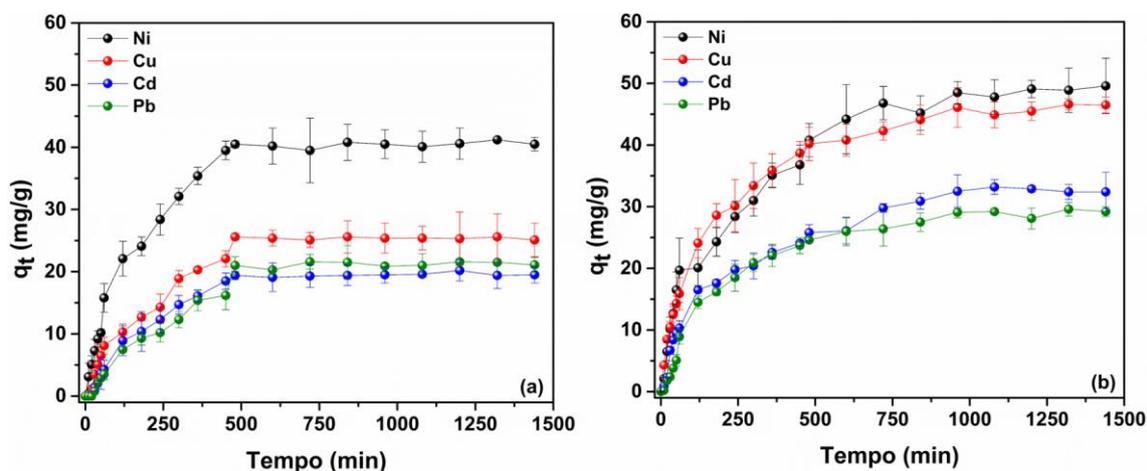


Figura 45. Quantidade de adsorvido em (a) β -CD(CA) e (b) β -CD(CA)/QDs, versus tempo de contato para diferentes espécies metálicas. Testes realizados com 5 mg de adsorvente, em pH 4,3 e temperatura de 25°C.

A cinética de adsorção de íons em β -CD(CA) e β -CD(CA)/QDs foi examinada usando dois modelos simplificados: a pseudo-primeira ordem (A7) e a pseudo-segunda ordem (A8) equações cinéticas. Os parâmetros cinéticos calculados a partir dos gráficos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem estão listados no **Anexo I** e nas **Figuras 46 e 47**.

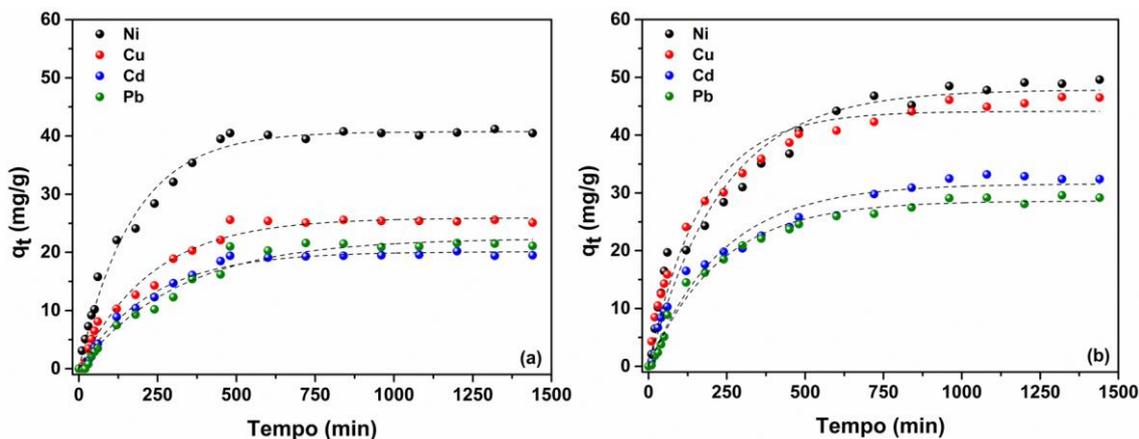


Figura 46. Gráficos de pseudo-primeira ordem para a adsorção de espécies de metais em (a) adsorvente β -CD(CA) e (b) adsorvente β -CD(CA)/QDs.

A robustez de tais modelos foi analisada por meio do coeficiente de determinação (R^2) e do critério de informação de Akaike (AIC) (Matias et al., 2023). O AIC mede o erro de predição, e quanto menor o seu valor, melhor o ajuste. Pode ser determinado pela Eq. (11),

$$AIC = n \times \log \frac{s^2}{n} + 2K \quad (11)$$

onde n é o número de pontos experimentais, s^2 é a soma residual dos quadrados e K é o número de parâmetros independentes do modelo. Este teste permite avaliar a concordância entre dados experimentais e teóricos e assim determinar qual modelo cinético descreve adequadamente o processo de adsorção.

A partir da análise dos valores de R^2 e AIC relatados na tabela do **Anexo I**, a cinética de adsorção de todos os íons metálicos em materiais contendo CD segue o modelo de pseudo-segunda ordem. Observa-se também que as constantes de velocidade k_2 variam na seguinte ordem: k_2 (Ni(II)) > k_2 (Cu(II)) > k_2 (Cd(II)) > k_2 (Pb(II)). O mecanismo de adsorção de íons Ni(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II) em adsorventes β -CD(CA) e β -CD(CA)/QDs foi investigado por isotermas de adsorção e estão dispostos na **Figura 48**.

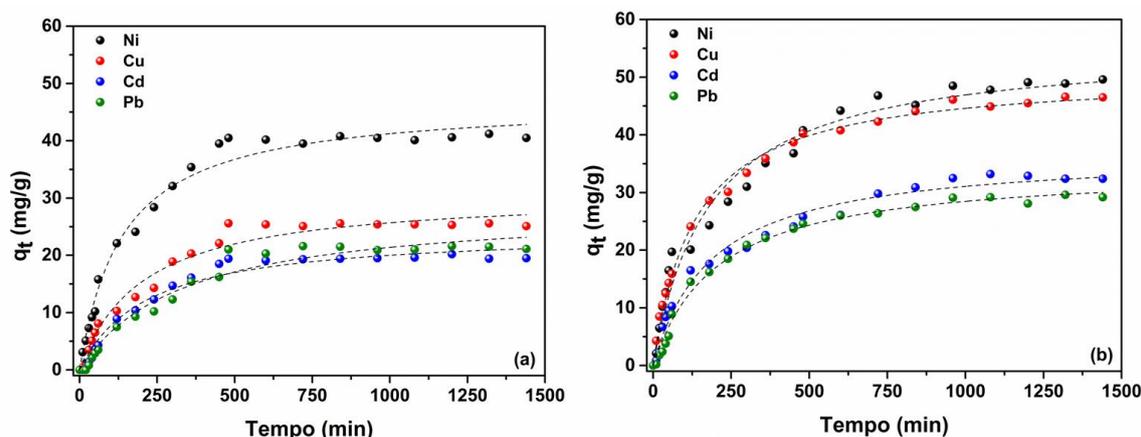


Figura 47. Gráficos de pseudo-segunda ordem para a adsorção de espécies de metais em (a) adsorvente β -CD(CA) e (b) adsorvente β -CD(CA)/QDs.

Dois modelos diferentes foram usados para ajustar os dados experimentais: as equações de Langmuir (A1) e Langmuir-Freundlich (A4). Os parâmetros de ajuste calculados para as isotermas estão resumidos no **Anexo J** e a **Figura 48** mostra as isotermas de adsorção. A partir da análise dos valores de R^2 e AIC (**Anexo J**), a adsorção dos íons Ni(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II) nos adsorventes β -CD(CA) e β -CD(CA)/QDs segue a isoterma de Langmuir-Freundlich. Esta isoterma representa uma condição de alto equilíbrio para processos de quelação e/ou adsorção de metais regidos por atração eletrostática. De acordo com a isoterma, as capacidades teóricas máximas de adsorção (q_e) de β -CD(CA)/QDs para adsorção de íons Ni(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II) são 243, 229, 228 e 222 mg/g, respectivamente, e os valores para β -CD(CA) são, na mesma ordem mencionada acima, 213, 218, 207 e 201 mg/g. A partir desses dados, é possível inferir que nessas condições experimentais a adsorção máxima foi atingida para os íons Ni(II) e Cu(II). Conforme observado, a adsorção desses íons metálicos varia consideravelmente dependendo da natureza do adsorvente.

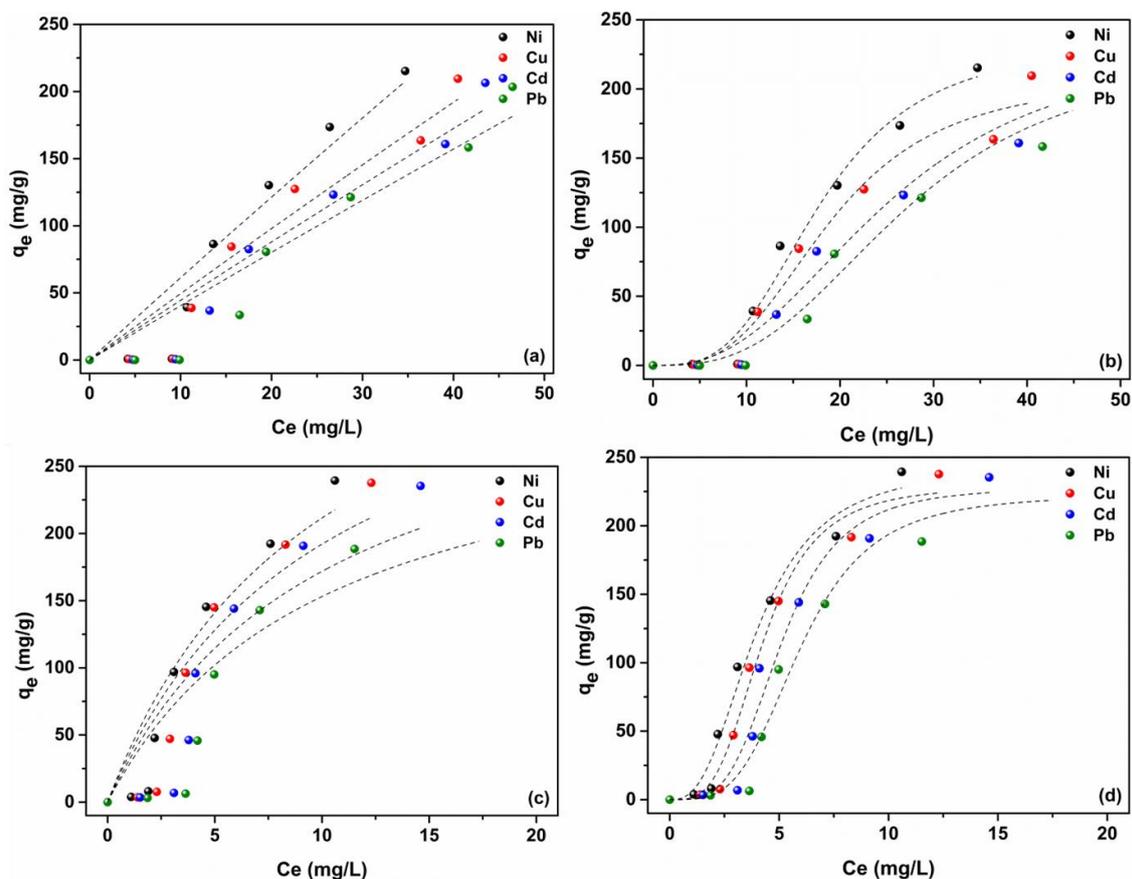


Figura 48. (a) Gráficos de isoterma de Langmuir e (b) Langmuir-Freundlich para a adsorção de espécies de metais no adsorvente β -CD(CA) e (c) Gráficos de isotermas de Langmuir e (d) Langmuir-Freundlich para a adsorção de espécies de metais em adsorvente β -CD(CA)/QDs

O adsorvente β -CD(CA)/QDs apresentou notável capacidade de adsorção quando comparado ao β -CD(CA), mostrando que além de sua aplicação como detector de fluorescência, é um adsorvente considerável para remoção de metais em meio aquoso (Meng et al., 2023). A distribuição de íons metálicos adsorvidos na superfície dos materiais à base β -CD foi avaliada por espectroscopia EDX. As imagens obtidas estão disponíveis na **Figura 49** e mostram uma distribuição quase homogênea de íons metálicos ao longo de toda a superfície porosa e irregular do adsorvente. Isso indica que os sulcos e sítios ativos desse adsorvente estão distribuídos uniformemente por toda a sua estrutura.

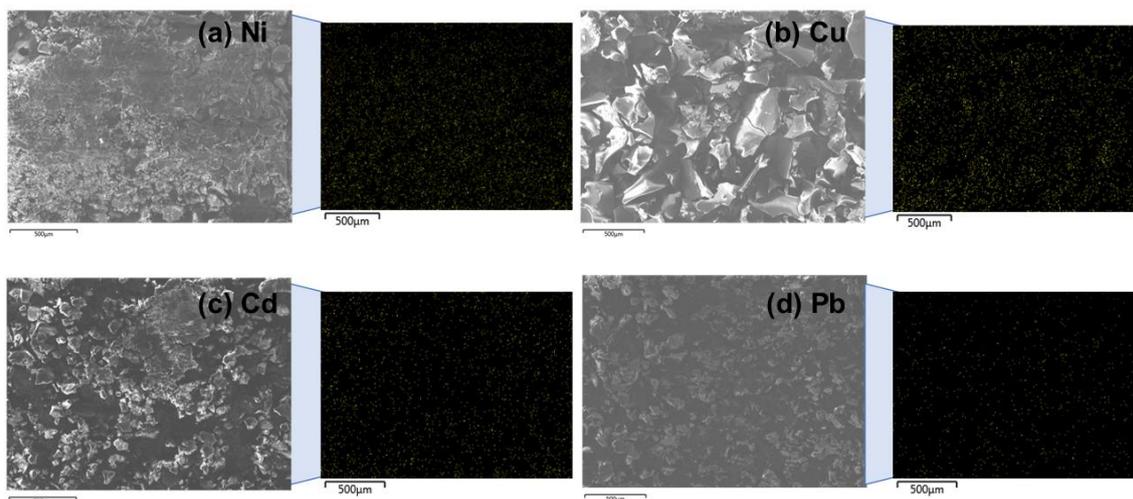


Figura 49. Imagens de mapeamento EDX para a presença de metais **(a)** Níquel, **(b)** Cobre, **(c)** Cádmio e **(d)** Chumbo na superfície de adsorventes baseados em β -CD(CA)/QDs.

5.3.6. Experimentos de dessorção e reutilização

Experimentos de dessorção foram realizados para investigar a capacidade de liberação de metal de adsorventes β -CD(CA)/QDs carregados com metal e sua reutilização em novos ciclos de adsorção/dessorção. A reutilização do adsorvente é fundamental para aplicações práticas e econômicas. Aqui, os locais de adsorção na superfície das beads foram regenerados usando solução de HNO_3 (pH=2). A protonação dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente causada pelo HNO_3 quebra sua ligação com os metais adsorvidos, que são liberados no eluente. Após o tratamento de regeneração, os adsorventes são reaproveitados em outros nove experimentos de adsorção/dessorção, totalizando 10 ciclos, conforme representado na **Figura 50**.

Os perfis de remoção para cada ciclo seguiram a ordem observada para o processo de adsorção, $\text{Ni(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Pb(II)}$. Houve uma perda de 22% para adsorção de Ni, 27% para adsorção de Cu, 44% para Cd e 48% para Pb. Esses achados permitem inferir que os adsorventes β -CD(CA)/QDs exibem notável capacidade de reuso em muitos ciclos, incentivando seu uso como adsorvente. A eficiência de dessorção para os íons foi controlada pelas características mencionadas anteriormente onde íons de menor raio iônico têm sua difusão para fora do adsorvente facilitada. Adsorventes β -CD(CA)/QDs usados em ciclos consecutivos de adsorção/dessorção não apresentaram evidência de degradação. Esses resultados incentivam o uso desse material como adsorvente no

tratamento de efluentes contaminados por metais e estimulam estudos mais aprofundados sobre sensoriamento que serão discutidos nas próximas seções.

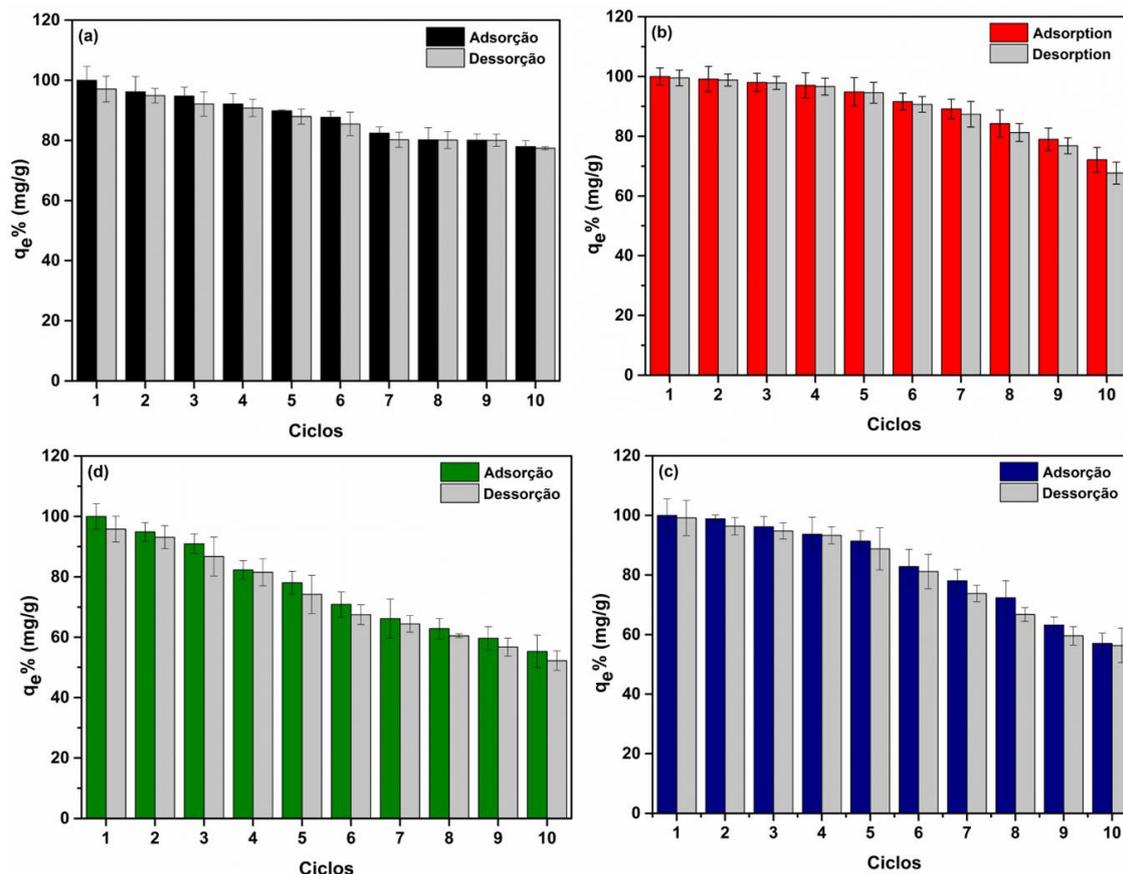


Figura 50. Variação da capacidade de adsorção determinada para β -CD(CA)/QDs após ciclos consecutivos de adsorção/dessorção de (a) Ni(II), (b) Cu(II), (c) Cd(II) e (d) Pb(II).

5.3.7. Experimentos de seletividade de adsorção

A capacidade do material β -CD(CA)/QDs em adsorver seletivamente os metais estudados foi investigada usando uma solução mista, conforme detalhado na seção experimental. Os resultados apresentados na **Figura 51**, demonstram que a maior remoção foi determinada para Ni(II) (20 mg/g), seguido de Cu(II) (17 mg/g) e para Cd(II) e Pb(II) os valores foram 14 e 9 mg/g, respectivamente. Quando comparados com os experimentos individuais, os valores de remoção foram baixos, o que mostra que os metais podem competir pelos sítios ativos do adsorvente. Em uma solução contendo uma mistura de íons metálicos, o processo de adsorção é afetado por uma combinação de efeitos, em que o raio iônico é o principal fator que influencia a interação dos metais com os adsorventes.

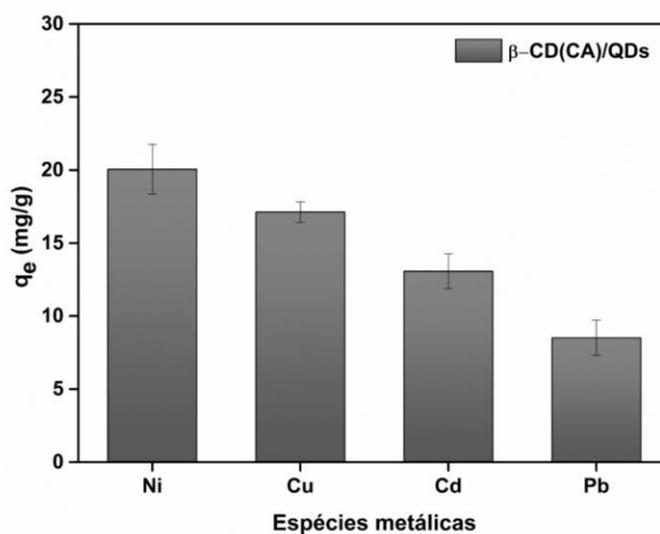


Figura 51. Remoção máxima de Ni(II), Cu(II), Cd(II) e Pb(II) pelo adsorvente β -CD(CA)/QDs após o uso de uma solução multicomponente

5.3.8. Propriedades espectroscópicas

As propriedades ópticas do material β -CD(CA)/QDs foram investigadas por espectroscopia UV-Vis e fotoluminescência. Conforme exposto na **Figura 52**, o espectro de absorção de β -CD(CA)/QDs exibe uma ampla banda de absorção com um máximo em 215 nm e um ombro em torno de 268 nm (Q. Li et al., 2021). Os espectros de emissão de fluorescência dos β -CD(CA)/QDs coletados em diferentes comprimentos de onda de excitação são mostrados na **Figura 52**.

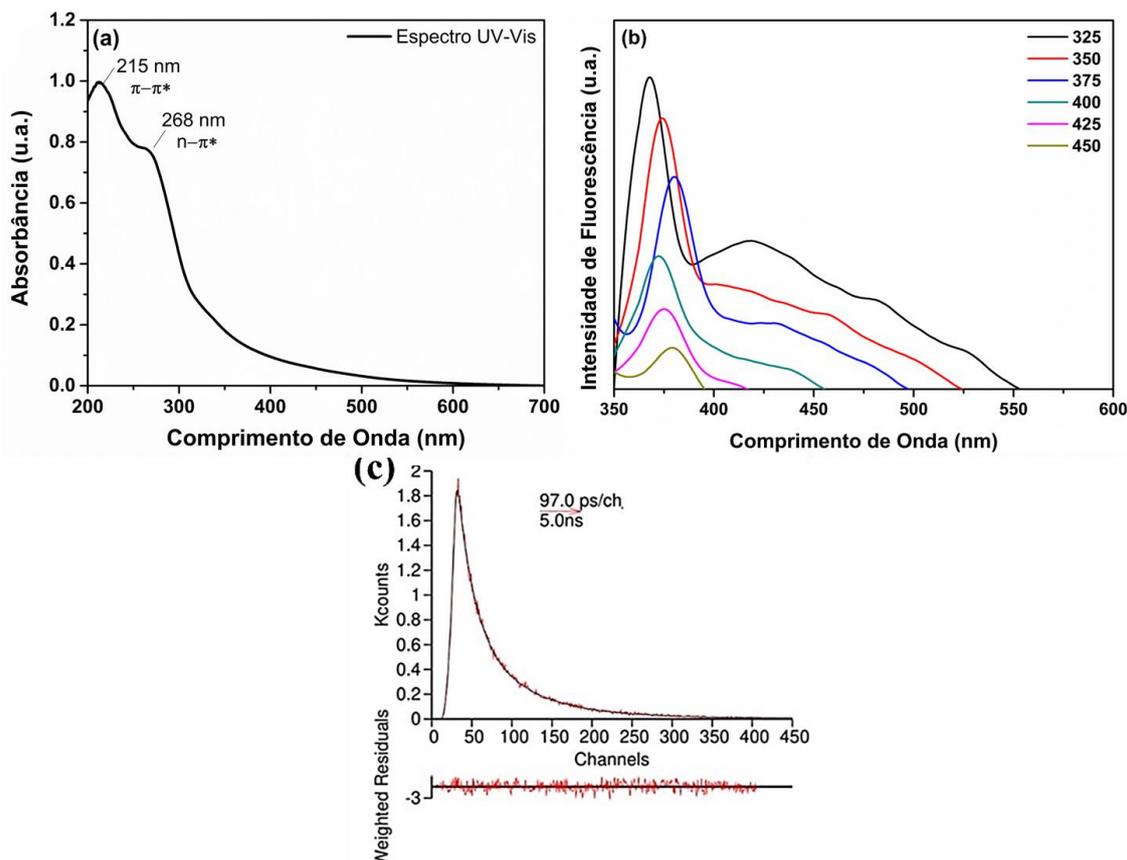


Figura 52. (a) Espectros de absorção UV-visível de β -CD(CA)/QDs, (b) Espectros fluorescentes de β -CD(CA)/QDs coletados com diferentes comprimentos de onda de excitação e (c) Decaimento de emissão de fluorescência para a amostra β -CD(CA)/QDs obtida com excitação a 373 nm e coletados com emissão a 500 nm

O comportamento da fluorescência dependente da excitação foi observado para o β -CD(CA)/QD investigado e atribuído à presença de diferentes tamanhos de partículas (efeito de confinamento quântico) (Gan et al., 2016) ou ao aprisionamento desses QDs em β -CD. De fato, o decaimento de fluorescência da amostra β -CD(CA)/QDs foi bem ajustado com uma lei de decaimento bi exponencial com tempos de vida de 2,0 ns e 6,9 ns (**Figura 52(c)**), valores mais longos do que os relatados anteriormente (Kar et al., 2023). Este comportamento é atribuído à organização cristalina dos β -CD(CA)/QDs preparados e redução dos estados de armadilha de superfície dos QDs (e concomitante aumento do decaimento radiativo do estado excitado) promovido pela interação do β -CD com as cargas de superfície desses CDs. A imagem MET na **Figura 41** suporta a presença de partículas quase esféricas com estruturas monodispersas e um diâmetro de tamanho inferior a 10 nm para os β -CD(CA)/QDs investigados. Além disso, com as imagens HRMET (**Figura 41**), é possível confirmar o caráter cristalino das nanopartículas de QDs sintetizadas e ancoradas em β -CD.

5.3.9. Detecção de fluorescência

Antes dos estudos de supressão de fluorescência, a estabilidade de emissão dos β -CD(CA)/QDs foi avaliada sob condições operacionais de pH (2–6), temperatura (10–50 °C) e tempo de armazenamento do material (0–28 dias). Os estudos pH-dependentes mostraram que a intensidade de emissão de β -CD(CA)/QDs é aproximadamente constante até pH 5, e uma pequena diminuição é observada em pH 6 devido ao grau reduzido de protonação dos grupos OH do QDs, consulte a **Figura 53 (a)**. A intensidade fluorescente também se mostrou estável ao variar as condições de temperatura (10–50 °C), conforme mostrado na **Figura 53 (b)**.

Além disso, as sondas β -CD(CA)/QDs sintetizadas mostraram excelente fotoestabilidade ao longo dos dias (**Figura 53 (c)**), pois sua intensidade de emissão não mudou após 28 dias consecutivos de experimento com excitação diária por 1 hora com um UV lâmpada. Vale ressaltar que a estabilidade encontrada em materiais β -CD(CA)/QDs não é comum em trabalhos que utilizam apenas QDs em solução (Ahirwar et al., 2023). Assim, a maior estabilidade pode ser atribuída à ancoragem dos QDs no β -CD, que protege superfície dos QDs contra danos.

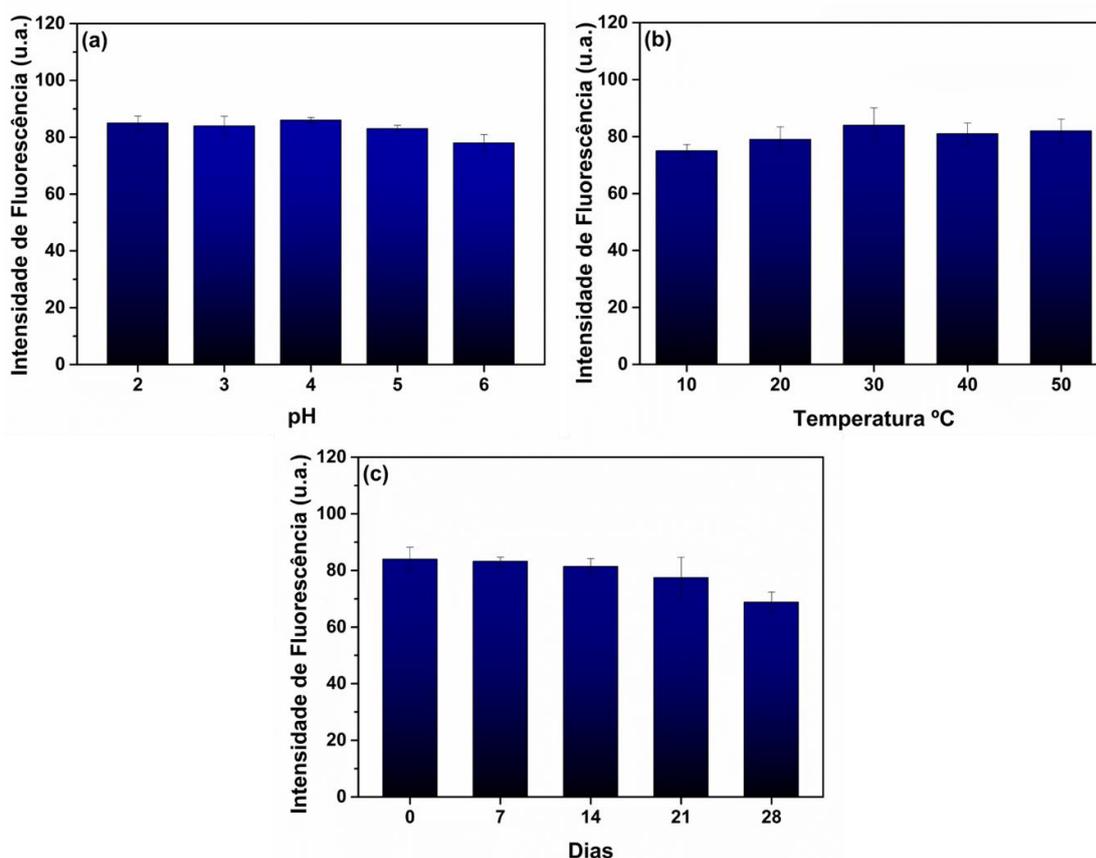


Figura 53. Efeito de (a) pH, (b) temperatura (pH= 4) e (c) tempo de armazenamento do material nas propriedades fotoluminescentes de β -CD(CA)/QDs ($\lambda_{exc} = 325$).

Para entender a capacidade de detecção da sonda β -CD/QDs, sua resposta de fluorescência foi medida em várias concentrações de analito de Ni, Cu, Cd e Pb, mantendo as melhores condições experimentais (pH = 4 e T = 25 °C). Conforme mostrado na **Figura 54 (a-d)**, o aumento das concentrações de íons produziu uma supressão na fluorescência da sonda β -CD/QDs. Em geral, os gráficos de Stern-Volmer para extinção de β -CD(CA)/QDs mostram curvatura descendente clara, sugerindo a presença de duas populações de fluoróforos com uma delas não sendo acessível ao extintor (**Figura 55**). Os resultados mostram que a presença de Ni(II) aumenta o efeito de extinção, e que a ordem sucessiva de detecção segue a ordem: Ni(II) > Cu(II) > Cd(II) > Pb(II). A boa regressão linear obtida a partir do gráfico de Stern-Volmer modificado por Lehrer, Eq. 12, mostra evidências claras de uma fração blindada de β -CD(CA)/QDs (**Figura 55(b)**) que são inacessíveis aos extintores de metal:

$$\frac{F_0}{F_0-F} = \frac{1}{f_a K_{SVA}} \frac{1}{[Q]} + \frac{1}{f_a} \quad (12)$$

onde F_0 é a fluorescência observada na ausência do metal extintor, F é a fluorescência observada na presença do metal extintor, f_a é a fração da fluorescência inicial que é acessível ao metal extintor, K_{SVA} é a constante de supressão de Stern-Volmer da fração acessível, e $[Q]$ é a concentração do metal extintor.

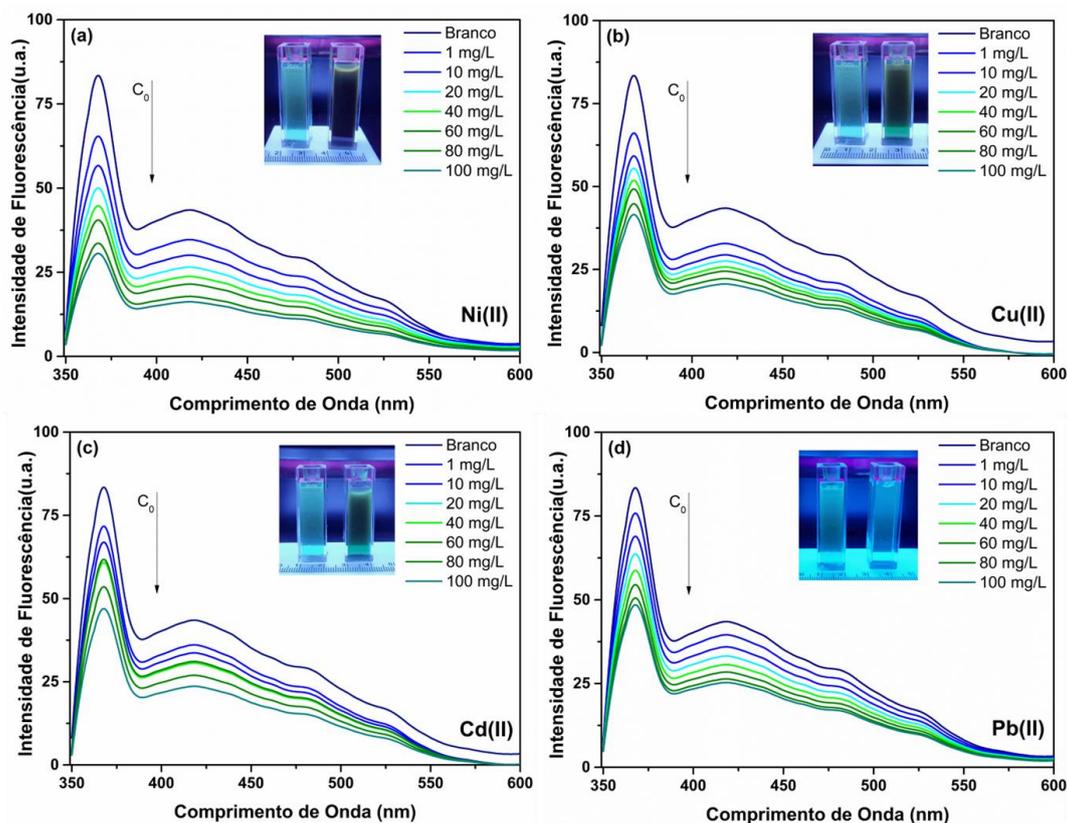


Figura 54. Espectros de emissão de fluorescência de ($\lambda_{exc} = 325$ nm) após adição de diferentes concentrações de **(a)** íons Ni; **(b)** íons Cu; **(c)** íons Cd; **(d)** íons Pb.

Para os íons metálicos investigados, a constante de Stern-Volmer acessível, K_{SVA} , foi encontrada na ordem de $3777-13359 \text{ M}^{-1}$ e os valores de f_a menores que 1, mostram que os íons metálicos não acessaram todos os β -CD(CA)/QDs (**ver Figura 55(b)**). Vale ressaltar que os valores de f_a calculados diminuem seguindo a mesma ordem encontrada para a capacidade de adsorção de $\text{Ni(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Pb(II)}$, destacando assim o potencial dos β -CD(CA)/QDs poliméricos desenvolvidos como materiais para sorção/remoção e detecção de fluorescência de íons metálicos Ni de águas residuais.

As constantes de dissociação, K_d , também foram calculadas a partir da Equação 12 (como o inverso de $f_a \cdot K_{SVA}$), com valores variando de $1,66 \times 10^{-4} \text{ M}$ a $5,52 \times 10^{-4} \text{ M}$. A constante de ligação, $\log K_d$, obtida usando o gráfico logarítmico duplo ($\log(F_0 - F)/F$ vs. $\log [Q]$), consulte a **Figura 55(c)**, fornece suporte adicional para a maior afinidade dos β -CD(CA)/QDs para os íons Ni, $\log K_d = 1,77$. Além disso, os valores de limite de detecção (LOD) foram calculados e são os seguintes: $\text{LOD}_{\text{Ni(II)}} = 5,1 \pm 0,3$ ppm, $\text{LOD}_{\text{Cu(II)}} = 3,6 \pm 0,2$ ppm, $\text{LOD}_{\text{Cd(II)}} = 6,4 \pm 0,5$ ppm e $\text{LOD}_{\text{Pb(II)}} = 2,3 \pm 0,1$ ppm.

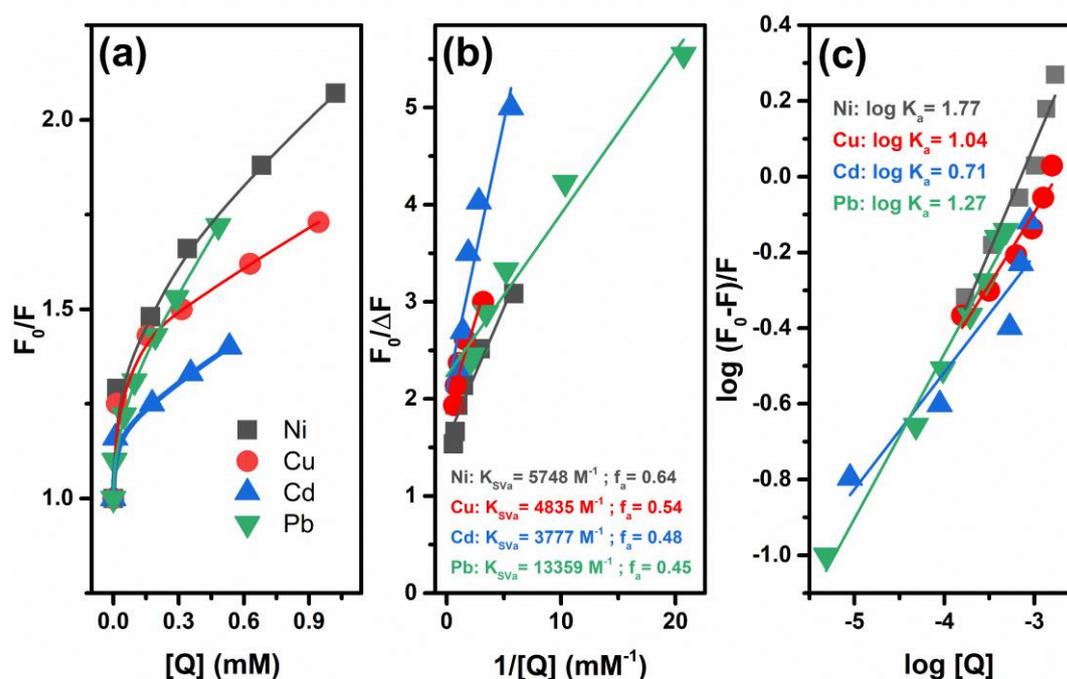


Figura 55. (a) Gráfico de Stern-Volmer demonstrando um desvio para baixo, (b) gráfico de Stern-Volmer modificado (gráfico de Lehrer) e (c) gráfico logarítmico duplo obtido da fluorescência espectros de emissão de β -CD(CA)/QDs ($\lambda_{exc} = 325 \text{ nm}$) na ausência e na presença de diferentes metais divalentes (quenchers, Q). A inserção de (b) mostra as constantes de Stern-Volmer efetivas calculadas para os fluoróforos acessíveis, K_{Sva} , e os valores da fração de fluoróforos acessíveis, f_a . A inserção de (c) apresenta os valores da constante de ligação, $\log K_a$, obtidos do intercepto pela origem do ajuste de regressão linear.

Em contraste com contaminantes orgânicos e biocontaminantes, os íons de metais pesados são altamente solúveis e não sofrem degradação natural facilmente. Este manuscrito concentra-se no desenvolvimento de um material projetado para remover eficientemente íons metálicos divalentes. Embora alguns destes metais sejam oligoelementos essenciais para os organismos, a absorção excessiva pode levar a disfunções biológicas, enfatizando a importância da sua detecção e remoção tanto para a monitorização ambiental como para a proteção da saúde humana.

Em aplicações práticas, os sistemas modernos de remediação de poluentes exigem a detecção simultânea e rápida de analitos para permitir avaliações em tempo real da eficiência operacional. Isto é particularmente crucial para o monitoramento local de fluxos de materiais e processos de tratamento de água. Consequentemente, materiais

porosos com alta sensibilidade e excepcional capacidade de adsorção podem ser adaptados para lidar com vários tipos de contaminantes. O material β -CD(CA)/QDs apresentado nesta pesquisa é proficiente na adsorção de todas as espécies metálicas estudadas, exibindo níveis distintos de respostas fluorescentes para cada espécie com base no grau de seletividade observado, conforme demonstrado na **Figura 54**.

5.4. Conclusão

Em resumo, um método de reticulação β -CD em uma etapa foi usado para encapsular QDs em sua estrutura. Os β -CD(CA)/QDs desenvolvidos apresentam dupla capacidade de adsorção/remoção e detecção de fluorescência de espécies divalentes de Ni, Cu, Cd e Pb. Os materiais desenvolvidos exibiram vantagens sinérgicas distintas de alta transmitância ótica, excelente robustez mecânica e estabilidade térmica. Devido à notável fotoluminescência, o sensor exibiu alta sensibilidade e capacidade de detecção de fluorescência de metal. Mais importante ainda, a sonda de detecção com estrutura porosa também mostrou adsorção de metais de forma síncrona para ser aplicada como um filtro para descontaminação rápida e alta remoção da poluição por íons metálicos. Este trabalho abre caminho para muitas otimizações futuras, como detecção em amostras reais, variação da porção de QDs na estrutura, entre outras.

Conclusão Geral

Com base no que foi proposto foi possível sintetizar três compósitos poliméricos baseados no preenchimento das matrizes com cargas de nanopartículas de óxidos metálicos, biomassa e pontos quânticos. Todos os materiais foram formulados com a intenção de otimizar as propriedades da matriz polimérica pura. No Capítulo 3 é possível demonstrar que a presença de ferrita de zinco na composição do polímero abre espaço para investigações acerca da influência do campo magnético na capacidade de adsorção de materiais. Neste trabalho foi possível relatar que todos os processos estudados foram exemplos de fisissorção espontânea e que a presença do campo magnético atuando no material Alg/PPy/ZnFe₂O₄ aumentou a energia dessas interações, tornando a relação adsorvente/adsorbato mais intensa. A bead Alg/PPy não magnética não mostrou suscetibilidade à modificação com o campo magnético. Isso pode levar à conclusão de que a natureza ferromagnética do compósito é necessária para estudos de otimização de sistema. No Capítulo 4 não só se fez uso do biomassa para aumentar os sítios ativos e a porosidade do adsorvente, demonstrou-se também um método eficiente em produzir hidrogéis. A manufatura permite a produção de adsorventes em larga escala, sem desperdícios e com alta taxa de reprodutibilidade. Foi possível notar que o biochar causou alterações em diferentes propriedades dos hidrogéis compostos, como estrutura, morfologia e capacidade de intumescimento. Estas mudanças foram refletidas nas maiores taxas de adsorção de Azul de metileno e Ibuprofeno apresentadas neste capítulo. O Capítulo 5 por sua vez traz uma proposta ampla de remediação ambiental, uma proposta de compósito polimérico capaz de não só remover mas também detectar espécies metálicas em ambientes aquosos. Devido à notável fotoluminescência, o sensor exibiu alta sensibilidade e capacidade de detecção de fluorescência de metal, funcionando como um filtro seletivo e eficiente de metais em água. Os materiais sintetizados se mostraram eficientes para suas aplicações, ainda, como perspectivas futuras dessa pesquisa, a recuperação dos adsorventes pode ser otimizada bem como um estudo teórico computacional acerca das interações adsorvente/poluento pode ser realizado.

Referências

- Abdul Syukor, A. R., Sulaiman, S., Chandrakant, J. P., Mishra, P., Nasrullah, M., Singh, L., & Zularism, A. W. (2021). Energy generation from fish-processing waste using microbial fuel cells. In *Delivering Low-Carbon Biofuels with Bioproduct Recovery* (pp. 101–121). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821841-9.00009-8>
- Abin-Bazaine, A., Campos Trujillo, A., & Olmos-Marquez, M. (2022). Adsorption Isotherms: Enlightenment of the Phenomenon of Adsorption. In *Wastewater Treatment*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.104260>
- Agbovi, H. K., & Wilson, L. D. (2021). Adsorption processes in biopolymer systems: fundamentals to practical applications. In *Natural Polymers-Based Green Adsorbents for Water Treatment* (pp. 1–51). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820541-9.00011-9>
- Ahirwar, R. C., Mehra, S., Reddy, S. M., Alshamsi, H. A., Kadhem, A. A., Karmankar, S. B., Sharma, A., & Poushali. (2023). Progression of Quantum Dots Confined Polymeric Systems for Sensorics. *Polymers*, *15*(2), 405. <https://doi.org/10.3390/polym15020405>
- Al Munsur, A. Z., Goo, B.-H., Kim, Y., Kwon, O. J., Paek, S. Y., Lee, S. Y., Kim, H.-J., & Kim, T.-H. (2021). Nafion-Based Proton-Exchange Membranes Built on Cross-Linked Semi-Interpenetrating Polymer Networks between Poly(acrylic acid) and Poly(vinyl alcohol). *ACS Applied Materials & Interfaces*, *13*(24), 28188–28200. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c05662>
- Ali, I. (2014). Water Treatment by Adsorption Columns: Evaluation at Ground Level. *Separation & Purification Reviews*, *43*(3), 175–205. <https://doi.org/10.1080/15422119.2012.748671>
- Ali, S. N. F., El-Shafey, E. I., Al-Busafi, S., & Al-Lawati, H. A. J. (2019). Adsorption of chlorpheniramine and ibuprofen on surface functionalized activated carbons from deionized water and spiked hospital wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *7*(1), 102860. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102860>
- Almulaiky, Y. Q., El-Shishtawy, R. M., Aldahri, M., Mohamed, S. A., Afifi, M., Abdulaal, W. H., & Mahyoub, J. A. (2019). Amidrazone modified acrylic fabric activated with cyanuric chloride: A novel and efficient support for horseradish peroxidase immobilization and phenol removal. *International Journal of Biological Macromolecules*, *140*, 949–958. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.179>
- Anokhina, T., Dmitrieva, E., & Volkov, A. (2022). Recovery of Model Pharmaceutical Compounds from Water and Organic Solutions with Alginate-Based Composite Membranes. *Membranes*, *12*(2), 235. <https://doi.org/10.3390/membranes12020235>
- Arun, V., Perumal, E. M., Prakash, K. A., Rajesh, M., & Tamilarasan, K. (2020). Sequential fractionation and characterization of lignin and cellulose fiber from waste rice bran. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *8*(5), 104124. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104124>

- Balasoorya, I. L., Chen, J., Korale Gedara, S. M., Han, Y., & Wickramaratne, M. N. (2022). Applications of Nano Hydroxyapatite as Adsorbents: A Review. *Nanomaterials*, *12*(14), 2324. <https://doi.org/10.3390/nano12142324>
- Bhadra, B. N., Ahmed, I., Kim, S., & Jhung, S. H. (2017). Adsorptive removal of ibuprofen and diclofenac from water using metal-organic framework-derived porous carbon. *Chemical Engineering Journal*, *314*, 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.127>
- Bimberg, D., Ledentsov, N. N., Grundmann, M., Heitz, R., Böhrer, J., Ustinov, V. M., Kop'ev, P. S., & Alferov, Zh. I. (1997). Luminescence properties of semiconductor quantum dots. *Journal of Luminescence*, *72–74*, 34–37. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(97\)00084-7](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(97)00084-7)
- Boztepe, C., Daskin, M., & Erdogan, A. (2022). Synthesis of magnetic responsive poly(NIPAAm-co-VSA)/Fe₃O₄ IPN ferrogels and modeling their deswelling and heating behaviors under AMF by using artificial neural networks. *Reactive and Functional Polymers*, *173*, 105219. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105219>
- Cao, M., Zhao, X., & Gong, X. (2022). Ionic Liquid-Assisted Fast Synthesis of Carbon Dots with Strong Fluorescence and Their Tunable Multicolor Emission. *Small*, *18*(11), 2106683. <https://doi.org/10.1002/sml.202106683>
- Cao, Y., Teng, Z., Zhang, J., Cao, T., Qian, J., Wang, J., Qin, W., & Guo, H. (2020). A fluorescent probe for distinguish detection of formaldehyde and acetaldehyde. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *320*, 128354. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128354>
- Cavali, M., Libardi Junior, N., de Sena, J. D., Woiciechowski, A. L., Soccol, C. R., Belli Filho, P., Bayard, R., Benbelkacem, H., & de Castilhos Junior, A. B. (2023). A review on hydrothermal carbonization of potential biomass wastes, characterization, and environmental applications of hydrochar, and biorefinery perspectives of the process. *Science of The Total Environment*, *857*, 159627. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159627>
- Chakraborty, P., & Halder, G. (2020). Ibuprofen sorptive efficacy of zirconium caged date seed derived steam activated alginate beads in a static bed column. *RSC Advances*, *10*(41), 24293–24307. <https://doi.org/10.1039/D0RA04265J>
- Chen, M., Wang, W., & Wu, X. (2014). One-pot green synthesis of water-soluble carbon nanodots with multicolor photoluminescence from polyethylene glycol. *J. Mater. Chem. B*, *2*(25), 3937–3945. <https://doi.org/10.1039/C4TB00292J>
- Chuysinuan, P., Nooeaid, P., Thanyacharoen, T., Techasakul, S., Pavasant, P., & Kanjanamekanant, K. (2021). Injectable eggshell-derived hydroxyapatite-incorporated fibroin-alginate composite hydrogel for bone tissue engineering. *International Journal of Biological Macromolecules*, *193*, 799–808. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.10.132>

- Cunha, C. R. A., Andrade, C. G., Pereira, M. I. A., Cabral Filho, P. E., Carvalho, L. B., Coelho, L. C. B. B., Santos, B. S., Fontes, A., & Correia, M. T. S. (2018). Quantum dot–Cramoll lectin as novel conjugates to glycobiology. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, *178*, 85–91. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2017.10.020>
- da Costa, J. S., Bertizzolo, E. G., Bianchini, D., & Fajardo, A. R. (2021). Adsorption of benzene and toluene from aqueous solution using a composite hydrogel of alginate-grafted with mesoporous silica. *Journal of Hazardous Materials*, *418*, 126405. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126405>
- de Souza, J. F., da Silva, E. C., Biajoli, A. F. P., Bonemann, D. H., Ribeiro, A. S., & Fajardo, A. R. (2023). Alginate/Phosphine-Functionalized Chitosan Beads Towards the Removal of Harmful Metal Ions from Aqueous Medium. *Journal of Polymers and the Environment*, *31*(1), 249–263. <https://doi.org/10.1007/s10924-022-02599-8>
- Derringer, G., & Suich, R. (1980). Simultaneous Optimization of Several Response Variables. *Journal of Quality Technology*, *12*(4), 214–219. <https://doi.org/10.1080/00224065.1980.11980968>
- D'Hondt, M., Verbeke, F., Stalmans, S., Gevaert, B., Wynendaele, E., & De Spiegeleer, B. (2014). Derringer desirability and kinetic plot LC-column comparison approach for MS-compatible lipopeptide analysis. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, *4*(3), 173–182. <https://doi.org/10.1016/j.jpha.2013.09.001>
- El Sayed, M. M. (2023). Production of Polymer Hydrogel Composites and Their Applications. *Journal of Polymers and the Environment*, *31*(7), 2855–2879. <https://doi.org/10.1007/s10924-023-02796-z>
- Fakhri, A. (2014). Application of response surface methodology to optimize the process variables for fluoride ion removal using maghemite nanoparticles. *Journal of Saudi Chemical Society*, *18*(4), 340–347. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2013.10.010>
- Fan, R.-J., Sun, Q., Zhang, L., Zhang, Y., & Lu, A.-H. (2014). Photoluminescent carbon dots directly derived from polyethylene glycol and their application for cellular imaging. *Carbon*, *71*, 87–93. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.01.016>
- Fernando, K. A. S., Sahu, S., Liu, Y., Lewis, W. K., Gulians, E. A., Jafariyan, A., Wang, P., Bunker, C. E., & Sun, Y.-P. (2015). Carbon Quantum Dots and Applications in Photocatalytic Energy Conversion. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *7*(16), 8363–8376. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00448>
- Franco, P., & De Marco, I. (2020). Supercritical CO₂ adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drugs into biopolymer aerogels. *Journal of CO₂ Utilization*, *36*, 40–53. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.11.001>
- Gan, Z., Xu, H., & Hao, Y. (2016). Mechanism for excitation-dependent photoluminescence from graphene quantum dots and other graphene oxide derivatives: consensus, debates, and challenges. *Nanoscale*, *8*(15), 7794–7807. <https://doi.org/10.1039/C6NR00605A>

- Gao, X., Du, C., Zhuang, Z., & Chen, W. (2016). Carbon quantum dot-based nanoprobe for metal ion detection. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(29), 6927–6945. <https://doi.org/10.1039/C6TC02055K>
- Gharekhani, H., Olad, A., Mirmohseni, A., & Bybordi, A. (2017). Superabsorbent hydrogel made of NaAlg-g-poly(AA-co-AAm) and rice husk ash: Synthesis, characterization, and swelling kinetic studies. *Carbohydrate Polymers*, 168, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.03.047>
- Gibson, I., Rosen, D., Stucker, B., & Khorasani, M. (2021). *Additive Manufacturing Technologies*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-56127-7>
- González Vázquez, O. F., Moreno Virgen, M. R., Esparza González, M. S., Hernández Montoya, V., Tovar-Gómez, R., & Durán Valle, C. J. (2020). Analysis of the Effect of a Magnetic Field Applied to a Process of Adsorption of Water Contaminants Using Adsorbents of Different Magnetic Orderings. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59, 13820–13830. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c00116>
- Guo, J., Zhou, M., & Yang, C. (2017). Fluorescent hydrogel waveguide for on-site detection of heavy metal ions. *Scientific Reports*, 7(1), 7902. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-08353-8>
- Hajizadeh, Z., Taheri-Ledari, R., & Asl, F. R. (2022). Identification and analytical methods. In *Heterogeneous Micro and Nanoscale Composites for the Catalysis of Organic Reactions*. p. 33–51. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824527-9.00001-0>
- Hassani, A., Malhotra, M., Karim, A. V., Krishnan, S., & Nidheesh, P. V. (2022). Recent progress on ultrasound-assisted electrochemical processes: A review on mechanism, reactor strategies, and applications for wastewater treatment. *Environmental Research*, 205, 112463. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112463>
- Heybet, E. N., Ugraskan, V., Isik, B., & Yazici, O. (2021). Adsorption of methylene blue dye on sodium alginate/polypyrrole nanotube composites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 193, 88–99. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.10.084>
- Huang, J., Cai, H., Zhao, Q., Zhou, Y., Liu, H., & Wang, J. (2023). Dual-functional pyrene implemented mesoporous silicon material used for the detection and adsorption of metal ions. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 60, 108–117. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2023.01.014>
- Huang, S., Xiao, Z., Zhai, S., Zhai, B., Zhang, F., & An, Q. (2014). Fabrication of highly-stable Ag/CA@GTA hydrogel beads and their catalytic application. *RSC Adv.*, 4(105), 60460–60466. <https://doi.org/10.1039/C4RA08801H>
- Jiang, X., Qiao, J., Lo, I. M. C., Wang, L., Guan, X., Lu, Z., Zhou, G., & Xu, C. (2015). Enhanced paramagnetic Cu²⁺ ions removal by coupling a weak magnetic field with

- zero valent iron. *Journal of Hazardous Materials*, 283, 880–887. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.10.044>
- Kalderis, D., Kotti, M. S., Méndez, A., & Gascó, G. (2014). Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of rice husk. *Solid Earth*, 5(1), 477–483. <https://doi.org/10.5194/se-5-477-2014>
- Kar, A., Dagar, P., Kumar, S., Singh Deo, I., Vijaya Prakash, G., & Ganguli, A. K. (2023). Photoluminescence and lifetime studies of C-dot decorated CdS/ZnFe₂O₄ composite designed for photoelectrochemical applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 439, 114612. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.114612>
- Kumar, R., Qureshi, M., Vishwakarma, D. K., Al-Ansari, N., Kuriqi, A., Elbeltagi, A., & Saraswat, A. (2022a). A review on emerging water contaminants and the application of sustainable removal technologies. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 6, 100219. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2022.100219>
- Kumar, R., Qureshi, M., Vishwakarma, D. K., Al-Ansari, N., Kuriqi, A., Elbeltagi, A., & Saraswat, A. (2022b). A review on emerging water contaminants and the application of sustainable removal technologies. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 6, 100219. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2022.100219>
- Lee, K. Y., & Mooney, D. J. (2012). Alginate: Properties and biomedical applications. *Progress in Polymer Science*, 37(1), 106–126. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.06.003>
- Li, M., Zhang, Z., Li, R., Wang, J. J., & Ali, A. (2016). Removal of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solution by thiosemicarbazide modified chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*, 86, 876–884. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.02.027>
- Li, Q., Zhou, W., Yu, L., Lian, S., & Xie, Q. (2021). Perovskite quantum dots as a fluorescent probe for metal ion detection in aqueous solution via phase transfer. *Materials Letters*, 282, 128654. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128654>
- Li, W., Liu, H., Li, L., Liu, K., Liu, J., Tang, T., & Jiang, W. (2019). Green synthesis of citric acid-crosslinked β -cyclodextrin for highly efficient removal of uranium(VI) from aqueous solution. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 322(3), 2033–2042. <https://doi.org/10.1007/s10967-019-06901-2>
- Luo, P. G., Sahu, S., Yang, S.-T., Sonkar, S. K., Wang, J., Wang, H., LeCroy, G. E., Cao, L., & Sun, Y.-P. (2013). Carbon “quantum” dots for optical bioimaging. *Journal of Materials Chemistry B*, 1(16), 2116. <https://doi.org/10.1039/c3tb00018d>
- Matias, P. M. C., Sousa, J. F. M., Bernardino, E. F., Vareda, J. P., Durães, L., Abreu, P. E., Marques, J. M. C., Murtinho, D., & Valente, A. J. M. (2023). Reduced Chitosan as a Strategy for Removing Copper Ions from Water. *Molecules*, 28(10), 4110. <https://doi.org/10.3390/molecules28104110>

- Mátyus, L., Szöllösi, J., & Jenei, A. (2006). Steady-state fluorescence quenching applications for studying protein structure and dynamics. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 83(3), 223–236. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2005.12.017>
- Meng, Z., Zhao, F., Wang, Z., Yang, Y., & Wang, S. (2023). An efficient tetrahydroquinazolin-2-amine derivative-grafted cellulose fluorescent probe for detection of Cu²⁺ and Zn²⁺. *Carbohydrate Polymers*, 303, 120445. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.120445>
- Mohd Yusoff, N. H., Irene Teo, L.-R., Phang, S. J., Wong, V.-L., Cheah, K. H., & Lim, S.-S. (2022). Recent Advances in Polymer-based 3D Printing for Wastewater Treatment Application: An Overview. *Chemical Engineering Journal*, 429, 132311. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132311>
- Monzon, L. M. A., & Coey, J. M. D. (2014). Magnetic fields in electrochemistry: The Lorentz force. A mini-review. *Electrochemistry Communications*, 42, 38–41. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.02.006>
- Nandi, D., Mohan, V. B., Bhowmick, A. K., & Bhattacharyya, D. (2020). Metal/metal oxide decorated graphene synthesis and application as supercapacitor: a review. *Journal of Materials Science*, 55(15), 6375–6400. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04475-z>
- Negara, D. N. K. P., Nindhia, T. G. T., Surata, I. W., Hidajat, F., & Sucipta, M. (2019). Nanopore structures, surface morphology, and adsorption capacity of tabah bamboo-activated carbons. *Surfaces and Interfaces*, 16, 22–28. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2019.04.002>
- Ngo, T. S., Tracey, C. T., Navrotskaya, A. G., Bukhtiyarov, A. V., Krivoschapkin, P. V., & Krivoschapkina, E. F. (2023). Reusable carbon dot/chitin nanocrystal hybrid sorbent for the selective detection and removal of Cr(VI) and Co(II) ions from wastewater. *Carbohydrate Polymers*, 304, 120471. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.120471>
- Ntsondwa, S., Msomi, V., & Basitere, M. (2022). Evaluation of the Adsorptive Process on Adsorbent Surfaces as a Function of Pressure in an Isosteric System Compared with Adsorption Isotherm. *Chemical Engineering*, 6(4), 52. <https://doi.org/10.3390/chemengineering6040052>
- Omorogie, M. O., Babalola, J. O., Ismaeel, M. O., McGettrick, J. D., Watson, T. M., Dawson, D. M., Carta, M., & Kuehnel, M. F. (2021). Activated carbon from *Nauclea diderrichii* agricultural waste—a promising adsorbent for ibuprofen, methylene blue and CO₂. *Advanced Powder Technology*, 32(3), 866–874. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.01.031>
- Peng, Z., Ji, C., Zhou, Y., Zhao, T., & Leblanc, R. M. (2020). Polyethylene glycol (PEG) derived carbon dots: Preparation and applications. *Applied Materials Today*, 20, 100677. <https://doi.org/10.1016/J.APMT.2020.100677>

- Pourhakkak, P., Taghizadeh, A., Taghizadeh, M., Ghaedi, M., & Haghdoust, S. (2021a). *Fundamentals of adsorption technology* (pp. 1–70). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818805-7.00001-1>
- Pourhakkak, P., Taghizadeh, A., Taghizadeh, M., Ghaedi, M., & Haghdoust, S. (2021b). *Fundamentals of adsorption technology. Interface Science and Technology*, 33, 1–70. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818805-7.00001-1>
- Qasem, N. A. A., Mohammed, R. H., & Lawal, D. U. (2021). Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review. *Npj Clean Water*, 4(1), 36. <https://doi.org/10.1038/s41545-021-00127-0>
- Rahman, M. A., Amin, S. M. R., & Alam, A. M. S. (2012). Removal of Methylene Blue from Waste Water Using Activated Carbon Prepared from Rice Husk. *Dhaka University Journal of Science*, 60(2), 185–189. <https://doi.org/10.3329/dujs.v60i2.11491>
- Rajczykowski, K., Loska, K., & Alan Hatton, T. (2022). Changes of the adsorption parameters under the influence of static magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 561, 169731. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169731>
- Ran, Q., Fan, Z., Guo, X., Li, X., Yi, K., Liu, X., & Jia, K. (2023). Simultaneous adsorption and fluorescent detection of Cr(VI) via lanthanide coordinating polymeric porous microparticles. *Chemical Engineering Journal*, 457, 141214. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.141214>
- Ren, J., Zhu, Z., Qiu, Y., Yu, F., Ma, J., & Zhao, J. (2021a). Magnetic field assisted adsorption of pollutants from an aqueous solution: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 408, 124846. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124846>
- Ren, J., Zhu, Z., Qiu, Y., Yu, F., Ma, J., & Zhao, J. (2021b). Magnetic field assisted adsorption of pollutants from an aqueous solution: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 408, 124846. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124846>
- Ren, Y., Yang, J., Li, J., & Lai, B. (2017). Strengthening the reactivity of Fe⁰/(Fe/Cu) by premagnetization: Implications for nitrate reduction rate and selectivity. *Chemical Engineering Journal*, 330, 813–822. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.029>
- Rodrigues, F. H. A., de C. Magalhães, C. E., Medina, A. L., & Fajardo, A. R. (2019). Hydrogel composites containing nanocellulose as adsorbents for aqueous removal of heavy metals: design, optimization, and application. *Cellulose*, 26(17), 9119–9133. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02736-y>
- Santos, J. L., Aparicio, I., & Alonso, E. (2007). Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain). *Environment International*, 33(4), 596–601. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.09.014>
- Shrikrushna, S., & Milind V Kulkarni, J. A. K. (2015). Influence of Dodecylbenzene Sulfonic Acid Doping on Structural, Morphological, Electrical and Optical

- Properties on Polypyrrole/3C-SiC Nanocomposites. *Journal of Nanomedicine & Nanotechnology*, 06(05). <https://doi.org/10.4172/2157-7439.1000313>
- Silva, E. C., Bonacin, J. A., Passos, R. R., & Pocrifka, L. A. (2021). The effect of an external magnetic field on the photocatalytic activity of CoFe₂O₄ particles anchored in carbon cloth. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 416, 113317. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113317>
- Silva, E. C., Gomes, C. G., Vieira, M. A., & Fajardo, A. R. (2023). Composite hydrogel based on alginate-g-poly(acrylamide)/carbon nanotubes for solid phase extraction of metals from corn cereal samples. *International Journal of Biological Macromolecules*, 242, 124586. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124586>
- Silva, E. C., Soares, V. R., & Fajardo, A. R. (2023). Removal of pharmaceuticals from aqueous medium by alginate/polypyrrole/ZnFe₂O₄ beads via magnetic field enhanced adsorption. *Chemosphere*, 316, 137734. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137734>
- Striker, G., Subramaniam, V., Seidel, C. A. M., & Volkmer, A. (1999). Photochromicity and Fluorescence Lifetimes of Green Fluorescent Protein. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(40), 8612–8617. <https://doi.org/10.1021/jp991425e>
- Tsai, C.-Y., Lin, P.-Y., Hsieh, S.-L., Kirankumar, R., Patel, A. K., Singhanian, R.-R., Dong, C.-D., Chen, C.-W., & Hsieh, S. (2022). Engineered mesoporous biochar derived from rice husk for efficient removal of malachite green from wastewaters. *Bioresource Technology*, 347, 126749. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.126749>
- Wang, J., Liu, Y., Zhang, X., Rahman, S. E., Su, S., Wei, J., Ning, F., Hu, Z., Martínez-Zaguilán, R., Sennoune, S. R., Cong, W., Christopher, G., Zhang, K., & Qiu, J. (2021). 3D printed agar/ calcium alginate hydrogels with high shape fidelity and tailorable mechanical properties. *Polymer*, 214, 123238. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123238>
- Weber, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2), 31–59. <https://doi.org/10.1061/JSEDAI.0000430>
- Xiao, S. J., Chu, Z. J., Zuo, J., Zhao, X. J., Huang, C. Z., & Zhang, L. (2017). Fluorescent carbon dots: facile synthesis at room temperature and its application for Fe²⁺ sensing. *Journal of Nanoparticle Research*, 19(2), 84. <https://doi.org/10.1007/s11051-016-3698-1>
- Xu, J., & Li, D. (2018). Preparation and Photoluminescence of Transparent Poly(methyl methacrylate)-Based Nanocomposite Films with Ultra-High-Loading Pendant ZnS Quantum Dots. *Polymers*, 10(11), 1217. <https://doi.org/10.3390/polym10111217>
- Yadav, S., Asthana, A., Singh, A. K., Chakraborty, R., Vidya, S. S., Susan, Md. A. B. H., & Carabineiro, S. A. C. (2021b). Adsorption of cationic dyes, drugs and metal from aqueous solutions using a polymer composite of magnetic/ β -cyclodextrin/activated

- charcoal/Na alginate: Isotherm, kinetics, and regeneration studies. *Journal of Hazardous Materials*, 409, 124840. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124840>
- Yan, H., Chen, X., Bao, C., Yi, J., Lei, M., Ke, C., Zhang, W., & Lin, Q. (2020). Synthesis and assessment of CTAB and NPE modified organo-montmorillonite for the fabrication of organo-montmorillonite/alginate based hydrophobic pharmaceutical controlled-release formulation. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 191, 110983. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.110983>
- Yousef, R., Qiblawey, H., & El-Naas, M. H. (2020). Adsorption as a Process for Produced Water Treatment: A Review. *Processes*, 8(12), 1657. <https://doi.org/10.3390/pr8121657>
- Yuan, S., Lai, Q., Duan, X., & Wang, Q. (2023). Carbon-based materials as anode materials for lithium-ion batteries and lithium-ion capacitors: A review. *Journal of Energy Storage*, 61, 106716. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.106716>
- Zaidi, N. S., Sohaili, J., Muda, K., & Sillanpää, M. (2014). Magnetic Field Application and its Potential in Water and Wastewater Treatment Systems. *Separation & Purification Reviews*, 43(3), 206–240. <https://doi.org/10.1080/15422119.2013.794148>
- Zhao, A., Chen, Z., Zhao, C., Gao, N., Ren, J., & Qu, X. (2015). Recent advances in bioapplications of C-dots. *Carbon*, 85, 309–327. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2014.12.045>
- Zulkifli, S. N., Rahim, H. A., & Lau, W.-J. (2018). Detection of contaminants in water supply: A review on state-of-the-art monitoring technologies and their applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 255, 2657–2689. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.09.078>

Anexos

Anexo A

Equações		
Modelos de Isotermas		
(A1)	Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}$
(A2)	Freundlich	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$
(A3)	Temkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e$
(A4)	Langmuir-Freundlich	$q_e = \frac{q_m (K_{LF} C_e)^b}{1 + (K_{LF} C_e)^b}$
Equações de parâmetros de remoção		
(A5)	Capacidade de remoção	$Q (\%) = \left[\frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \right] \times 100$
(A6)	Capacidade de adsorção	$q_t = \left[\frac{(C_0 - C_e)}{m} \right] \times V$
Modelos Cinéticos		
(A7)	Pseudo-Primeira Ordem	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_{e(cal)} - k_1 t$
(A8)	Pseudo-Segunda Ordem	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e(cal)}^2} + \frac{t}{q_{e(cal)}}$

Anexo B

Parâmetros cinéticos para adsorção de ACT e IBU nas beads de Alg/PPy e Alg/PPy/ZnFe₂O₄ sem a presença de CME.

Pseudo-primeira ordem												
Bead	ACT						IBU					
	C ₀	q _{e(exp)}	q _{e(calc)}	k ₁ (x10 ⁻³)	R ²	χ ²	C ₀	q _{e(exp)}	q _{e(calc)}	k ₁ (x10 ⁻³)	R ²	χ ²
Alg/PPy	50	3.72	8.20	5.87	0.970	2.45	50	6.27	13.78	5.77	0.981	4.09
	200	14.85	38.31	4.74	0.972	14.37	200	19.85	43.65	7.21	0.992	12.98
	350	54.62	77.78	1.21	0.939	6.90	350	61.45	79.10	1.85	0.986	3.94
Alg/PPy/ZnFe ₂ O ₄	50	3.72	13.81	1.31	0.966	5.54	50	6.27	18.79	2.09	0.995	3.32
	200	14.85	42.44	0.12	0.955	9.54	200	19.85	47.42	2.13	0.975	2.09
	350	54.62	96.59	2.87	0.951	2.15	350	61.45	109.01	3.35	0.972	0.83

Pseudo-segunda ordem												
Bead	ACT						IBU					
	C ₀	q _{e(exp)}	q _{e(calc)}	k ₂ (x10 ⁻⁴)	R ²	χ ²	C ₀	q _{e(exp)}	q _{e(calc)}	k ₂ (x10 ⁻⁴)	R ²	χ ²
Alg/PPy	50	3.72	14.91	1.16	0.989	8.40	50	6.27	19.86	1.29	0.991	9.30
	200	14.85	33.06	3.38	0.989	10.03	200	19.85	34.40	3.77	0.990	6.15
	350	54.62	82.49	1.15	0.969	9.42	350	61.45	95.78	1.32	0.981	12.30
Alg/PPy/ZnFe ₂ O ₄	50	3.72	11.12	3.81	0.992	4.92	50	6.27	10.20	3.00	0.991	1.51
	200	14.85	27.86	1.18	0.980	6.08	200	19.85	23.21	1.11	0.983	0.49
	350	54.62	73.00	1.95	0.969	4.63	350	61.45	78.87	1.71	0.962	3.85

Unidades: C₀ (mg/L); q_{e(exp)} (mg/g); q_{e(calc)} (mg/L); k₁ (1/min); and k₂ (g mg/min).

Anexo C

Parâmetros cinéticos para adsorção de acetaminofeno e ibuprofeno em beads de Alg/PPy e Alg/PPy/ZnFe₂O₄ com campo magnético externo.

Pseudo-primeira ordem												
Amostra	Acetaminofeno						Ibuprofeno					
	C ₀	q _{e(exp)}	q _{e(calc)}	k ₁ (x10 ⁻³)	R ²	χ ²	C ₀	q _{e(exp)}	q _{e(calc)}	k ₁ (x10 ⁻³)	R ²	χ ²
Alg/PPy	50	4.47	7.73	3.14	0.978	1.37	50	7.52	8.64	2.79	0.983	0.15
	200	15.12	17.34	1.83	0.985	0.28	200	20.43	21.80	2.31	0.963	0.09
	350	56.2	83.37	1.62	0.967	8.85	350	62.47	74.81	1.87	0.975	2.04
Alg/PPy/ZnFe ₂ O ₄	50	12.17	21.88	5.19	0.970	4.31	50	12.43	13.88	7.97	0.921	0.15
	200	33.92	42.27	0.01	0.965	1.65	200	35.47	39.75	1.14	0.935	0.46
	350	106.71	117.79	2.50	0.988	1.04	350	108.22	124.20	2.09	0.989	2.06

Pseudo-segunda ordem												
Amostra	Acetaminofeno						Ibuprofeno					
	C ₀	q _{e(exp)}	q _{e(calc)}	k ₂ (x10 ⁻⁴)	R ²	χ ²	C ₀	q _{e(exp)}	q _{e(calc)}	k ₂ (x10 ⁻⁴)	R ²	χ ²
Alg/PPy	50	4,47	5,99	3,81	0,997	0,39	50	7,52	8,35	2,71	0,993	0,08
	200	15,12	19,54	5,96	0,996	1,00	200	20,40	21,80	6,40	0,983	0,09
	350	56,12	86,72	5,14	0,984	10,74	350	62,47	88,48	4,30	0,978	7,64
Alg/PPy/ZnFe ₂ O ₄	50	12,17	13,59	7,37	0,980	0,11	50	12,45	15,93	6,27	0,991	0,76
	200	33,92	39,93	1,84	0,987	0,90	200	35,47	41,40	1,25	0,985	0,85
	350	106,7	110,25	1,32	0,978	0,11	350	108,22	112,67	1,39	0,982	0,18

Unidades: C₀ (mg/L); q_{e(exp)} (mg/g); q_{e(calc)} (mg/L); k₁ (1/min); and k₂ (g mg/min).

Anexo D

Parâmetros isotérmicos para adsorção de acetaminofeno e ibuprofeno em beads de Alg/PPy e Alg/PPy/ZnFe₂O₄ sem campo magnético externo a 25 °C.

Parâmetro	Acetaminofeno		Ibuprofeno		
	Alg/PPy	Alg/PPy/ZnFe ₂ O ₄	Alg/PPy	Alg/PPy/ZnFe ₂ O ₄	
Langmuir	q_m (mg/g)	1,72x10 ⁶	2,51x10 ⁶	5,14 x10 ⁶	6,18 x10 ⁶
	K_L (L/mg)	4,81 x10 ⁻⁶	1,23 x10 ⁻⁶	5,79 x10 ⁻⁶	2,64 x10 ⁻⁶
	R ²	0,972	0,982	0,997	0,997
Freundlich	$1/n$	1,38	1,26	1,06	1,07
	n	0,72	0,79	0,93	0,93
	K_F (mg/g(L/mg) ^{1/n})	0,29	4,16	2,11	13,69
	R ²	0,999	0,998	0,998	0,998
Temkin	K_T (L/mg)	0,14	0,40	0,07	0,33
	b_T	102,38	184,89	190,23	273,94
	R ²	0,608	0,623	0,863	0,830

Anexo E

Parâmetros isotérmicos para adsorção de acetaminofeno e ibuprofeno em beads de Alg/PPy e Alg/PPy/ZnFe₂O₄ com campo magnético externo a 25 °C.

Isoterma	Parâmetro	Acetaminofeno		Ibuprofeno	
		Alg/PPy	Alg/PPy/ZnFe ₂ O ₄	Alg/PPy	Alg/PPy/ZnFe ₂ O ₄
Langmuir	q_m (mg/g)	1,62 x10 ⁻⁶	5,09 x10 ⁻⁶	5,24 x10 ⁻⁶	7,15 x10 ⁻⁶
	K_L (L/mg)	1,41 x10 ⁻⁶	8,49 x10 ⁻⁶	1,22 x10 ⁻⁶	0,01 x10 ⁻⁶
	R ²	0,975	0,870	0,997	0,962
Freundlich	$1/n$	1,36	2,42	1,01	1,04
	n	0,73	0,41	0,98	0,95
	K_F (mg/g(L/mg) ^{1/n})	0,33	0,88	2,86	157,60
	R ²	0,998	0,988	0,997	0,968
Temkin	K_T (L/mg)	0,43	1,10	0,13	4,58
	b_T	70,58	232,30	150,01	252,13
	R ²	0,519	0,553	0,803	0,871

Anexo F

Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem, calculados para adsorção de IBU e MB em hidrogéis Alg e Alg/Biochar10 em diferentes concentrações iniciais.

Pseudo-primeira ordem												
Hidrogel	IBU						MB					
	C_0	$q_{e(th)}$	q_e	k_1	R^2	χ^2	C_0	$q_{e(th)}$	q_e	k_1	R^2	χ^2
Alg	1,0	7,41	7,23	0,051	0,986	0,004	1,0	50,22	48,53	0,052	0,966	0,058
	3,0	21,06	19,86	0,030	0,973	0,072	3,0	64,57	62,12	0,041	0,978	0,096
	5,0	34,74	33,12	0,038	0,981	0,079	5,0	88,90	86,23	0,052	0,980	0,082
	9,0	43,25	42,56	0,051	0,989	0,011	9,0	110,53	105,04	0,045	0,946	0,286
	12,0	53,69	53,78	0,082	0,986	0,000	12,0	129,78	124,78	0,046	0,984	0,200
Algas/Biochar10	1,0	55,05	52,32	0,038	0,950	0,142	1,0	163,06	140,38	0,021	0,955	3,664
	3,0	78,93	76,25	0,044	0,964	0,094	3,0	180,72	164,06	0,027	0,948	1,691
	5,0	84,36	81,24	0,051	0,964	0,119	5,0	214,11	191,93	0,024	0,968	2,563
	9,0	96,88	93,25	0,058	0,962	0,141	9,0	218,67	201,46	0,027	0,979	1,470
	12,0	113,89	112,23	0,071	0,991	0,024	12,0	230,64	215,14	0,031	0,973	1,116

Unidades: C_0 (mg/L); q_e (mg/g); $q_{e(th)}$ (mg/L); k_1 (1/min); e k_2 (g mg/min).

Anexo G

Parâmetros cinéticos de pseudo-segunda ordem, calculados para adsorção de IBU e MB em hidrogéis Alg e Alg/Biochar10 em diferentes concentrações iniciais.

Pseudo-segunda ordem												
Hidrogel	IBU						MB					
	C_0	$q_{e(th)}$	q_e	k_2 ($\times 10^{-4}$)	R^2	χ^2	C_0	$q_{e(th)}$	q_e	k_2 ($\times 10^{-5}$)	R^2	χ^2
Alg	1,0	8,67	7,23	0,008	0,960	0,286	1,0	60,74	48,53	8,793	0,937	3,071
	3,0	28,05	19,86	9,107	0,961	3,377	3,0	79,27	62,12	5,761	0,956	4,734
	5,0	43,88	33,12	8,215	0,965	3,495	5,0	107,03	86,23	4,972	0,959	5,017
	9,0	51,30	42,56	0,001	0,979	1,794	9,0	138,00	105,04	2,991	0,920	10,342
	12,0	60,16	53,78	0,001	0,977	0,756	12,0	161,83	124,78	2,467	0,967	11,000
Alg/Biochar10	1,0	69,95	52,32	5,149	0,928	5,940	1,0	236,71	140,38	6,551	0,945	66,102
	3,0	97,78	76,25	4,475	0,942	6,079	3,0	246,84	164,06	9,049	0,9335	41,768
	5,0	101,68	81,24	5,374	0,935	5,142	5,0	298,91	191,93	6,386	0,957	59,629
	9,0	114,66	93,25	5,622	0,928	4,915	9,0	296,73	201,46	7,552	0,969	45,052
	12,0	130,43	112,23	6,857	0,968	2,951	12,0	304,39	215,14	8,834	0,960	37,025

Unidades: C_0 (mg/L); q_e (mg /g); $q_{e(th)}$ (mg/L); k_1 (1/min); e k_2 (g mg/min).

Anexo H

Parâmetros das isotérmicas de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção de IBU e MB em hidrogéis de Alg e Alg/Biochar10 a 25 °C.

Isoterma	Parâmetro	IBU		MB	
		Alg	Alg/Biochar10	Alg	Alg/Biochar10
Langmuir	q_m (mg/g)	510,810	202,217	119,864	233,396
	K_L (L/mg)	0,023	0,396	2,108	9,996
	R^2	0,909	0,882	0,866	0,856
Freundlich	$1/n$	0,933	0,525	0,315	0,142
	n	1,071	1,903	3,168	7,035
	K_F (L/mg) ^{1/n}	11,770	60,564	76,801	205,441
	R^2	0,969	0,935	0,939	0,925
Equilíbrio	KT (L/mg)	1,474	5,808	25,883	1547,876
	b_T	24,555	37,652	24,345	28,158
	R^2	0,943	0,889	0,914	0,922

Anexo I

Parâmetros cinéticos calculados para adsorção de Ni, Cu, Cd e Pb nos adsorventes β -CD(CA) e β -CD(CA)/QDs nas melhores condições.

		Pseudo- primeira ordem				
Amostras	Metal	q_e (cal)	q_e (exp)	k_1 ($\times 10^{-4}$)	R^2	AIC
β-CD(CA)	Ni(II)	40,763 \pm 0,514	50,345 \pm 2,948	0,005 \pm 2,971	0,991	-1,2
	Cu(II)	25,953 \pm 0,492	32,587 \pm 0,537	0,004 \pm 2,926	0,995	-1,6
	Cd(II)	20,126 \pm 0,322	24,047 \pm 1,028	0,004 \pm 2,470	0,990	-2,3
	Pb(II)	19,424 \pm 0,617	30,783 \pm 0,472	0,003 \pm 2,625	0,982	-4,5
β-CD(CA)/QDs	Ni(II)	47,856 \pm 1,436	52,284 \pm 0,137	0,006 \pm 4,514	0,959	2,7
	Cu(II)	44,128 \pm 0,870	50,027 \pm 1,373	0,005 \pm 4,601	0,976	3,5
	Cd(II)	31,578 \pm 0,918	35,923 \pm 2,948	0,004 \pm 4,352	0,963	4,1
	Pb(II)	28,638 \pm 0,436	33,923 \pm 0,283	0,004 \pm 2,393	0,990	3,4
		Pseudo- segunda ordem				
Amostras	Metal	q_e (cal)	q_e (exp)	k_2 ($\times 10^{-5}$)	R^2	AIC
β-CD(CA)	Ni(II)	46,954 \pm 1,049	50,345 \pm 2,948	1,635 \pm 1,689	0,986	4,5
	Cu(II)	30,905 \pm 1,091	32,587 \pm 0,537	1,595 \pm 2,499	0,997	6,2
	Cd(II)	24,304 \pm 0,943	24,047 \pm 1,028	1,311 \pm 3,236	0,996	6,9
	Pb(II)	28,488 \pm 1,570	30,783 \pm 0,472	1,055 \pm 2,231	0,970	7,5
β-CD(CA)/QDs	Ni(II)	55,658 \pm 1,734	52,284 \pm 0,137	9,761 \pm 1,387	0,998	-8,9
	Cu(II)	50,607 \pm 0,573	50,027 \pm 1,373	6,467 \pm 8,256	0,995	-8,5
	Cd(II)	36,947 \pm 1,009	35,923 \pm 2,948	3,431 \pm 1,769	0,984	-7,6
	Pb(II)	34,291 \pm 0,755	33,923 \pm 0,283	1,426 \pm 1,391	0,991	-6,8

Anexo J

Parâmetros de isotermas calculados para adsorção de metais em adsorventes β -CD(CA) e β -CD(CA)/QDs nas melhores condições de adsorção

Isoterma	Parâmetro	Ni(II)		Cu(II)	
		β -CD(CA)	β -CD(CA)/QDs	β -CD(CA)	β -CD(CA)/QDs
Langmuir	q_m (mg/g)	$61,524 \pm 4,731$	$49,228 \pm 5,032$	$44,960 \pm 2,800$	$40,478 \pm 1,217$
	K_L (L/mg)	$0,008 \pm 0,001$	$0,002 \pm 0,005$	$0,007 \pm 0,002$	$0,003 \pm 0,004$
	R^2	0,993	0,995	0,989	0,991
	AIC	-2,56	-8,64	-5,46	-9,56
Isoterma	Parâmetro	Cd(II)		Pb(II)	
		β -CD(CA)	β -CD(CA)/QDs	β -CD(CA)	β -CD(CA)/QDs
Langmuir	q_m (mg/g)	$40,095 \pm 6,231$	$32,095 \pm 3,071$	$30,095 \pm 5,309$	$26,095 \pm 2,078$
	K_L (L/mg)	$0,034 \pm 0,023$	$0,012 \pm 0,014$	$0,021 \pm 0,009$	$0,015 \pm 0,014$
	R^2	0,991	0,993	0,985	0,993
	AIC	-1,23	-5,45	-2,35	-4,64
Isoterma	Parâmetro	Ni(II)		Cu(II)	
		β -CD(CA)	β -CD(CA)/QDs	β -CD(CA)	β -CD(CA)/QDs
Langmuir-Freundlich	q_m (mg/g)	$213,638 \pm 2,837$	$243,657 \pm 4,148$	$218,197 \pm 5,236$	$229,611 \pm 6,337$
	K_{LF} (L/mg)	$0,055 \pm 0,002$	$0,253 \pm 0,012$	$0,052 \pm 2,002$	$0,234 \pm 0,235$
	b	$3,219 \pm 0,006$	$2,692 \pm 0,101$	$3,103 \pm 0,556$	$3,480 \pm 0,925$
	R^2	0,994	0,997	0,996	0,998
	AIC	-23,56	-33,45	-16,52	-41,52
Isoterma	Parâmetro	Cd(II)		Pb(II)	
		β -CD(CA)	β -CD(CA)/QDs	β -CD(CA)	β -CD(CA)/QDs
Langmuir-Freundlich	q_m (mg/g)	$207,403 \pm 4,451$	$228,429 \pm 2,154$	$201,015 \pm 8,523$	$222,777 \pm 6,980$
	K_{LF} (L/mg)	$0,039 \pm 0,002$	$0,195 \pm 0,006$	$0,036 \pm 0,010$	$0,166 \pm 0,004$
	b	$2,566 \pm 0,687$	$3,789 \pm 0,285$	$2,882 \pm 1,001$	$3,705 \pm 0,996$
	R^2	0,992	0,995	0,996	0,998
	AIC	-15,78	-31,45	-11,54	-21,56