

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

Juliana Machado Nascimento dos Santos

**SÍNTESE DE COMPÓSITOS MAGNÉTICOS FERRITA/QUITOSANA
PARA ADSORÇÃO DE CORANTES E FÁRMACOS**

Santa Maria, RS, Brasil
2019

Juliana Machado Nascimento dos Santos

**SÍNTESE DE COMPÓSITOS MAGNÉTICOS FERRITA/QUITOSANA PARA
ADSORÇÃO DE CORANTES E FÁRMACOS**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química.**

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto
Co-orientador: Prof. Dr. Edson Luiz Foletto

Santa Maria, RS, Brasil

2019

Dos Santos, Juliana Machado Nascimento
SÍNTESE DE COMPÓSITOS MAGNÉTICOS FERRITA/QUITOSANA PARA
ADSORÇÃO DE CORANTES E FÁRMACOS / Juliana Machado
Nascimento Dos Santos.- 2019.
93 p.; 30 cm

Orientador: Guilherme Luiz Dotto Dotto
Coorientador: Edson Luiz Foletto Foletto
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, RS, 2019

1. Adsorção 2. Quitosana Magnética 3. Ferrita
Espinélica 4. Azul Indigotina 5. Diclofenaco I. Dotto,
Guilherme Luiz Dotto II. Foletto, Edson Luiz Foletto
III. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

© 2019

Todos os direitos autorais reservados à Juliana Machado Nascimento dos Santos. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação da fonte.
Fone (555) 55 98152 4887; E-mail: juhmsantos@hotmail.com

Juliana Machado Nascimento dos Santos

**SÍNTESE DE COMPÓSITOS MAGNÉTICOS FERRITA/QUITOSANA PARA
ADSORÇÃO DE CORANTES E FÁRMACOS**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

Aprovado em 8 de Março de 2019:

Guilherme Luiz Dotto (UFSM)
(Presidente/Orientador)

Gabriela Silveira da Rosa (UNIPAMPA)

Evandro Stoffels Mallmann (UFSM)

Santa Maria, RS
2019

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Salles Horácio e Verlaine, pela vida, pelo amor a mim dedicado, por serem o meu suporte. Obrigada, pai, por me ensinar a apreciar as belezas simples da vida, por compartilhar comigo o amor pela leitura, pelos estudos, por estar sempre tão presente na minha vida. Mãe, obrigada por me ensinar a ser forte nos momentos difíceis, a ter coragem de arriscar, a trabalhar duro naquilo que me realiza e, sobretudo, a amar a vida independente do modo como que ela se apresenta. Amo muito vocês.

Ao meu estimado orientador, Guilherme Luiz Dotto, que me acompanha desde a graduação, pela orientação sempre franca, pela confiança que sei que deposita em mim e no meu trabalho. Sempre falo pessoalmente, mas quero deixar aqui registrado, que aprendi muito contigo e sou muito grata pelas oportunidades a mim proporcionadas, imprescindíveis para eu me tornar a profissional que sou hoje. Admiro-te muito como pessoa e profissional, e desejo, que mesmo longe, possamos dar continuidade à nossa parceria.

Ao meu co-orientador, Edson Luiz Foletto, por disponibilizar o laboratório no qual realizei a maior parte de meus experimentos e tive a oportunidade de conviver com pessoas muito especiais.

Ao meu amor, Marcus Vinícius Schopf, por aceitar compartilhar a vida comigo, por ser o meu companheiro, por me fazer feliz. Já são sete anos juntos, quase oito, e minha admiração pela pessoa que és só aumenta. Obrigada por ser esse ser tão humano, por me incluir nos teus sonhos. Sem o teu apoio, teu carinho, tua paciência, certamente meu caminho não teria sido tão colorido. Te amo, minha pedrinha rara.

Aos meus cachorrinhos, filhos caninos, Fred e Jon Snore por serem minha companhia nos momentos de escrita, pelas lambidas afetuosas, por me fazerem lembrar (muitas vezes) que a vida não é feita apenas de trabalho e que sair para ver o mundo é preciso. Ainda que o “mundo” fosse a rua ou a praça perto de casa, ele era exatamente aquilo que eu precisava nos momentos em que ansiedade tomava conta de mim.

Aos meus irmãos, Anna Paula, Guilherme e André, por me acolherem e me cercarem de carinho, por aceitarem dividir comigo o amor de nossos pais. Especialmente o André, que compartilha comigo sua mãe, Dalva Palharini.

Aos amigos e familiares, pelo apoio, por vibrarem comigo a cada pequena conquista, por compreenderem minha ausência em momentos importantes da vida de vocês. Acreditem, mesmo longe, cada parte de mim esteve com vocês em pensamento.

À minha IC querida, Carolina Rathke Pereira, por me acompanhar nas longas horas de trabalho em laboratório e, também, por dividir comigo a angústia dos experimentos que não davam certo e tinham que ser repensados, refeitos. Obrigada por ser esta aluna atenta, pelo teu empenho em aprender e fazer as coisas corretamente. Já estou sentindo saudades. Muito sucesso na tua caminhada.

À Mariana Bassaco e Margiani Fortes, profissionais competentes da central analítica, pelo auxílio fundamental nas análises dos meus materiais. Ao secretário do PPGEQ, Marcos Mello, igualmente competente, pela disponibilidade no esclarecimento de dúvidas e por me ajudar a lidar com as burocracias envolvidas ao longo do processo.

À Universidade Federal de Santa Maria e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, agradeço pelo ensino público de qualidade, pela oportunidade de conviver com pessoas de todos os gêneros, cores e condições sociais, entendendo que a educação é um direito de todos e que ainda há muito a ser feito para que isso seja, de fato, uma realidade. Nesta Universidade me tornei uma pessoa melhor.

À CAPES, pelo apoio financeiro, pela oportunidade de contribuir com a aquisição de conhecimento científico tão caro ao nosso país.

RESUMO

SÍNTESE DE COMPÓSITOS MAGNÉTICOS FERRITA/QUITOSANA PARA ADSORÇÃO DE CORANTES E FÁRMACOS

AUTORA: Juliana Machado Nascimento dos Santos
ORIENTADOR: Guilherme Luiz Dotto

A água é um bem natural fundamental à manutenção de qualquer forma de vida existente e como tal deve ser preservada. Desenvolver e aprimorar tecnologias que promovam o tratamento eficiente de efluentes, evitando que moléculas contaminantes cheguem aos corpos hídricos, é contribuir para que essa preservação ocorra. Neste estudo, compósitos adsorventes com propriedades magnéticas, CoFe_2O_4 /quitosana e ZnFe_2O_4 /quitosana, foram produzidos sem qualquer etapa de calcinação e empregados na adsorção do corante azul indigotina (IBD) e do fármaco diclofenaco de potássio (DCF). As análises de FT-IR, DRX, BET, MEV, EDS e VSM, realizadas com o intuito de caracterizar estes compósitos, indicaram que as partículas são formadas por um núcleo de ferrita revestido externamente por uma camada de quitosana. Os resultados do VSM indicaram que um campo magnético simples é suficiente para promover a separação sólido/líquido após o processo de adsorção. O compósito magnético CoFe_2O_4 /quitosana foi um excelente adsorvente para remover o corante IBD. Ao adotar pH inicial 3 e dosagem de adsorvente de $0,75 \text{ g L}^{-1}$, o equilíbrio de adsorção foi atingido em apenas 15 min de operação. A capacidade máxima de adsorção, estimada pelo modelo de Langmuir, foi de $380,8 \text{ mg g}^{-1}$, a 328 K. Do ponto de vista termodinâmico, a adsorção de IBD, utilizando o CoFe_2O_4 /quitosana, foi um processo espontâneo, favorável e endotérmico. A adsorção de DCF em ZnFe_2O_4 /quitosana também foi um processo rápido, favorecido quando adotados $0,2 \text{ g L}^{-1}$ como dosagem de adsorvente e pH inicial 4, atingindo o equilíbrio em 20 min. As isotermas de equilíbrio em forma de S, que indicam uma adsorção cooperativa, foram preditas de forma consistente pelo modelo multicamadas de BET em fase líquida. A adsorção de DCF foi um processo exotérmico, espontâneo e favorável, principalmente a 298 K, onde foram observados maiores valores de capacidade de adsorção (188 mg g^{-1}). O compósito adsorvente ZnFe_2O_4 /quitosana apresentou potencial de reutilização, mantendo a capacidade de adsorção original, durante quatro bateladas. A metodologia de síntese proposta por este trabalho é simples, não requer a utilização de equipamentos rebuscados, tampouco demanda condições operacionais de temperatura alta ou atmosfera controlada para evitar a oxidação dos materiais. Quando aliada às cinéticas rápidas e elevadas capacidades de adsorção verificadas, faz dos compósitos magnéticos adsorventes formados, uma alternativa viável e eficiente para a adsorção de corantes e fármacos em solução.

Palavras-chave: Adsorção. Quitosana magnética. Ferrita espinélica. Azul indigotina. Diclofenaco.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF FERRITE/CHITOSAN MAGNETIC COMPOSITES FOR DYES AND PHARMACEUTICALS ADSORPTION

AUTHORESS: Juliana Machado Nascimento dos Santos
ADVISOR: Guilherme Luiz Dotto

Water is a cornerstone to the flourishing of any existing life form and as such, need to be preserved. Working on development and improvement of technologies which promote an efficient effluent treatment, preventing pollutant molecules to reach water bodies, is to work in favor of this preservation. In this study, adsorbent composites with magnetic properties, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ and $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$, were produced without any calcination step and applied for indigotine blue dye (IBD) and potassium diclofenac (DCF) adsorption. The FT-IR, XRD, BET, SEM, EDS and VSM analysis, carried out for composite characterization purposes, suggested that adsorbent particles were formed by a chitosan external layer and ferrite as core material. VSM results proved that a simple magnetic field is sufficient to promote solid/liquid separation after the adsorption process. $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ magnetic composite was an excellent adsorbent for IBD removal from aqueous solution. Using initial pH of 3.0 and 0.75 g L^{-1} as adsorbent dosage, adsorption equilibrium was attained at 15 min of operation. The maximum adsorption capacity, estimated by the Langmuir model, was 380.8 mg g^{-1} , at 328 K. From thermodynamic viewpoint, IBD adsorption onto $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ was a spontaneous, endothermic and favorable process. The DCF adsorption using $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ was also a rapid process, favored at initial pH 4 and when 0.2 g L^{-1} was used as adsorbent dosage, reaching equilibrium in 20 min. The S-shaped equilibrium isotherms, which indicate a cooperative adsorption, were systematically predicted by BET multilayer liquid-phase model. DCF adsorption was a spontaneous, exothermic and favorable process, mainly at 298 K, where higher values of adsorption capacity (188 mg g^{-1}) were observed. The $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ adsorbent composite exhibited reuse potential, maintaining the original capacity, during four adsorption cycles. The synthesis method proposed by this work is simple, does not require fancy equipment, nor demand high temperature or controlled atmosphere operating conditions to avoid materials oxidation. When combined with fast kinetics and high adsorption capacities verified, it makes the magnetic adsorbent composites formed a viable and efficient alternative for dyes and drugs adsorption.

Keywords: Adsorption. Magnetic chitosan. Spinel ferrite. Indigotine blue. Diclofenac.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 13 |
| 2 | OBJETIVOS | 14 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 16 |
| | Figura 1 - Esquema do processo de tratamento de efluentes adotado na cidade de Zurique (Suíça)..... | 21 |
| | Figura 2 – Representação esquemática da estrutura de uma ferrita espinélica | 22 |
| | Figura 3 – Reticulação da quitosana utilizando glutaraldeído como agente reticulante espinélica | 26 |
| | Figura 4 – Classificação das isotermas de equilíbrio | 31 |
| 4 | RESULTADOS | 35 |
| 4.1 | ARTIGO 1 - SYNTHESIS OF A NOVEL $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CHITOSAN}$ MAGNETIC COMPOSITE FOR FAST ADSORPTION OF INDIGOTINE BLUE DYE..... | 36 |
| | Figure 1 - FT–IR vibrational spectra of CoFe_2O_4 , chitosan and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ magnetic composite | 44 |
| | Figure 2 - XRD patterns of (a) CoFe_2O_4 , (b) chitosan and (c) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ magnetic composite..... | 45 |
| | Figure 3 - Nitrogen adsorption–desorption isotherms of CoFe_2O_4 , chitosan and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ magnetic composite | 46 |
| | Figure 4 - SEM images and EDS spectra of CoFe_2O_4 (a, c, e) and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ magnetic composite (b, d, f)..... | 47 |
| | Figure 5 - Magnetization hysteresis loops traced for CoFe_2O_4 and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ magnetic composite. | 48 |
| | Figure 6 - Pareto charts for the responses (a) %R and (b) q (mg g^{-1})..... | 49 |
| | Figure 7 - Three-dimensional response surfaces for (a) %R and (b) q (mg g^{-1}) as a function of initial pH and adsorbent dosage (298 K, 1 h, 120 rpm, initial dye concentration of 50 mg L^{-1}) | 50 |
| | Figure 8 - Adsorption kinetic curve of IBD on $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ magnetic composite (298 K, 120 rpm, initial dye concentration of 50 mg L^{-1} , initial pH of 3.00 and adsorbent dosage of 0.75 g L^{-1})..... | 52 |
| | Figure 9 - Adsorption isotherms of IBD on $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ magnetic | |

| | | |
|----------|--|-----------|
| | composite at 298, 308, 318 and 328 K (initial dye concentration from 0 to 250 mg L ⁻¹ , initial pH of 3.00 and adsorbent dosage of 0.75 g L ⁻¹)..... | 53 |
| 4.1 | ARTIGO 2 - ALTERNATIVE SYNTHESIS FOR ZnFe ₂ O ₄ /CHITOSAN MAGNETIC PARTICLES TO REMOVE DICLOFENAC FROM WATER BY ADSORPTION..... | 62 |
| | Figure 1 - Magnetization hysteresis loops traced for ZnFe ₂ O ₄ and ZnFe ₂ O ₄ /chitosan magnetic particles (spread in solution and under external magnetic field in highlighted box). | 69 |
| | Figure 2 - SEM images and EDS spectra of ZnFe ₂ O ₄ (a, b, c) and ZnFe ₂ O ₄ /chitosan magnetic particles (d, e, f). | 70 |
| | Figure 3 – Nitrogen adsorption–desorption isotherms of ZnFe ₂ O ₄ , chitosan and ZnFe ₂ O ₄ /chitosan magnetic particles..... | 71 |
| | Figure 4 - XRD patterns of (a) ZnFe ₂ O ₄ , (b) chitosan and (c) ZnFe ₂ O ₄ /chitosan magnetic particles..... | 72 |
| | Figure 5 - FT–IR vibrational spectra of ZnFe ₂ O ₄ , chitosan and ZnFe ₂ O ₄ /chitosan magnetic particles..... | 73 |
| | Figure 6 - Effect of (a) initial pH and (b) adsorbent dosage on DCF adsorption onto ZnFe ₂ O ₄ /chitosan magnetic particles. | 74 |
| | Figure 7 - Adsorption kinetic curve of DCF on ZnFe ₂ O ₄ /chitosan magnetic Particles (298 K, 120 rpm, initial DCF concentration of 50 mg L ⁻¹ , initial pH 4.00 and 0.2 g L ⁻¹ adsorbent dosage). | 75 |
| | Figure 8 - Adsorption isotherms of DCF on ZnFe ₂ O ₄ /chitosan magnetic particles at 298, 308, 318 and 328 K (initial DCF concentration from 0 to 50 mg L ⁻¹ , initial pH 4.00 and 0.2 g L ⁻¹ adsorbent dosage)..... | 77 |
| 5 | DISCUSSÃO DOS RESULTADOS..... | 86 |
| 6 | CONCLUSÕES | 88 |
| | REFERÊNCIAS | 89 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 13 |
| 2 | OBJETIVOS | 14 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 16 |
| 4 | RESULTADOS | 35 |
| 4.1 | ARTIGO 1 - SYNTHESIS OF A NOVEL $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CHITOSAN}$ MAGNETIC COMPOSITE FOR FAST ADSORPTION OF INDIGOTINE BLUE DYE..... | 36 |
| | Table 1 - Central composite design (CCD) matrix with the independent variables (coded and real values) and the corresponding experimental and predicted responses | 41 |
| | Table 2 - Kinetic, isotherm and thermodynamic equations | 42 |
| | Table 3 - BET and BJH summary report for CoFe_2O_4 , chitosan and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ magnetic composite | 46 |
| | Table 4 - Kinetic parameters for IBD adsorption on $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ magnetic composite..... | 52 |
| | Table 5 - Equilibrium parameters for IBD adsorption on $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ magnetic composite..... | 54 |
| | Table 6 - Thermodynamic parameters for IBD adsorption on $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ magnetic composite | 55 |
| 4.1 | ARTIGO 2 - ALTERNATIVE SYNTHESIS FOR $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{CHITOSAN}$ MAGNETIC PARTICLES TO REMOVE DICLOFENAC FROM WATER BY ADSORPTION..... | 62 |
| | Table 1 - BET and BJH summary report for ZnFe_2O_4 , chitosan and $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ particles | 71 |
| | Table 2 – Kinetic parameters for DCF adsorption on $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ magnetic particles..... | 76 |
| | Table 3 – Equilibrium parameters for DCF adsorption on $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ magnetic particles..... | 77 |
| | Table 4 – Thermodynamic parameters for DCF adsorption on $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ magnetic particles..... | 79 |
| 5 | DISCUSSÃO DOS RESULTADOS..... | 86 |

| | | |
|----------|--------------------------|-----------|
| 6 | CONCLUSÕES | 88 |
| | REFERÊNCIAS | 89 |

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 13 |
| 2 | OBJETIVOS | 15 |
| 2.1 | OBJETIVO GERAL..... | 15 |
| 2.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 15 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 16 |
| 3.1 | EFLUENTES CONTENDO CORANTES E FÁRMACOS | 16 |
| 3.2 | ADSORÇÃO COMO ALTERNATIVA PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES | 18 |
| 3.3 | ADSORVENTES MAGNÉTICOS | 20 |
| 3.3.1 | Ferritas: síntese, principais características e usos no tratamento de efluentes | 22 |
| 3.3.2 | Propriedades, obtenção, aplicabilidade e modificações da quitosana | 24 |
| 3.3.3 | Estudos de adsorventes magnéticos com quitosana aplicados na remoção de corantes e fármacos | 26 |
| 3.4 | CINÉTICA DE ADSORÇÃO..... | 29 |
| 3.5 | ISOTERMAS DE ADSORÇÃO..... | 30 |
| 3.6 | TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO | 33 |
| 4 | RESULTADOS | 35 |
| 4.1 | ARTIGO1 - SYNTHESIS OF A NOVEL COFe ₂ O ₄ /CHITOSAN MAGNETIC COMPOSITE FOR FAST ADSORPTION OF INDIGOTINE BLUE DYE..... | 36 |
| 4.1 | ARTIGO2 - ALTERNATIVE SYNTHESIS FOR ZnFe ₂ O ₄ /CHITOSAN MAGNETIC PARTICLES TO REMOVE DICLOFENAC FROM WATER BY ADSORPTION..... | 62 |
| 5 | DISCUSSÃO DOS RESULTADOS..... | 86 |
| 6 | CONCLUSÕES | 88 |
| | REFERÊNCIAS | 89 |

1 INTRODUÇÃO

A demanda por água potável, decorrente da intensificação do crescimento populacional e das atividades industriais, segue aumentando enquanto os reservatórios naturais permanecem constantes. Não é possível criar água, mas é possível e imprescindível preservá-la. As indústrias são consideradas os principais agentes poluidores do meio ambiente aquático, sobretudo aquelas que utilizam ou sintetizam moléculas não biodegradáveis em seus processos e que não tratam adequadamente seus efluentes antes de os despejarem nos corpos receptores. Os corantes e os fármacos são exemplos de produtos formados por moléculas recalcitrantes, que não são removidas ou mesmo degradadas pelos métodos convencionais adotados nas estações de tratamento (SHALLA et al., 2018; HESSEL et al., 2017).

A cor desempenha um papel importante na aceitabilidade e aparência de muitos produtos comercializados e para atender este mercado, estima-se que a produção mundial de corantes ultrapasse as 700 mil toneladas anuais. Os processos de tingimento são conhecidos por apresentarem etapas com baixa fixação de cor, fazendo com que uma quantidade em excesso de corantes seja utilizada, aumentando ainda mais o montante de material colorido descartado. Os fármacos, por sua vez, são utilizados no tratamento de diversas doenças, embora a maior parte de sua produção seja destinada ao tratamento de enfermidades que acometem pessoas e animais, especialmente aqueles criados para o consumo humano. Corantes e fármacos são constituídos por moléculas não biodegradáveis que, ao chegarem aos corpos hídricos, desencadeiam uma série de problemas ambientais. Além de reduzir a penetração de luz através da água, prejudicando a fotossíntese das plantas aquáticas, favorecem a proliferação de microrganismos nocivos à saúde humana e do meio ambiente em geral (GUILLOSSOU et al., 2019; CLIMENT et al., 2014; KATHERESAN et al., 2018).

Os tratamentos convencionais são projetados para remover partículas e sólidos suspensos, não sendo capazes de tratar efluentes contaminados por micro poluentes, como os corantes e os fármacos. Por isso, tecnologias como neutralização, remoção de sólidos em suspensão por separação física ou química, tratamentos biológicos e tratamentos físico-químicos via adsorção, troca iônica, oxidação química e membranas de separação foram desenvolvidas e já são empregadas como tratamento terciário em alguns processos. A adsorção, no entanto, demonstra ser a alternativa com maior flexibilidade e simplicidade de operação. Por utilizar sólidos particulados como adsorventes, os processos adsorptivos precisam incluir uma etapa de separação sólido-líquido após a adsorção, industrialmente

realizada pelas operações unitárias de centrifugação e filtração. É neste contexto que os adsorventes magnéticos ganham destaque, visto que podem ser separados da fase líquida pela simples aplicação de um campo magnético, e assim, possibilitando a redução de custos operacionais e o aumento da vida útil dos adsorventes (PERRY et al., 1997; LI et al. 2019; GEANKOPLIS, 1998; LIU et al., 2011).

Os óxidos de ferro são, em geral, materiais com propriedades magnéticas e grande área superficial específica. Todavia, características como elevada cristalinidade e forte tendência à oxidação e à aglomeração, dificultam seu uso como adsorvente “puro”. Por isso, a formação de compósitos que mantenham a essência magnética e, ao mesmo tempo, sejam estáveis e potencialmente adsorventes, aumenta sua aplicabilidade. As ferritas espinélicas (MFe_2O_4 , onde M é um cátion metálico) são óxidos metálicos, com estrutura normal, inversa ou mista, mais comumente obtidos via rota química. Apesar de manter a tendência à aglomeração, não se oxida facilmente como as magnetitas (Fe_3O_4), amplamente utilizadas como material magnético em compósitos. No caso da ferrita, a adição de uma camada externa de quitosana, além de amenizar a aglomeração, aumenta o potencial adsorvente do compósito, já que a mesma é conhecida por possuir grupamentos amina que interagem facilmente com o adsorbato. Para a quitosana, a associação com a ferrita também é benéfica, à medida que a modificação por reticulação torna sua estrutura mais resistente às altas temperaturas e em meios ácidos (REDDY & YUN, 2016; ALONSO et al., 2018; MUZZARELLI et al., 2012; PAKDEL e PEIGHAMBARDoust, 2018).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Propor uma metodologia para a síntese de compósitos adsorventes com propriedades magnéticas, utilizando quitosana e ferritas espinélicas, que possam ser separados da solução ao aplicar um campo magnético externo. Além da síntese, avaliar o desempenho dos mesmos quando aplicados na remoção de moléculas orgânicas de um corante aniônico e de um fármaco, presentes em efluentes sintéticos, através de adsorção.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar as ferritas espinélicas de zinco e cobalto via co-precipitação;
- Formar os compósitos de quitosana/ferrita de cobalto e quitosana/ferrita de zinco através da reticulação das cadeias poliméricas da quitosana;
- Caracterizar os compósitos magnéticos e cada um de seus materiais formadores isoladamente (quitosana e ferritas);
- Estudar a adsorção do corante azul indigotina no compósito quitosana/ferrita de cobalto;
- Estudar a adsorção do diclofenaco de potássio no compósito quitosana/ferrita de zinco.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 EFLUENTES CONTENDO CORANTES E FÁRMACOS

A água é um bem natural essencial à manutenção de qualquer forma de vida existente e a gestão ineficiente dos recursos hídricos tem contribuído para uma redução irreversível da quantidade de água doce disponível, cuja demanda cresce à medida que o crescimento demográfico e as atividades industriais se intensificam. Muitos países, em geral os desenvolvidos, têm se empenhado em melhorar ou reverter esta situação, reforçando a fiscalização dentro das empresas e revendo os limites especificados para os diversos contaminantes presentes nos efluentes (HESSEL et al., 2017).

Entre os efluentes que devem passar por tratamento antes de retornar ao meio ambiente, as águas residuais coloridas podem ser mais difíceis de tratar. Na maioria dos casos, além de corantes, podem apresentar elevada alcalinidade, demandas químicas e biológicas de oxigênio e, ainda, sólidos totais dissolvidos. Os corantes de origem sintética, como o azul indigotina, possuem estruturas aromáticas complexas que conferem estabilidade química e dificultam sua biodegradação. Podem ser classificados tendo como base seus cromóforos (azo, antraquinona, nitro, xanteno, índigo, etc.) ou sua estrutura molecular (aniônicos, catiônicos e não iônicos) (KAUSHIK e MALIK, 2009; BABAN et al., 2010; SRINIVASAN e VIRARAGHAVAN, 2010; RAUF e ASHRAF, 2012).

Estima-se que cerca de 700 mil toneladas de corantes sejam produzidas anualmente com intuito de conferir cor aos produtos têxteis, alimentícios, farmacêuticos, etc. Contudo, a baixa fixação ao longo dos processos de tingimento faz com que boa parte deles seja descartada. Há relatos de que, nas indústrias têxteis, 2% dos corantes produzidos são descartados diretamente no efluente e mais 10% deles são perdidos ao longo do tingimento. No caso destas moléculas não serem removidas, ao atingirem os corpos hídricos, podem afetar significativamente a atividade fotossintética de plantas aquáticas já que reduzem a penetração de luz através da água. Além disso, a natureza orgânica destas moléculas pode estimular o crescimento de micro-organismos letais, inclusive, à vida humana (KATHERESAN et al., 2018; SHALLA et al., 2018; DOBLE e KUMAR, 2005).

Os efluentes contaminados por fármacos não são menos danosos quando despejados no meio ambiente sem o devido tratamento. As indústrias farmacêuticas, os hospitais e o descarte inadequado de resíduos animais e de medicamentos expirados, são as principais fontes da contaminação por fármacos de águas marinhas, subterrâneas e superficiais, em vários países desenvolvidos ao redor do mundo. O potencial para bioacumulação em organismos aquáticos e terrestres faz dos produtos farmacêuticos uma ameaça iminente à fauna, à flora, e também, à segurança sanitária humana, uma vez que as pessoas são expostas através da cadeia alimentar ou da ingestão de água contaminada (TIWARI et al., 2017; COURTIER et al., 2019; DOBLE e KUMAR, 2005).

Antibióticos, quimioterápicos, hormônios, analgésicos, antipiréticos, antidepressivos e anti-inflamatórios são os tipos de fármacos mais comumente encontrados no meio ambiente, após descarte. O diclofenaco é um anti-inflamatório não esteroide, desenvolvido originalmente para o tratamento de osteoartrite. Seu elevado consumo, estimado em 940 toneladas anuais, e sua eco toxicidade, mesmo em pequenas concentrações, têm chamado a atenção de pesquisadores. Assim como as moléculas de corantes, os fármacos são extremamente estáveis e resistentes à biodegradação, demandando a implementação de tratamentos adicionais àqueles convencionalmente adotados no tratamento de efluentes (CLIMENT et al., 2014; FENG et al., 2018).

As estações de tratamento de efluentes (ETE) são concebidas para remover partículas e nutrientes em suspensão, não micro poluentes orgânicos, cujas concentrações variam entre ng L^{-1} e mg L^{-1} . É por este motivo que outras tecnologias de tratamento precisam ser consideradas e algumas já têm sido utilizadas no tratamento industrial de águas residuais. Entre elas, é possível citar os pré-tratamentos via neutralização, remoção de sólidos em suspensão por separação física ou química, tratamentos biológicos com micro-organismos e tratamentos físico-químicos via adsorção, troca iônica, oxidação química e membranas de separação (GUILLOSSOU et al., 2019; PERRY et al., 1997).

Mesmo que eficientes, cada uma destas tecnologias pode apresentar vulnerabilidades. Nas metodologias de filtração, que incluem ultrafiltração, nano filtração e osmose reversa, além do alto custo energético para manter elevadas pressões, os poros das membranas podem sofrer obstrução e reduzir sua vida útil. Os tratamentos eletroquímicos não empregam produtos químicos, todavia, os custos com eletricidade são elevados. Apesar da elevada eficiência de degradação, os processos oxidativos utilizam fortes agentes oxidantes e podem

gerar subprodutos indesejáveis. Tratamentos biológicos são pouco flexíveis e ocupam grandes áreas, tornando difícil a remoção de contaminantes de forma contínua (LI et al., 2019).

Quando comparada às metodologias mencionadas, a adsorção se destaca devido à sua viabilidade técnica, flexibilidade e simplicidade de operação, pequena demanda energética e elevada eficiência de separação (LI et al., 2018; DU et al., 2018).

3.2 ADSORÇÃO COMO ALTERNATIVA PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES

A adsorção é um processo de transferência de massa que envolve o acúmulo de substâncias na interface de duas fases, uma fluida e outra sólida. A substância adsorvida é o adsorbato e o material sólido é denominado adsorvente. O fenômeno da adsorção - o acúmulo de concentração em uma superfície - é essencialmente uma atração entre as moléculas de adsorbato e uma superfície adsorvente, em geral, um sólido poroso (THOMAS e CRITTENDEN, 1998).

As interações adsorbato-adsorvente, que promovem a transferência de massa, podem ser de natureza química ou física. A fisissorção é mais comum de ocorrer e compreende forças intermoleculares relativamente fracas, como atração eletrostática, ligações de hidrogênio, forças de Van Der Waals e interações dipolo-dipolo. Normalmente ocorre de forma rápida, é reversível, não específica, permite a adsorção em multicamadas e envolve baixa energia de adsorção (ΔH^0 variando entre 5 e 40 kJ mol⁻¹) (RUTHVEN, 1984).

Na quimissorção, como a própria nomenclatura indica, há a formação de ligações químicas entre o adsorbato e o adsorvente, do tipo iônica ou covalente. Este tipo de interação compreende maior quantidade de energia (ΔH^0 variando entre 40 e 800 kJ mol⁻¹), é irreversível, implica numa maior especificidade do adsorvente e, por isso permite apenas a formação de uma monocamada. Contudo, enquanto a adsorção via interação química é viável em uma ampla faixa térmica, a fisissorção é bastante sensível às temperaturas elevadas (RUTHVEN, 1984).

O projeto de um sistema adsorativo pode utilizar sistemas descontínuos ou contínuos de adsorção. Se adotado o sistema batelada, como no caso deste estudo, a capacidade de

adsorção do adsorvente é calculada a partir de um balanço de massa global, representado na Equação 1 (GEANKOPLIS, 1998).

$$C_0 V_0 + q_0 m = C_e V_f + q_e m \quad (1)$$

Onde C_0 e C_e são as concentrações de soluto no instante inicial ($t=0$) e no equilíbrio, respectivamente. A variável q_0 (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção quando $t=0$ e q_e (mg g^{-1}) é a capacidade no equilíbrio. A variável m é a massa de adsorvente (g), V_0 e V_f (L) são os volumes de solução/efluente quando $t=0$ e ao fim do processo, respectivamente. Considerando que no início da operação não há nada adsorvido ($q_0=0$) e que a alíquota de solução, retirada do montante para análise, é negligenciável ($V_0=V_f=V$), ao isolar a capacidade no equilíbrio, a equação do balanço de massa é reduzida à Equação 2.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad (2)$$

Nas estações de tratamento de águas residuais, a adsorção pode ser classificada como um tratamento terciário ou avançado. No tratamento primário, compostos hidrofóbicos são removidos por sedimentação. Na etapa de tratamento biológico, compostos hidrofóbicos ou carregados positivamente podem ser retidos por lodos; os compostos biodegradáveis podem ser degradados por reações metabólicas ou co-metabólicas. Contudo, moléculas hidrofílicas e não biodegradáveis são apenas parcialmente eliminadas. É nesta etapa que a adsorção encontra sua utilidade, removendo compostos cujas moléculas são recalcitrantes (ALEXANDER et al., 2012; FALÅS et al., 2016).

Em uma estação de tratamento de efluentes francesa, Guilloso et al. (2019) avaliaram a influência de cada uma das etapas de tratamento na remoção de pesticidas e fármacos. Em relação aos fármacos, foi relatado que as etapas primárias (floculação, flotação e sedimentação) não foram capazes de removê-los, tampouco o tratamento biológico, que apresentou remoção de diclofenaco inferior a 30%. Após a etapa de adsorção, utilizando carvão ativado, foram constatadas remoções de até 80%. O trabalho destes autores

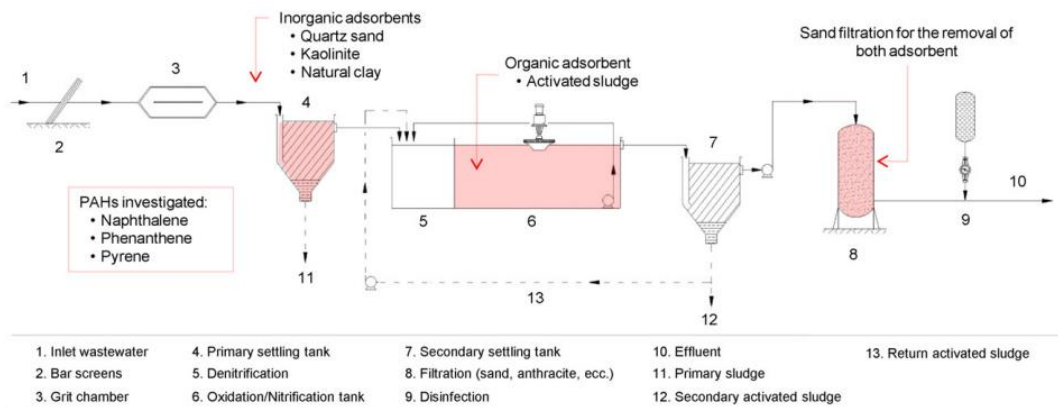
comprovou, na prática, a importância da adsorção no tratamento de efluentes que contém micro poluentes orgânicos.

3.3 ADSORVENTES MAGNÉTICOS

Independentemente do sistema de adsorção adotado num processo de tratamento de efluentes (contínuo ou descontínuo), as fases fluida e sólida envolvidas precisam ser separadas entre si e isto pode envolver a adição de, pelo menos, mais uma operação unitária. Em geral, por se tratarem de sólidos particulados, os adsorventes são separados dos efluentes através das operações de centrifugação e/ou filtração (BACHEER, 2018).

Na Figura 1, é possível observar que após remover as moléculas de naftaleno, fenantreno e pireno por adsorção, numa planta de tratamento em Zurique (Suíça), o efluente é separado dos adsorventes orgânicos e inorgânicos ao passar por uma coluna filtrante de areia (número 8). Esta etapa, que também acarreta custos ao tratamento, poderia ser suprimida caso os adsorventes utilizados possuíssem propriedades magnéticas e pudessem ser separados do efluente, de forma rápida e eficiente, pela simples aplicação de um campo magnético externo (GISI et al., 2016; LIU et al., 2011).

Figura 1 – Esquema do processo de tratamento de efluentes adotado na cidade de Zurique (Suíça)



Fonte: (LIU et al., 2011)

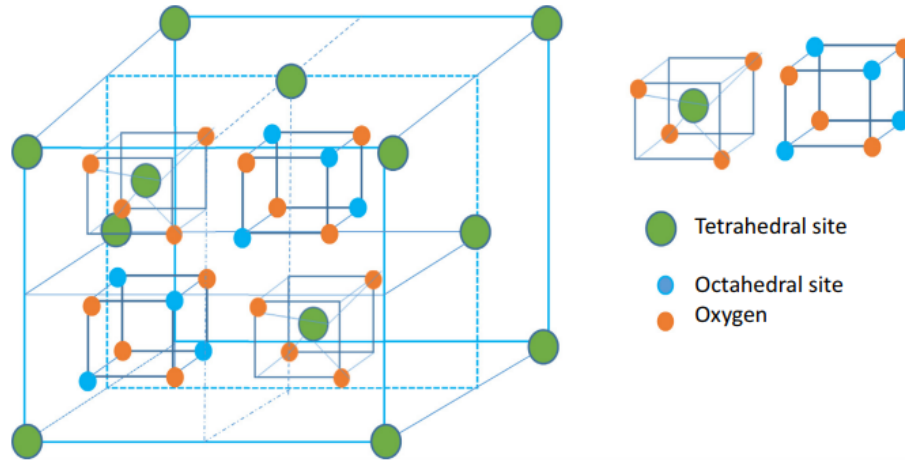
As características desejáveis num adsorvente magnético são as mesmas que garantem a aplicabilidade de qualquer material adsorvente, excetuando-se, obviamente, as propriedades magnéticas. A elevada área superficial específica garante uma maior superfície de contato entre as fases, facilitando o acesso do adsorbato aos sítios ativos disponíveis à adsorção. Outros aspectos como diâmetro e volume de poro adequados, estabilidade mecânica e química, elevada seletividade, boa relação custo/efetividade, regeneração acessível e viabilidade ambiental, não são menos importantes (VAKILI et al., 2014).

No presente estudo, todas estas características foram levadas em consideração ao sintetizar os compósitos de quitosana e ferrita para remover azul indigotina e diclofenaco presentes em solução. As seções a seguir fornecem mais detalhes.

3.3.1 Ferritas Espinélicas: síntese, principais características e usos no tratamento de efluentes

As ferritas são óxidos metálicos que apresentam propriedades magnéticas e que, de acordo com sua estrutura cristalina, podem ser classificadas como espinélicas, granadas, hexa e ortoferritas. AB_2O_4 é a fórmula geral das ferritas espinélicas que ao cristalizar assumem uma estrutura cúbica de face centrada, onde A e B são cátions metálicos posicionados em dois sítios cristalográficos diferentes, tetraédrico (sítio A) e octaédrico (sítio B). Os cátions de ambas as posições são tetraédrica e octaedricamente coordenados aos átomos de oxigênio, como pode ser visto na Figura 2 (KEFENI et al., 2017a; VALENZUELA, 2012).

Figura 2 – Representação esquemática da estrutura de uma ferrita espinélica



Fonte: (KEFENI et al., 2017b)

Quando considerada a fórmula MFe_2O_4 , dependendo do sítio em que estão posicionados os cátions, três tipos de estrutura podem ser formados; normal, inversa ou mista. Numa estrutura espinélica normal, os cátions bivalentes ($M(II)$) ocupam os sítios tetraédricos e os cátions trivalentes ($Fe(III)$), os sítios octaédricos. Numa estrutura inversa, $Fe(III)$ se encontra igualmente distribuído nos dois tipos de sítios, enquanto $M(II)$ ocupa somente sítios octaédricos. Na estrutura mista, ambos os íons ocupam aleatoriamente os sítios tetraédricos e octaédricos. As ferritas de cobalto ($CoFe_2O_4$) e de zinco ($ZnFe_2O_4$) são exemplos de ferritas do tipo inversa e normal, respectivamente (SZOTEK et al., 2006).

As características e propriedades das ferritas sofrem influência direta da rota de síntese adotada, que pode ser física ou química. Os métodos físicos incluem a fresagem mecânica e a ablação por laser pulsado, enquanto os métodos químicos envolvem síntese hidrotérmica, coprecipitação, sol-gel, decomposição térmica, eletrodeposição, sono química, etc. A coprecipitação, no entanto, apresenta como principal vantagem a possibilidade de produzir partículas de óxido de ferro em grandes quantidades, sendo mais vantajosa para a indústria (CHEN et al., 2015; ALONSO et al., 2018).

A co-precipitação, também conhecida como método de Massart, é uma das técnicas mais antigas utilizadas na síntese química de nano partículas magnéticas e, a nível microscópico, ocorre em duas etapas: a formação dos núcleos cristalinos, etapa conhecida como nucleação, e depois o crescimento dos grãos formados. Tem como base a “co-precipitação” dos materiais precursores em uma solução mediante a adição de uma base, sob atmosfera inerte, à temperatura ambiente ou alta, obtendo-se partículas magnéticas com uma ampla distribuição de tamanho. Os materiais precursores são, normalmente, nitratos e cloretos (ALONSO et al., 2018).

As atividades magnética, ótica, biológica e catalítica são propriedades funcionais das ferritas espinélicas que têm atraído a atenção de muitos pesquisadores. Até pouco tempo atrás, o foco dos estudos científicos eram a síntese e a caracterização destes materiais. Atualmente, tem crescido o número de trabalhos que abordam sua aplicação. Quando a temática envolve tratamento de efluentes por adsorção, a situação não é diferente, tendo em vista que suas propriedades fazem das ferritas e suas associações, uma alternativa viável aos adsorventes convencionais (REDDY & YUN, 2016).

A maior parte dos estudos que desenvolvem materiais adsorventes magnéticos, utilizam formas mais comuns de óxido de ferro para conferir propriedades magnéticas aos adsorventes, como a hematita (α -Fe₂O₃), a maghemita (γ -Fe₂O₃), a magnetita (Fe₃O₄) e o ferro zero (nZVI). Contudo, quando comparadas aos óxidos de ferro anteriormente citados, as ferritas são mais estáveis, apresentando elevada permeabilidade magnética, maior resistência mecânica e química à oxidação e maior área de superfície (NGOMSIK et al., 2005; SONG & ZHANG, 2006).

No tratamento de efluentes, cujo objetivo é remover moléculas recalcitrantes, as ferritas podem exercer o papel de adsorventes ou catalisadores. No caso da adsorção, é mais comum que as ferritas sejam utilizadas na forma de compósitos, associadas a outros materiais, poliméricos, carbonáceos ou mesmo minerais. A formação de compósitos, além de reduzir a tendência das partículas de ferritas se aglomerarem, representam a síntese de adsorventes mais eficientes, à medida que os compósitos possuem um maior número de grupos funcionais disponíveis para interagir com os contaminantes (REDDY & YUN, 2016).

3.3.2 Propriedades, obtenção, aplicabilidade e modificações da quitosana

A quitosana ((1-4)-2-amina-2-deoxi- β -D-glucano) é um amino polissacarídeo natural derivado da quitina ((1-4)-2-acetamida-2-deoxi- β -D-glucano). A conversão da quitina em quitosana é mais comumente realizada via desacetilação alcalina, mas também pode ocorrer através de rota enzimática. Na desacetilação alcalina, o grupamento acetil da quitina (C_2H_3O) é removido por hidrólise, levando à formação do grupamento amina (NH_2). O copolímero resultante, formado por N-acetil-glucosaminas e glucosaminas, pode ser denominado quitosana quando as glucosaminas representam, ao menos, 50% de suas unidades formadoras (SIVASHANKARI e PRABAHARAN, 2017; ROMAN et al., 2019).

São os grupamentos funcionais amina e hidroxila, presentes na cadeia polimérica, que tornam a quitosana uma alternativa aos adsorventes convencionais, já que é através deles que ocorrem as interações adsorvente-adsorbato. Os grupamentos amino, no entanto, são mais reativos e conferem à quitosana características como cationicidade e elevada capacidade de adsorção, principalmente para moléculas que, ao se dissociarem, ficam carregadas negativamente (MUZZARELLI et al., 2012).

Do ponto de vista industrial, a quitosana é obtida, majoritariamente, a partir das cascas de camarão e caranguejo, ricas em quitina. Antes de passarem pelo processo de desacetilação alcalina, as cascas são submetidas a tratamento ácido para eliminação de carbonatos de cálcio, seguido de tratamento básico para retirada das proteínas remanescentes. Dependendo da aplicação e da pureza requerida, as cascas ainda passam pelas etapas de descoloração e desodorização (KNIDRI et al., 2018).

Por se tratar de um material natural, biodegradável, não tóxico e com relativo baixo custo, devido à sua elevada biodisponibilidade, a quitosana apresenta uma ampla gama de aplicações, que passa pela liberação de fármacos, engenharia de tecidos e tratamento de água, removendo metais pesados, corantes e fármacos. Como adsorvente, a quitosana já foi empregada na forma de partículas, filmes e nano fibras (SHARIATINIA e JALALI, 2018, DOTTO et al., 2017).

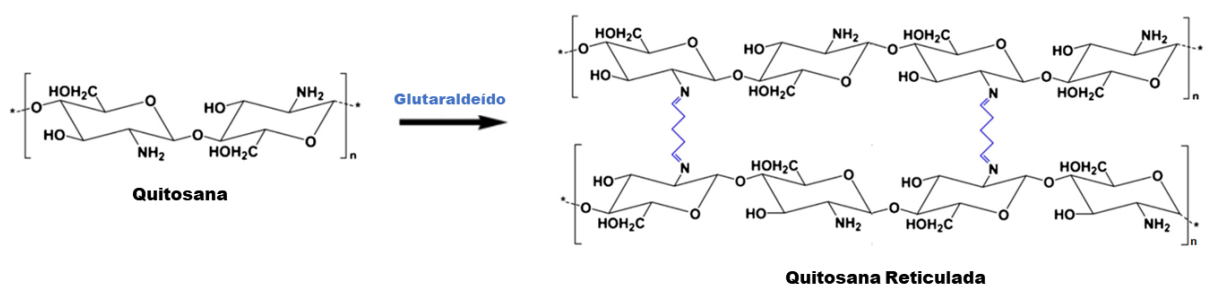
Contudo, há estudos que evidenciaram características como baixa porosidade e fragilidade mecânica da quitosana quando exposta a meios ácidos e a altas temperaturas.

Metodologias de modificação química ou física da quitosana, como reticulação, impregnação superficial e enxerto, podem ajudar a superar estas limitações, aumentando sua aplicabilidade nos processos adsorptivos que, em geral, são empregados no tratamento de soluções com baixos valores de pH (PAKDEL e PEIGHAMBARDOUST, 2018).

A reticulação das cadeias poliméricas da quitosana é realizada através da reação do polímero com um agente químico reticulante. Na literatura, glutaraldeído, epícloridrina, etileno glicol e tripolifosfato são os agentes reticulantes mais comumente utilizados. Suas moléculas constituintes têm, pelo menos, dois grupos funcionais reativos que permitem a formação de pontes através da introdução de ligações covalentes entre cadeias poliméricas e os grupos amino (CRINI e BADOT, 2008).

A Figura 3 apresenta a quitosana antes e depois da reticulação, utilizando glutaraldeído, como no caso do presente estudo. É possível observar que a modificação da quitosana, através de reticulação, não altera quimicamente a cadeia polimérica, apenas cria novas ligações intercadeias, possibilitando a formação de uma rede tridimensional que promove uma maior resistência mecânica e ainda possibilita a formação de compósitos quando as partículas ficam retidas entre as cadeias poliméricas (MOURYA e INAMDAR, 2008).

Figura 3 – Reticulação da quitosana utilizando glutaraldeído como agente reticulante



Fonte: (Autora)

3.3.3 Estudos de adsorventes magnéticos com quitosana aplicados na remoção de corantes e fármacos

Na literatura, existem muitos artigos científicos que têm como foco a síntese de adsorventes magnéticos com quitosana. Sobretudo, o protagonismo dos mesmos quando utilizados no tratamento de efluentes contaminados por metais pesados, corantes e fármacos. Diante da impossibilidade de relatar todos os trabalhos que adotam esta temática, o presente item apresentará apenas alguns dos estudos desenvolvidos, de modo que se tenha uma ideia de como estes adsorventes são sintetizados e a eficiência dos mesmos quando empregados na remoção de corantes e fármacos.

Zheng et al. (2019) sintetizaram micropartículas de quitosana magnética modificada para remover corantes alimentícios. Após a síntese das micropartículas magnéticas via reticulação, o polímero poli cloreto de [2-(metacriloxi) etil] trimetilamônio foi enxertado na superfície através da polimerização via radical livre. Segundo os autores, as elevadas capacidades de adsorção obtidas para os corantes *Food Yellow* (833,33 mg g⁻¹) e *Acid Yellow 23* (666,67 mg g⁻¹), numa ampla faixa de pH (2-10), se devem à abundância dos grupos de amônio quaternário enxertados, visto que sem modificação as micropartículas são mais suscetíveis às alterações de pH. Mesmo que a modificação da quitosana tenha acarretado a redução da saturação de magnetização, as micropartículas de quitosana e Fe₃O₄ ainda mantiveram sua capacidade de serem separadas magneticamente da solução.

Ma et al. (2018) prepararam um coloide ultrafino de quitosana e Fe₃O₄, denominado pelos autores com adsorvente magnético “fluido”, utilizando a metodologia de coprecipitação. Quando aplicado na remoção do corante aniônico *Congo Red*, o equilíbrio da adsorção foi atingido em 5 minutos de operação e pode ser descrito por Langmuir, atingindo uma capacidade máxima estimada de adsorção de 1724,1 mg g⁻¹. Além do alto desempenho de adsorção, resistiu não apenas a uma ampla faixa de pH alcalino (7-11), mas também a mais de 5 ciclos consecutivos de adsorção-dessorção, mantendo a capacidade de remoção acima de 90%. Após os experimentos de adsorção o fluido magnético de quitosana, com propriedades adsorventes, pode ser separado da solução de forma bastante rápida (30 segundos) e eficiente.

Mahdavinia e Mosallanezhad (2016), diferentemente da maior parte dos trabalhos científicos encontrados, desenvolveram um adsorvente magnético com quitosana para

adsorver um corante catiônico, o *Methylene Blue*. Para isso, inicialmente, os autores sintetizaram partículas magnéticas com o polímero k-carragenina e Fe_3O_4 , por coprecipitação, para depois adicionar a quitosana por reticulação. A k-carragenina é um polímero natural que possui sulfato aniônico em sua estrutura ($-\text{SO}_3^-$) com elevada afinidade por moléculas catiônicas. As investigações acerca do grau de intumescimento das partículas em solução demonstraram que a absorção de água diminuiu com o aumento da quantidade de magnetita e quitosana. Independentemente do grau de magnetização e da quantidade de quitosana adicionada, a adsorção de *Methylene Blue* foi favorecida em pH mais básico, seguindo o modelo de equilíbrio de Langmuir. Os autores utilizaram o modelo de Dubinin–Radushkevich para evidenciar que o tipo interação entre o corante e os bionanocompósitos, foram do tipo física.

Nos estudos de Zeraatkar et al. (2018) um nano compósito de ferrita de níquel, modificado por quitosana funcionalizada, foi desenvolvido para remover *Methyl Orange* e *Congo Red* de soluções aquosas. As nanopartículas de CuO , CuFe_2O_4 e NiFe_2O_4 já preparadas foram completamente dispersas na quitosana dissolvida, utilizando ultrassom. Em seguida, glutaraldeído foi adicionado para promover a funcionalização por inserção. Na adsorção dos corantes, os efeitos de pH, concentração inicial de corante, dose de adsorvente e tempo de contato foram avaliados através de planejamento experimental. Os autores relataram capacidades máximas de adsorção de 551,2 e 274,7 mg g^{-1} quando pH foi de 8,3; a concentração inicial de corante de 1000 ppm, a dosagem de adsorvente igual a 3 mg L^{-1} e tempo de contato de 30 e 45 min, para *Methyl Orange* e *Congo Red*, respectivamente. A saturação de magnetização dos nano compósitos ficou em torno de 25 emu g^{-1} .

Zhang et al. (2016) utilizaram copolimerização de enxerto para formar três diferentes partículas magnéticas na forma de escova. O núcleo é constituído pelas partículas de quitosana magnética, enquanto as ramificações poliméricas formam a camada externa semelhante à uma escova, também aumentando a área superficial e o número de grupos funcionais disponíveis para interagir com as moléculas de diclofenaco e cloridrato de tetraciclina. Mesmo apresentando menor área superficial específica, as partículas cujas ramificações foram formadas pelo monômero cloreto de 2-metil-acrilóil-oxi-etil-trimetil amônio, tiveram sua superfície carregada positivamente ao longo de toda faixa estudada, indicando um grande potencial para a adsorção contaminantes aniônicos. As maiores

capacidades de remoção estimadas foram obtidas em pH 6 e 10, para as moléculas de diclofenaco e cloridrato de tetraciclina, respectivamente.

Soares et al. (2019) sintetizaram nano adsorventes magnéticos híbridos, com núcleo de magnetita encapsulado por uma rede siliciosa, altamente enriquecida em quitosana quaternária. O encapsulamento das partículas de Fe_3O_4 ocorreu por hidrólise alcalina. A formação da quitosana quaternária foi obtida, basicamente, pela introdução de um sal de amônio quaternário em sua amina primária. Os testes de carga superficial evidenciaram a natureza catiônica nano partículas magnéticas, em uma ampla faixa de pH (2-7), facilitando a interação com moléculas aniônicas. Os dados de equilíbrio da adsorção de diclofenaco foram bem representados pelos modelos de Langmuir e Toth, tendo atingido uma capacidade máxima de adsorção de 240, mg g^{-1} , em pH 6, que é consideravelmente maior do que outros adsorventes, com exceção de alguns materiais não-magnéticos. A elevada capacidade de adsorção e a fácil separação da solução são características que tornam as partículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{SiHTCC}$ muito atraentes para a remoção eficaz do diclofenaco.

Em suma, a maior parte dos textos científicos que abordam a síntese de adsorventes magnéticos contemplam a adsorção de corantes. Quando se trata da remoção de fármacos, o número de trabalhos disponíveis é menor. Como já relatado na seção 3.3.1, também é pequeno o número de documentos que utilizam as ferritas como componente magnético dos adsorventes. A maior parte deles faz uso das partículas de magnetita (Fe_3O_4) para conferir as propriedades magnéticas desejadas, abrindo caminho para o desenvolvimento de novos adsorventes, empregando óxidos de ferro magnéticos, que não se oxidam tão facilmente a ponto de requerer que as reações ocorram sob atmosfera inerte e que também possam ser separados da fase líquida pela aplicação de um campo magnético externo.

3.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

É através do estudo da cinético de uma adsorção que se tem conhecimento da taxa de transferência do soluto, originalmente presente na fase líquida, para a fase sólida adsorvente. Além de fornecer a taxa de adsorção, a curva cinética resultante permite inferir o mecanismo de transferência envolvido e, também, obter o tempo de residência necessário para promover a transferência de massa esperada, uma variável importante no projeto e operação dos

equipamentos destinados ao processo de adsorção descontínuo ou contínuo (RUTHVEN, 1984).

Num sistema batelada, o perfil cinético é normalmente representado por curvas C_t *versus* t , ou ainda, q_t *versus* t , onde C_t e q_t são a concentração de soluto e a capacidade de adsorção no tempo t , respectivamente. Em sistemas contínuos que envolvem leito fixo, comumente empregados a nível industrial, as curvas são plotadas com C/C_0 *versus* t , ou C *versus* t , onde C é a concentração do soluto na saída da coluna e C_0 é a concentração da solução que entra (DOTTO et al., 2017).

Uma série de modelos matemáticos foram desenvolvidos e são empregados para obter informações acerca das curvas cinéticas obtidas experimentalmente. Os modelos difusionais têm como base três etapas consecutivas: a transferência de massa externa, a difusão intrapartícula e a adsorção nos sítios ativos. Os modelos reacionais, originários da cinética de reações químicas, são baseados em todo o processo de adsorção, sem considerar as etapas de difusão (DOTTO et al., 2017).

Os modelos de Pseudo Primeira Ordem (PPO) e Pseudo Segunda Ordem (PSO), juntamente com Elovich, são os modelos reacionais mais utilizados para descrever dados cinéticos de adsorção. O modelo de PPO, desenvolvido por Lagergren (1898) e representado na Equação 2, tem como base a capacidade de adsorção da fase sólida e normalmente descreve processos que atingem rapidamente o equilíbrio. Na Equação 3, q_e e q_t são as capacidades de adsorção (mg g^{-1}) no equilíbrio e no instante t (min), respectivamente. O valor k_1 (min^{-1}) é a taxa constante do modelo (HO et al., 2004; LAGERGREN, 1898).

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (3)$$

O modelo de PSO, representado pela Equação 4, já descreveu adequadamente a adsorção de íons metálicos, corantes e substâncias orgânicas em fase líquida. Este modelo matemático considera que a força motriz ($q_e - q_t$) é proporcional à fração de sítios ativos disponíveis e k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a taxa constante do modelo. As outras variáveis são as mesmas descritas para o modelo de PPO (Ho e MCKAY 2000; DOTTO et al., 2017).

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

O modelo de Elovich, apresentada em 1939 na forma da Equação 5, descreve de forma satisfatória processos que envolvem adsorção química em sistemas com superfícies adsorventes heterogêneas. Onde “a” ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) e “b” (g mg^{-1}) são constantes ao longo do experimento. A constante “a” é considerada a taxa inicial, pois tende a assumir o valor de 1 à medida que q_t se aproxima de 0 (WU, TSENG e JUANG, 2009).

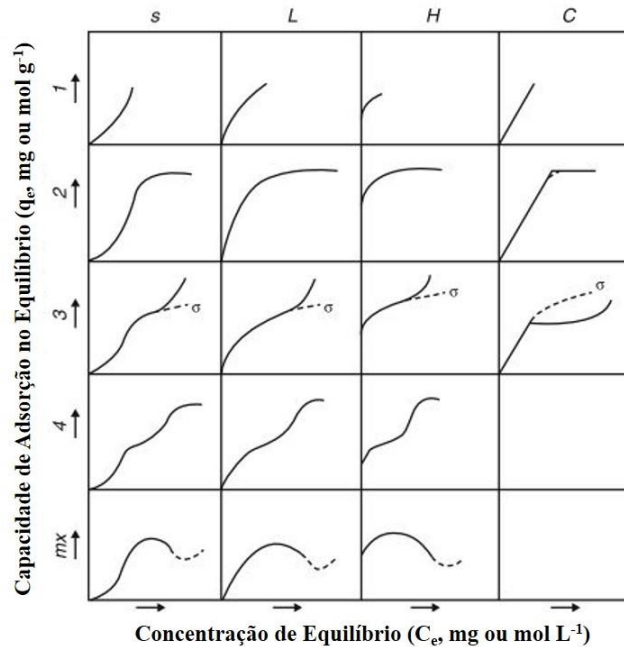
$$q_t = \frac{1}{b} \ln(a \cdot b) + \frac{1}{b} \ln(t) \quad (5)$$

3.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A obtenção das isotermas de equilíbrio é mais uma etapa essencial dentro do projeto de um sistema adsorativo, à medida que elas podem ajudar a esclarecer certos fenômenos associados à interação adsorbato-adsorvente. É, também, através das curvas de equilíbrio sólido-líquido que a capacidade máxima de adsorção do adsorvente pode ser estimada, permitindo melhor conhecimento sobre a eficiência do adsorvente para remover a molécula de interesse (PICCIN et al., 2017).

As isotermas de adsorção, construídas a partir de dados experimentais, podem assumir variadas formas num gráfico que relaciona a capacidade de adsorção e a concentração final do adsorbato, medidas quando o sistema adsorativo atinge o equilíbrio, q_e e C_e , respectivamente. Segundo Giles et al., os tipos de isotermas podem ser divididas entre classes (S, L, H, C) e subclasses (1, 2, 3, 4). Esta classificação pode ser visualizada na Figura 4 (GILES et al., 1960).

Figura 4 – Classificação das Isotermas de Equilíbrio



Fonte: Adaptada de Giles et al., 1960.

A classificação quanto à classe leva em consideração a inclinação inicial da curva de equilíbrio, enquanto a subclasse considera a forma da parte superior e as suas alterações no ângulo de inclinação. As curvas do tipo S são conhecidas como isotermas de orientação vertical. As do tipo L ou “Langmuir” ou normais, são as mais recorrentes. As isotermas de alta afinidade são classificadas como H e as de partição constante, como C (GILES et al., 1960).

No contexto da obtenção experimental das isotermas de adsorção, as metodologias que mantêm constante a dosagem de adsorvente e variam a concentração inicial do soluto têm sido amplamente aplicadas, principalmente nos estudos que consideram adsorventes não convencionais. Mesmo que a Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM) tenha padronizado métodos que utilizam diferentes dosagens de adsorvente, manter esta dosagem constante pode diminuir a variação das condições do sistema de adsorção (PICCIN et al., 2017).

Através da literatura, é possível ter acesso aos mais variados modelos matemáticos desenvolvidos para estimar a capacidade de adsorção máxima de um adsorvente e também para tentar elucidar o mecanismo de interação que a adsorção envolve. Os modelos de Henry, Temkin, Redlich-Peterson, Dubinin–Radushkevich, BET, Freundlich e Langmuir são alguns exemplos, sendo este último o mais comumente utilizado.

O modelo de Langmuir considera que o adsorvente e o adsorbato estão em equilíbrio dinâmico e que a formação da primeira camada depende da concentração do adsorbato. Para propor o modelo matemático, representado na Equação 6, Langmuir fez quatro suposições básicas, são elas: (I) a adsorção ocorre em camada única, (II) cada sítio ativo aloca apenas uma molécula de adsorbato, (III) todos os sítios são energeticamente equivalentes e, por fim, (IV) não há interação entre as moléculas adsorvidas (TRAN et al., 2017; RUTHVEN, 1984).

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (6)$$

Onde $q_{m\acute{a}x}$ e q_e (mg g^{-1}) são as capacidades de adsorção da monocamada saturada e no equilíbrio, respectivamente. C_e (mg L^{-1}) é a concentração do adsorbato no equilíbrio e k_L (L mg^{-1}) é a constante relacionada à afinidade entre adsorvente e adsorbato.

A equação de Freundlich, representada pela Equação 7, é uma das primeiras equações empíricas usadas para descrever os dados de equilíbrio e as características da adsorção em superfície heterogênea e considera que a quantidade adsorvida aumenta infinitesimalmente com o aumento da concentração do soluto. Ao contrário do modelo de Langmuir, o modelo proposto por Freundlich não é capaz de descrever o comportamento de um adsorvente em situação de saturação, visto que não descreve o intervalo de linearidade em concentrações muito baixas nem o efeito de saturação em concentrações muito altas (TRAN et al., 2017).

$$q_e = k_F C_e^n \quad (7)$$

Na Equação 7, k_F ($\text{mg g}^{-1} (\text{mg}^{-1} \text{L}^{-1})^n$) é a constante de Freundlich e n (adimensional) é o parâmetro de intensidade de Freundlich, que indica a magnitude da força motriz da adsorção ou a heterogeneidade da superfície.

O modelo BET foi proposto originalmente para elucidar a adsorção em fase gasosa. Contudo, a fim de que também pudesse descrever processos adsorptivos em fase líquida, Ebadi et al. (2009) fizeram algumas modificações no modelo original, chegando à versão final apresentada pela Equação 8. As principais modificações foram a reconsideração de variáveis como a constante de equilíbrio das camadas superiores (k_L , L mg⁻¹) e a concentração de equilíbrio na fase líquida (C_e , mg L⁻¹), anteriormente reduzidas pelas simplificações de Brunauer et al. A variável k_S (L mg⁻¹) que permaneceu é a constante de equilíbrio na primeira camada (EBADI et al., 2009; BRUNAUER et al., 1938).

$$q_e = \frac{q_m k_S C_e}{((1 - k_L C_e)(1 - k_L C_e - k_S C_e))} \quad (8)$$

3.6 TERMODINÂMICA DA ADSORÇÃO

O cálculo das variações da energia livre de Gibbs padrão (ΔG^0 , kJ mol⁻¹), entalpia padrão (ΔH^0 , kJ mol⁻¹) e entropia padrão (ΔS^0 , kJ mol⁻¹ K⁻¹) permite conhecer o perfil termodinâmico de um processo de adsorção. A Equação 9 mostra como eles se relacionam matematicamente, e assim, os parâmetros termodinâmicos fornecem informações sobre a desordem que ocorre na interface sólido-líquido, podendo também esclarecer acerca da natureza da adsorção (química ou física) e verificar se a operação é controlada por entalpia ou entropia (RUTHVEN, 1984; CRINI e BADOT, 2008).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (9)$$

Normalmente, a adsorção é considerada como a reação de um adsorbato (A) com um adsorvente (B), formando (AB). Quando esta reação atinge o equilíbrio, os potenciais químicos na fase líquida e na interface sólido-líquido são iguais e ΔG^0 tende a zero, obtendo a Equação 10, onde R é a constante universal dos gases (8,314 J K⁻¹ mol⁻¹), T é a temperatura

(K) e K_e^0 é a constante de equilíbrio termodinâmico que precisa ser adimensional para que através da relação linear de Van't Hoff (Equação 11) os parâmetros termodinâmicos possam ser estimados (TRAN et al., 2016; LIMA et al., 2018).

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_e^0) \quad (10)$$

$$\ln(K_e^0) = -\left(\frac{\Delta H^0}{RT}\right) + \left(\frac{\Delta S^0}{R}\right) \quad (11)$$

O uso de estratégias que não seguem os princípios do equilíbrio químico, utilizadas para tornar K_e^0 adimensional, contribuem para a incorreta estimação de parâmetros termodinâmicos. A Equação 12 é a derivação da constante de equilíbrio termodinâmico, considerando os princípios de equilíbrio, que Lima et al. (2018) apresentaram em seu estudo. Onde K_g é a constante de equilíbrio do modelo, M_w (g mol^{-1}) e $[\text{adsorbato}]^0$ são o peso molecular e a concentração padrão (1 mol L^{-1}) do adsorbato, respectivamente. γ é o coeficiente de atividade adimensional ($\gamma=1$ quando a solução é bastante diluída) (LIMA et al., 2018).

$$K_e^0 = \frac{1000 K_g M_w [\text{adsorbato}]^0}{\gamma} \quad (12)$$

4 RESULTADOS

Os resultados obtidos neste estudo, juntamente com a discussão, serão apresentados na forma de dois artigos científicos já submetidos à publicação. O ARTIGO 1 foi enviado à revista *Carbohydrate Polymers* (ISSN: 0144-8617) com fator de impacto de 5,158; classificada com Qualis A1 na área Engenharias II. O ARTIGO 2, à revista *International Journal of Biological Macromolecules* (ISSN: 0141-8130) com fator de impacto de 3,929; classificada com Qualis A2 na área Engenharias II. O ARTIGO 1 está “*under review*”. O ARTIGO 2 já está publicado.

4.1 ARTIGO 1 - SYNTHESIS OF A NOVEL CoFe_2O_4 /CHITOSAN MAGNETIC COMPOSITE FOR FAST ADSORPTION OF INDIGOTINE BLUE DYE

Juliana M. N. dos Santos¹, Carolina R. Pereira¹, Luiz Antonio A. Pinto², Tuanny Frantz², Éder C. Lima³, Edson L. Foletto¹, Guilherme L. Dotto^{1*}

¹Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria–UFSM, Santa Maria, RS, Brazil.

²School of Chemistry and Food, Federal University of Rio Grande–FURG, Rio Grande, RS, Brazil.

³Institute of Chemistry, Federal University of Rio Grande do Sul–UFRGS, Porto Alegre, RS, Brazil.

Abstract

A novel CoFe₂O₄/chitosan magnetic composite was synthesized, characterized and applied to adsorb indigotine blue dye (IBD). According to the central composite design (CCD), adsorption of IBD onto CoFe₂O₄/chitosan composite was favored when initial pH and adsorbent dosage were 3.0 and 0.75 g L⁻¹, respectively. Adsorption was a fast process, well represented by pseudo-first order model, being the equilibrium reached at 15 min. Concerning the equilibrium behavior, the adsorption was satisfactorily modeled by the Langmuir model, reaching maximum adsorption capacity of 380.88 mg g⁻¹ at 328 K. The thermodynamic parameters indicated a spontaneous, favorable and endothermic adsorption process. CoFe₂O₄/chitosan magnetic composite is an efficient adsorbent to remove dyes from aqueous media, presenting advantages like fast kinetics, high adsorption capacity and interesting magnetic properties that allows the easy separation after the adsorption operation.

Keywords: adsorption; magnetic chitosan; indigotine blue; easy recovery; crosslinking.

1. Introduction

As the color plays an important role in acceptability and appearance, many industries color their products to compensate natural variation in raw materials or loss color during the production process [1]. Indigotine blue dye (IBD) is a synthetic anionic food dye used to confer blue coloration to food stuffs [2]. IBD can be classified as an indigoid dye since contains a carbonyl chromophore [3]. Despite the advantages offered by dyes, the large-scale use and its low fixation levels throughout dyeing process make the colored effluents, if not properly treated, an environmental problem [4, 5]. Organic dye molecules generate chemical oxygen demand, affect the light passage through the water, hindering photosynthesis and damaging the aquatic life [6]. In addition, the dyes can reach the population water supply network and be consumed causing public health problems, even at low concentrations [6–8].

Therefore, unit operations like adsorption, which allow easy removing of this type of contaminant, become necessary. If compared to others technologies, the adsorption process is more advantageous in view of its low cost, high efficiency and operational simplicity without the generation of harmful by-products [9].

Chitosan is a biopolymer that has been widely studied as adsorbent, since have high adsorption potential and can be obtained from wastes of other activities such as fishing [10, 11]. This biopolymer presents hydroxyl and amino functional groups, which can be protonated in acid solution, resulting in huge electrostatic attraction for anionic molecules as IBD [12]. However, chitosan can be solubilized in diluted acid solutions, and also, its separation from the solution after the adsorption process is difficult. These two points prejudices the industrial application of chitosan [13].

Thus, some studies reported the use of magnetic iron oxides coated by polymers, such chitosan, as magnetic composites with adsorbent properties, which can be separated from the aqueous media by a simple application of an external magnetic field [14–16]. Among iron oxides with magnetic properties, ferrites stand out due to its high surface area, chemical and temperature stability over a wide range of pH, and great oxidation resistance [17, 18]. The cobalt ferrite (CoFe_2O_4) is a spinel inverse type and can be synthesized via hydrothermal, ball milling, chemical reduction, sol–gel, microwave, mechanical alloying and co–precipitation methods. The latter one presented a simple, less toxic and high yield synthesis [19–22].

The crosslinking between chitosan and CoFe_2O_4 can improve the mechanical and chemical properties of chitosan, providing a magnetic composite with greater stability in acid solution, high adsorption capacity and easy to be separated from the liquid after the adsorption operation [23, 24]. The crosslinking can be performed by covalent bonds using glutaraldehyde as crosslinking agent [25–28]. Literature shows few studies regarding the preparation of chitosan/ CoFe_2O_4 materials [29–32]. All these studies focused only in the material preparation and characterization, without clear application.

IBD adsorption by a novel CoFe_2O_4 /chitosan magnetic composite was evaluated for the first time in this research, aiming to avoid further separation steps after adsorption. CoFe_2O_4 /chitosan magnetic composite was synthesized and characterized by several techniques in order to prove its structure. The IBD adsorption on CoFe_2O_4 /chitosan magnetic composite was optimized as a function of pH and adsorbent dosage. For this purpose, response surface methodology (RSM) was used, considering the responses adsorption capacity (q) and removal percentage (%R). Subsequently, adsorption operation was evaluated from kinetic, equilibrium and thermodynamic viewpoints.

2. Materials and methods

2.1. Reagents and materials

Powered chitosan was produced from shrimp wastes (*P. brasiliensis*) (with $85\pm 1\%$ of deacetylation degree, 150 ± 3 kDa of molecular weight and 72 ± 3 μm of particle size) [33]. Hexahydrate iron ($\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and cobalt chloride ($\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) were purchased from Labsynth Ltda. (Brazil), with 98% of purity. Indigotine Blue Dye (IBD) (C.I. 73015 and molecular weight of 466.3 g mol^{-1}) was supplied by Duas Rodas Industrial Ltda. (Brazil). The analytical grade reagents glutaraldehyde (50%), acetic acid, NaOH (98%) and HCl (37%) were obtained from Vetec Ltda. (Brazil). The procedures were carried out using deionized water.

2.2. Synthesis and characterization of CoFe_2O_4 /chitosan composite

Chitosan magnetic composite (CoFe_2O_4 /chitosan) was obtained by crosslinking chitosan polymer chains around cobalt ferrite particles (CoFe_2O_4). Firstly, CoFe_2O_4 was synthesized as follows: hexahydrate iron and cobalt chloride were dissolved in 200 mL of deionized water at 333 K, with molar ratio Fe:Co of 2:1 (0.2 and 0.1 mol L^{-1} , respectively). Two hundred milliliter of 3.0 mol L^{-1} NaOH aqueous solution (ferrite precipitating agent) was added drop wise under magnetic stirring. The resultant suspension was heated up to 353 K and stirred for another 2 h. The black precipitate (CoFe_2O_4) was washed to remove residual sodium hydroxide and spectator ions, and then dried at 353 K overnight.

In order to obtain CoFe_2O_4 /chitosan magnetic composite, 1.5 g of chitosan was diluted in 100 mL of an acetic acid solution 2 wt% at 333 K. Chitosan solution was mixed with 200 mL of deionized water containing 0.5 g of dispersed CoFe_2O_4 . Finally, 4 mL of 50% glutaraldehyde solution were added. Vigorous stirring was carried out for 1 h. The resulting product was washed and dried overnight at 333 K.

Fourier transform infrared spectroscopy method (FT-IR) (Shimadzu, IR Prestige 2) was used to assess the functional groups of CoFe_2O_4 , chitosan and CoFe_2O_4 /chitosan magnetic composite [34].

The composition and crystallinity of CoFe_2O_4 , chitosan and CoFe_2O_4 /chitosan magnetic composite samples were analyzed by X-ray powder diffractometry (XRD) (Rigaku,

Miniflex 300), using monochromatic Cu–K α radiation as X–ray source ($\lambda = 1.541862 \text{ \AA}$, 30 kW, 10 mA). The measurements were performed in the 5.00° – 99.98° range, at $3.6^\circ \text{ min}^{-1}$ scanning rate [35].

The specific surface area measurement (S_{BET}) was deduced based on the Brunauer Emmett Teller (BET) technique, through a volumetric method using N_2 as adsorbate at cryogenic temperature (Micrometrics, ASAP 2020) [36].

Scanning electron microscopy (SEM) was carried out to verify the morphological and textural characteristics of raw and synthesized materials [37]. The images were obtained at 15 kV (Jeol, JSM–6060). CoFe_2O_4 and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ were also submitted to chemical qualitative analysis using energy dispersive spectroscopy (EDS), coupled to SEM equipment [38].

Magnetic studies were performed at room temperature using an EZ9MicroSense vibrating sample magnetometer (VSM), with applied field (H) ranging from -20 KOe to $+20 \text{ KOe}$ [39].

2.3. Batch adsorption assays

All adsorption assays were realized in batch system, under controlled temperature and 120 rpm (Marconi, MA 093, Brazil), using 25 mL of dye solutions. All the other conditions will be presented in the respective sections along the manuscript. After adsorption, CoFe_2O_4 and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ particles were separated by a magnet approaching. The assays were carried out in triplicate. Solution with remaining IBD concentration was analyzed by spectrophotometric method (610 nm), in order to evaluate adsorption through the percentage dye removal (%R), equilibrium adsorption capacity (q_e) and adsorption capacity at any time (q_t), which were calculated according to the literature [5, 10, 33].

In a previous adsorption test, CoFe_2O_4 and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ magnetic composite were evaluated regarding its adsorption potential to remove IBD from aqueous solutions. While the magnetic composite removed 100% of IBD from dye solution, pure ferrite adsorbed only 40% under the same experimental conditions. These results confirmed that the synthesized magnetic composite is more efficient than cobalt ferrite for IBD adsorption. Therefore, only $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ magnetic composite was assessed as an adsorbent material in the subsequent adsorption studies.

2.4. Response surface methodology

The initial pH of dye solution and adsorbent dosage effects on IBD adsorption by CoFe₂O₄/chitosan magnetic composite were evaluated by response surface methodology (RSM), with central composite design (CCD). CCD was in star configuration with four factorial, four axial and three central points [40]. The pH (x_1) and adsorbent amount (x_2) values, factor levels, experimental and predicted responses, are presented in Table 1. In order to validate the statistical design, each variable effect was graphically and statistically interpreted using Statistic software (Version 7.0, StatSoft Inc.) [41].

Table 1 - Central composite design (CCD) matrix with the independent variables (coded and real values) and the corresponding experimental and predicted responses.

| | | Levels | | | | |
|------------------------|-------------|-----------------------------|-----------------|------------------------------|-----------------|------------------|
| Variables | Code | -1.41 | -1 | 0 | 1 | 1.41 |
| Initial pH | x_1 | 2.59 | 3.00 | 4 | 5 | 5.41 |
| m (g L ⁻¹) | x_2 | 0.295 | 0.5 | 1 | 1.5 | 1.705 |
| Factors | | %R | | q (mg g⁻¹) | | |
| | pH | m (g L⁻¹) | Observed | Predicted | Observed | Predicted |
| 1 | -1 | -1 | 63.17 | 60.50 | 63.17 | 60.42 |
| 2 | 1 | -1 | 19.08 | 24.98 | 19.08 | 25.35 |
| 3 | -1 | 1 | 93.12 | 85.92 | 31.04 | 25.50 |
| 4 | 1 | 1 | 75.02 | 76.39 | 25.01 | 28.50 |
| 5 | -1.41 | 0 | 79.72 | 86.45 | 39.86 | 45.89 |
| 6 | 1.41 | 0 | 60.11 | 54.69 | 30.06 | 23.28 |
| 7 | 0 | -1.41 | 28.79 | 26.22 | 48.79 | 46.44 |
| 8 | 0 | 1.41 | 76.52 | 80.39 | 22.44 | 24.04 |
| 9 | 0 | 0 | 59.48 | 60.09 | 29.74 | 30.05 |
| 10 | 0 | 0 | 64.87 | 60.09 | 32.43 | 30.05 |
| 11 | 0 | 0 | 55.94 | 60.09 | 27.97 | 30.05 |

2.5. Kinetic, equilibrium and thermodynamics calculations

In order to evaluate the kinetic, equilibrium and thermodynamic behavior of IBD adsorption on CoFe₂O₄/chitosan synthesized composite, experimental data were fitted to equation models shown in Table 2. Additional information regarding the equations are found in the referenced bibliography [42–46].

Table 2 - Kinetic, isotherm and thermodynamic equations.

| Kinetic Models | | | | |
|------------------------|---|-----|--|------|
| PFO | $q_t = q_1(1 - \exp(-k_1t))$ | (1) | q_1 (mg g ⁻¹), k_1 (min ⁻¹) | [42] |
| PSO | $q_t = \frac{t}{(1/k_2q_2^2) + (t/q_2)}$ | (2) | q_2 (mg g ⁻¹), k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹) | [43] |
| Isotherm Models | | | | |
| Freundlich | $q_e = k_F C_e^{1/n_F}$ | (3) | k_F ((mg g ⁻¹)(mg L ⁻¹) ^{-1/n_F}), 1/n _F (dimensionless) | [44] |
| Langmuir | $q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + (k_L C_e)}$ | (4) | q_m (mg g ⁻¹), k_L (L mg ⁻¹) | [45] |
| Thermodynamic | | | | |
| | $\Delta G^0 = -RT \ln(K_e)$ | (5) | ΔG^0 (kJ mol ⁻¹), ΔH^0 (kJ mol ⁻¹), ΔS^0 | |
| | $K_e = 1000M_w 55.5k_L$ | (6) | (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹), K_e (dimensionless), M_w | [46] |
| | $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ | (7) | is dye molecular mass (mol g ⁻¹) and R | |
| | $\ln(K_e) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$ | (8) | (8.314 J mol ⁻¹ K ⁻¹). | |

2.6. Models fitting

The kinetic and equilibrium parameters were obtained by fitting the experimental data with the considered models through nonlinear regression. The least squares minimization function was used to estimate the parameters in Origin software (OriginPro 2017, OriginLab

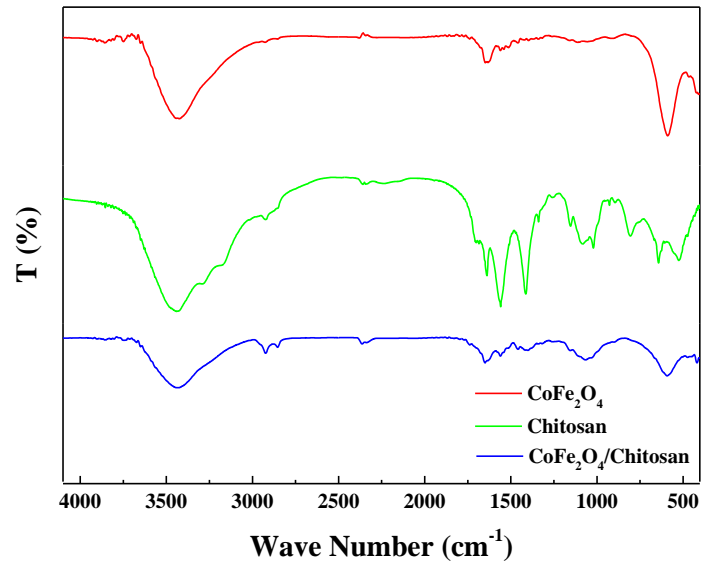
Corporation). The fit quality was evaluated through determination coefficient (R^2) and average relative error (ARE) [47].

3. Results and Discussion

3.1. Characteristics of CoFe_2O_4 , chitosan and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ magnetic composite

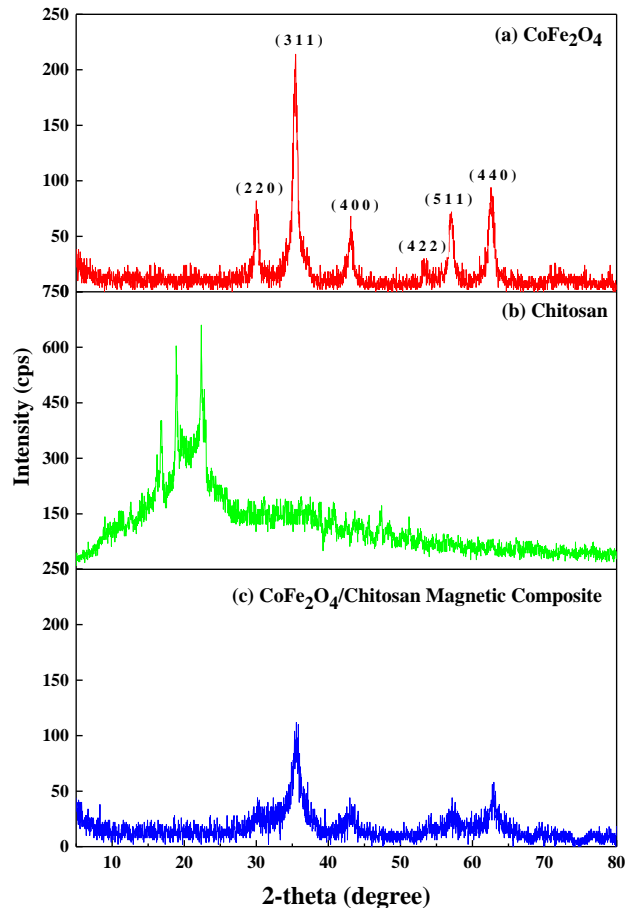
FT-IR spectral data were obtained from 375 to 4000 cm^{-1} . Figure 1 shows the FT-IR spectra of CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ magnetic composite and also of the pure chitosan for comparison purposes. In Figure 1, CoFe_2O_4 spectrum (red line) was typical of spinel ferrites. The vibrational band at 598 cm^{-1} can be attributed to Co-O or Fe-O stretches of the ferrite tetrahedral sites. The in and out of plane O-H bonds can be identified around 1620 cm^{-1} . The broad band around 3400 cm^{-1} corresponds to the O-H groups, which are relative to adsorbed water in the ferrite sample. For pure chitosan (green line), typical bands were also verified. Typical stretches of N-H and O-H were observed at 3400 cm^{-1} . At 2923 and 2853 cm^{-1} , the symmetric and asymmetric $-\text{CH}_2$ stretching vibrations can be observed. The C-N vibrational stretching of amide can be verified at 1550 cm^{-1} . The C-O-H and H-C-H deformations appeared at 1450 cm^{-1} . The C-N stretching of amino groups can be visualized around 1075 cm^{-1} . Concerning now the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ magnetic composite (blue line), bands relative to both, chitosan and CoFe_2O_4 can be observed. This demonstrated that the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ sample is formed by both compounds.

Figure 1 – FT-IR vibrational spectra of CoFe_2O_4 , chitosan and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ magnetic composite.



XRD patterns of CoFe_2O_4 , chitosan and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ are shown in Figure 2. The ferrite formation, cubic spinel type lattice material, was confirmed in Figure 2 (red line), since the peaks of CoFe_2O_4 are in accordance with the standard peaks used as reference, indexed in ICDD© database as card number 22–1086. The absence of extra peaks indicates single phase of cobalt ferrite synthesized [48]. Chitosan sample, in turn (green line) presented two characteristic deflection peaks, which are common for amorphous materials. In the pattern of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ composite (blue line), the same peaks of pure CoFe_2O_4 were observed, but, with less intensity. The amortization of these peaks is another indicative that $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ composite was successfully formed.

Figure 2 - XRD patterns of (a) CoFe_2O_4 , (b) chitosan and (c) CoFe_2O_4 /chitosan magnetic composite.



The N_2 adsorption–desorption isotherm studies, performed on CoFe_2O_4 , chitosan and CoFe_2O_4 /chitosan composite are shown in Figure 3. The values of pore volume, surface area and pore diameter are presented in Table 3. The three studied materials exhibited type IV isotherm with type H2 hysteresis, indicating the presence of mesopores [49]. This is corroborated by the pore diameter values (Table 3) (mesoporosity range 2–50 nm [49]). The CoFe_2O_4 /chitosan magnetic composite presented lower specific surface area ($23.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) than pure cobalt ferrite ($140.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), but higher than pure chitosan ($7.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (Table 3). This shows that during the crosslinking step, chitosan occupied a significant available surface area of the ferrite. This is a strong indicative that CoFe_2O_4 /chitosan composite is formed by an internal phase of ferrite, which is covered by an external layer of chitosan. The pore volume of CoFe_2O_4 /chitosan composite was lower if compared to CoFe_2O_4 and chitosan (Table 3). This shows that chitosan occupied the void spaces in the ferrite structure. Regarding to the

pore diameter, there is a little difference between CoFe_2O_4 and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$. Chitosan in turn, presented higher values of pore diameter. However, all materials are mesoporous [49] and allow the access of IBD dye (molecular size of 16.8 \AA [50]) within the adsorbent.

Figure 3 – Nitrogen adsorption–desorption isotherms of CoFe_2O_4 , chitosan and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ magnetic composite.

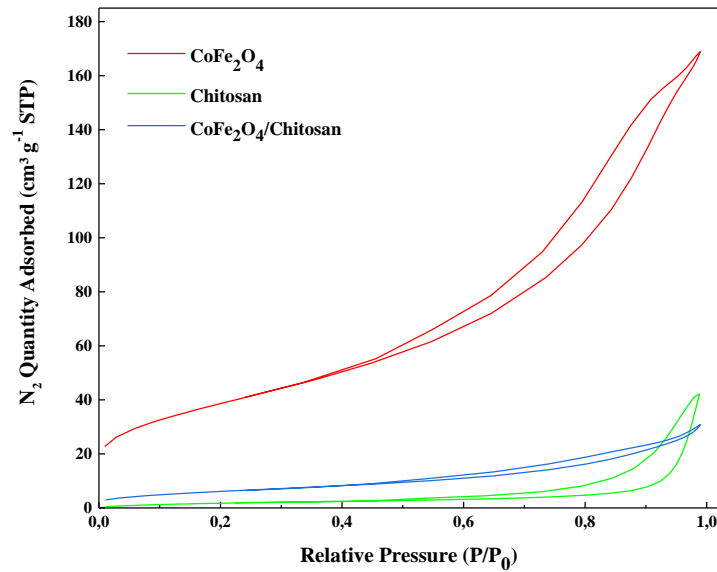
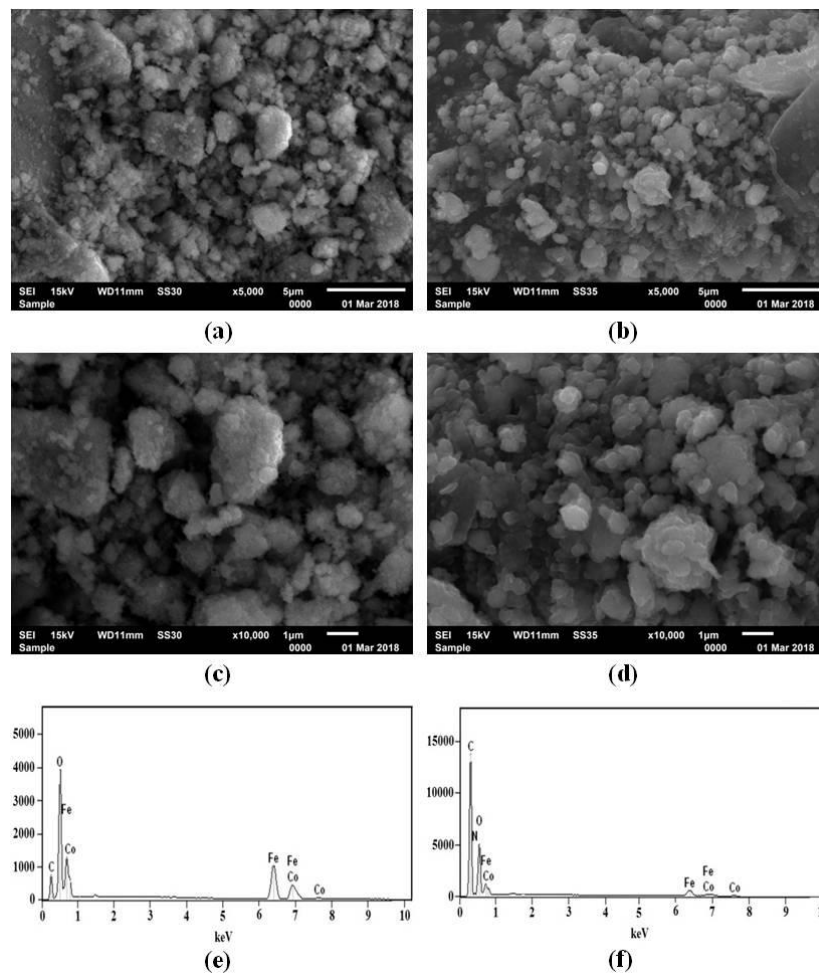


Table 3 – BET and BJH summary report for CoFe_2O_4 , chitosan and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ magnetic composite.

| | CoFe_2O_4 | Chitosan | $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Chitosan}$ |
|---|---------------------------|-------------------|---|
| $S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})^*$ | 140.2 ± 1.3 | 7.6 ± 0.2 | 23.3 ± 0.5 |
| BJH Desorption Cumulative Pore Volume ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})^*$ | 0.269 ± 0.005 | 0.065 ± 0.002 | 0.049 ± 0.003 |
| BJH Desorption Average Pore Diameter (nm)* | 7.1 ± 0.12 | 18.1 ± 0.12 | 7.4 ± 0.05 |

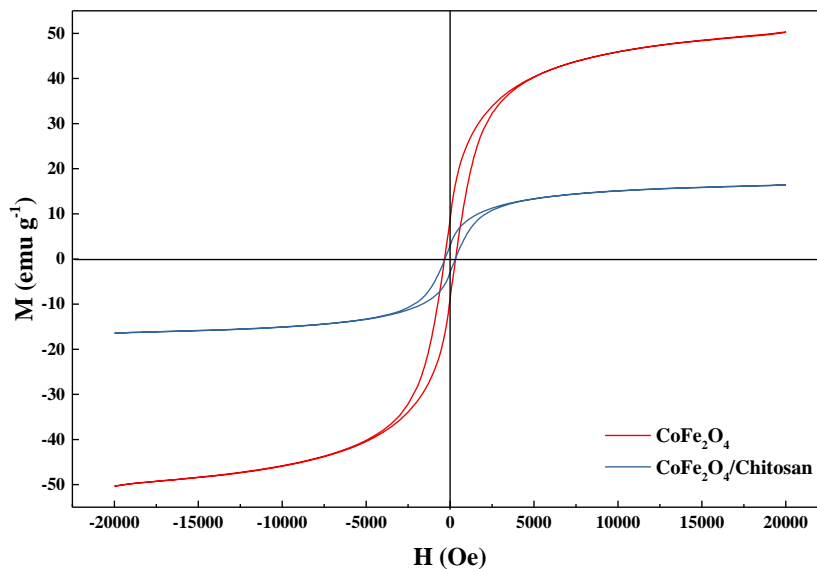
Figure 4 shows the SEM images and the EDS spectra for CoFe_2O_4 and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ composite. Observing all images, there is no doubt about the particulate nature of CoFe_2O_4 and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ composite. However, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ composite (Figures 4 (b) and (d)) presented well defined, less agglomerated and smoother particles. Thus, it can be concluded that chitosan was able to avoid the known tendency of CoFe_2O_4 agglomeration [17], through the formation of an outer layer around the particles. Figure 4 (e) shows that CoFe_2O_4 was a high purity compound, since presented only the expected elements (Co, Fe and O). After the crosslinking (Figure 4 (f)), N from chitosan appeared, confirming the composite formation.

Figure 4 – SEM images and EDS spectra of CoFe_2O_4 (a, c, e) and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ magnetic composite (b, d, f).



The VSM curves of CoFe_2O_4 (red line) and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ (blue line) are depicted in Figure 5. According to the hysteresis loop at room temperature, presented in Figure 5, the saturation magnetization values were 50.34 and 16.45 emu g^{-1} for CoFe_2O_4 and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$, respectively, without significant remaining magnetization. The coercivity values were 329.80 and 312.89 Oe, respectively. Literature shows cobalt ferrites with saturation magnetization of 53.59 emu g^{-1} [51] and 50.00 emu g^{-1} [52], which are in accordance with the ferrite prepared in this work. The formation of an external layer of chitosan around the CoFe_2O_4 provided a composite material with lower magnetization values, since chitosan has no magnetic properties. Similar trend was found by Li et al. [53], when covered Fe_3O_4 with chitosan and activated carbon. Despite of this reduction, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ composite presented sufficient saturation to allows magnetic separation from aqueous solution after adsorption of IBD.

Figure 5 - Magnetization hysteresis loops traced for CoFe_2O_4 and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ magnetic composite.



3.2. Statistical optimization of IBD adsorption on the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ composite

The optimal adsorption conditions of IBD on the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ composite were determined using a CCD experimental design coupled with response surface methodology (RSM). The independent (real and coded) and dependent variables (observed and predicted)

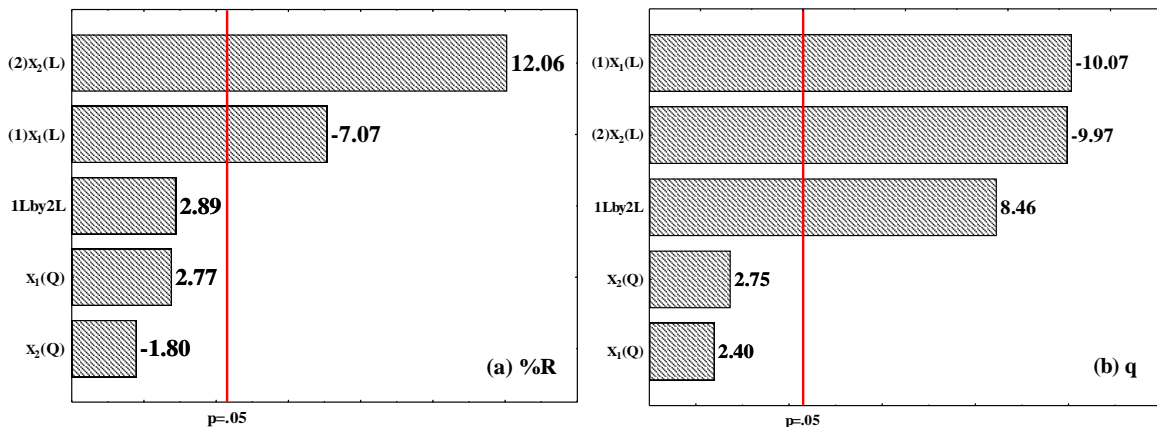
are depicted in Table 1. The fixed experimental conditions were contact time of 1 h, initial dye concentration of 50 mg L^{-1} and temperature of 298 K (the others conditions are presented in section 2.3). Statistical significance and analyses reliability were evaluated by Analysis of Variance (ANOVA) through statistical parameters such as sum of squares (SS), degrees of freedom (DF), mean of squares (MS) and determination coefficient (R^2). The p-value (95% confidence level) and Fisher probabilities were also used.

Pareto charts for the responses dye removal percentage (%R) and adsorption capacity (q) are presented in Figure 6. Figure 6 (a) shows that only the linear main effects were significant (x_1 and x_2) for the response R. For the adsorption capacity (Figure 6 (b)) response (q, mg g^{-1}), the linear pH (x_1) and adsorbent dosage (x_2) variables and also the interaction between them (x_1x_2) were significant. The initial pH variable presented a negative effect for both responses, indicating that lower pH values provide higher removal percentage and adsorption capacity. The adsorbent dosage variable had positive effect for %R response and negative effect for adsorption capacity. The polynomial models that represent the responses as a function of independent codified variables, without ignoring non-significant variables, are presented in Eqs. 9 and 10. The non-significant effects were maintained to attain higher R^2 values.

$$\%R = 60.09 - 11.26x_1 + 5.27x_1^2 + 19.20x_2 - 3.41x_2^2 + 6.49x_1x_2 \quad (9)$$

$$q = 30.05 - 8.02x_1 + 2.28x_1^2 + 7.94x_2 + 2.61x_2^2 + 9.51x_1x_2 \quad (10)$$

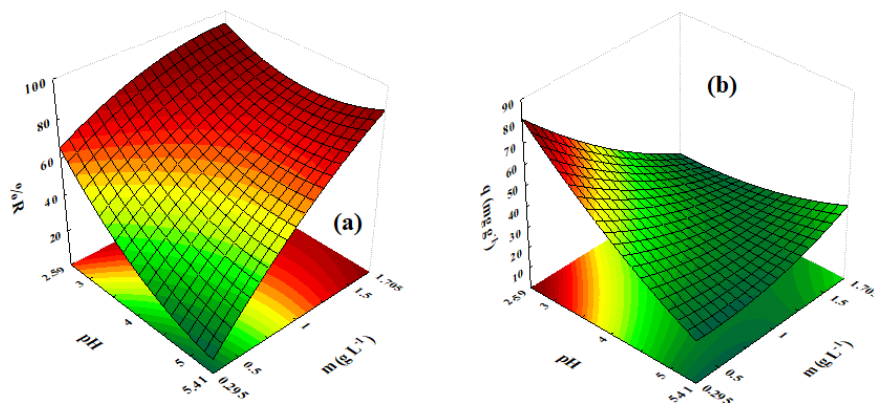
Figure 6 - Pareto charts for the responses (a) %R and (b) q (mg g^{-1}).



The models were evaluated by ANOVA (analysis of variance). R^2 values were 0.9500 and 0.8830 for the responses %R and q , respectively. The F calculated values were 19.06 and 7.52 for %R and q , respectively, which were higher than the standard F value. These statistical indicators show that the models were significant and predictive. Thus, the polynomial models can be used to generate response surfaces which represent %R and q as a function of initial pH and adsorbent dosage. The response surfaces that represent %R and q as a function of initial pH and adsorbent dosage are presented in Figure 7 (a) and 7 (b), respectively.

Figure 7 shows that %R and q were increased by the pH decrease. This occurred because at lower initial pH values, chitosan amino groups (NH_2) which are present in the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ composite, tend to be protonated in the form of NH_3^+ [5, 10]. In parallel, IBD dye is anionic [50]. So, at lower pH values, the dye/adsorbent interactions are favored. For %R response, the optimum pH ranged between 2.59 and 3.75. For q response, the optimum pH ranged between 2.59 and 3.00. Previous studies highlighted that below pH 3.0, there is an excess of anions in solution. This fact can provide a competition between these anions and dye molecules by the active sites occupation, reducing the adsorption efficiency [5]. Based in our results and literature, pH 3.00 was selected as the optimum in order to maximize %R and q .

Figure 7 – Three-dimensional response surfaces for (a) %R and (b) q (mg g^{-1}) as a function of initial pH and adsorbent dosage (298 K, 1 h, 120 rpm, initial dye concentration of 50 mg L^{-1}).



Concerning the adsorbent dosage effect, the response R was maximized using from 0.75 to 1.705 g L^{-1} $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ composite. For q , the optimal adsorbent dosage ranged

from 0.50 to 1.295 g L⁻¹. It is obvious that higher adsorbent dosages provide higher removal percentages, but, at the same time, can cause a decrease in adsorption capacity. In this sense, to obtain acceptable values of %R and q simultaneously, 0.75 g L⁻¹ was considered the better adsorbent dosage.

Based on the response surface methodology (RSM) and in the literature [5, 10, 33, 34], the optimal conditions to adsorb IBD using CoFe₂O₄/chitosan composite were initial pH of 3.00 and adsorbent dosage of 0.75 g L⁻¹. As can be seen in Table 1, this condition was not addressed in the CCD matrix. Then, a new adsorption experiment at pH 3.00 and adsorbent dosage of 0.75 g L⁻¹ was performed. From this experiment, the obtained values of %R and q were respectively, 75.03% and 64.3 mg g⁻¹. In parallel, the modeled values according to the Eqs. 9 and 10 were respectively, 71.12% and 41.80 mg g⁻¹. Based on these findings, the subsequent adsorption studies were performed at initial pH 3.00 and adsorbent dosage of 0.75 g L⁻¹.

3.3. Adsorption kinetics

The adsorption kinetic profile of IBD dye on CoFe₂O₄/chitosan magnetic composite was obtained at 298 K, 120 rpm, initial dye concentration of 50 mg L⁻¹, initial pH of 3.00 and adsorbent dosage of 0.75 g L⁻¹. The results are depicted in Figure 8. It can be verified a fast adsorption rate, being the equilibrium reached within 15 min of operation. This is important for industrial wastewater treatment plants, since a high amount of dye is removed from the effluent in short times. The kinetic experimental data were fitted with the PFO and PSO models, being the fitting results presented in Table 4. PFO was the most suitable model to represent kinetic data, based on the higher value of determination coefficient and lower value of average relative error. The equilibrium adsorption capacity predicted by the PFO model ($q_1 = 64.1 \text{ mg g}^{-1}$) agreed very well with the experimental value ($q_{e(\text{exp})} = 64.3 \text{ mg g}^{-1}$).

Figure 8 – Adsorption kinetic curve of IBD on CoFe₂O₄/chitosan magnetic composite (298 K, 120 rpm, initial dye concentration of 50 mg L⁻¹, initial pH of 3.00 and adsorbent dosage of 0.75 g L⁻¹).

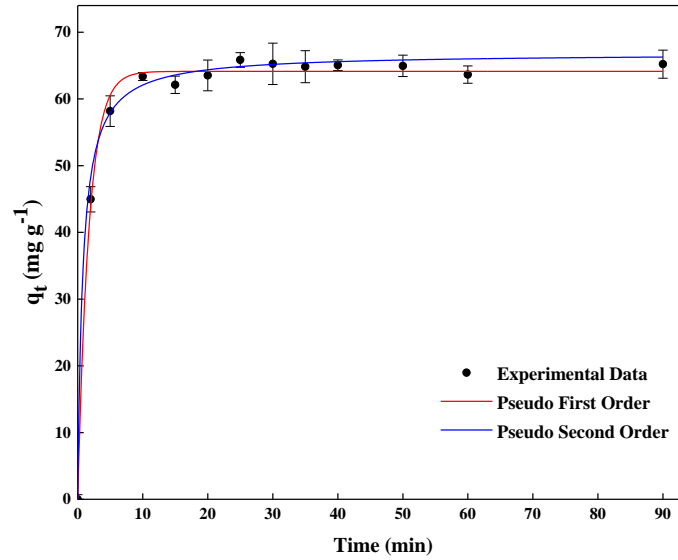


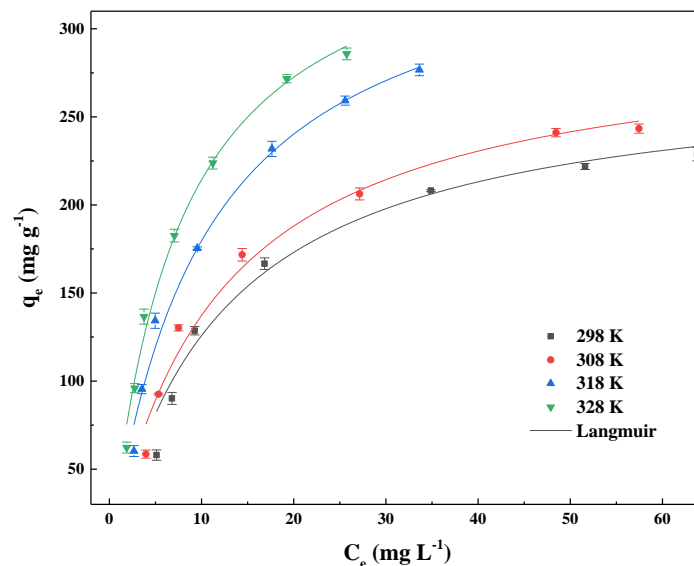
Table 4 - Kinetic parameters for IBD adsorption on CoFe₂O₄/chitosan magnetic composite.

| Model | |
|---|-------------------|
| PFO | |
| q_1 (mg g ⁻¹) | 64.1 ± 0.3 |
| k_1 (min ⁻¹) | 0.578 ± 0.041 |
| R^2 | 0.9986 |
| ARE (%) | 0.17 |
| PSO | |
| q_2 (mg g ⁻¹) | 66.8 ± 0.6 |
| k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹) | 0.019 ± 0.003 |
| R^2 | 0.9979 |
| ARE (%) | 1.28 |
| $q_{e(\text{exp})}$ | 64.3 ± 0.3 |

3.4. Equilibrium isotherms

Adsorption equilibrium isotherms were constructed in different temperatures, with IBD initial concentration ranging from 0 to 250 mg L⁻¹. The curves are presented in Figure 9. According to the Giles et al. classification, the equilibrium curves belong to L2 type. The initial curvature indicates that the more sites are filled by IBD, is more difficult for the dye molecules find available empty sites to be adsorbed [54]. It was verified in Figure 9 that the adsorption capacity increased with the temperature. Two facts can be contributed to this behavior. The first fact is related with the swelling effect of chitosan. At higher temperatures, chitosan polymeric network swells, increasing its free volume and consequently exposing more adsorption sites [55]. The other fact is the thermal collision effect [50].

Figure 9 - Adsorption isotherms of IBD on CoFe₂O₄/chitosan magnetic composite at 298, 308, 318 and 328 K (initial dye concentration from 0 to 250 mg L⁻¹, initial pH of 3.00 and adsorbent dosage of 0.75 g L⁻¹).



Experimental data were fitted to Freundlich and Langmuir models and the fitting results are shown in Table 5. Based on the determination coefficient (R^2) and average relative error (ARE), it was concluded that Langmuir was the best model to describe the IBD adsorption on CoFe₂O₄/chitosan magnetic composite. The k_L parameter from the Langmuir model increased from 0.077 to 0.126 L mg⁻¹ when the temperature increased from 298 to 328

K (Table 5). This demonstrated that the isotherm curves were more inclined at higher temperatures, and also, the adsorbent/adsorbate affinity was higher at 328 K. The q_m parameter also increased with the temperature, reaching 380.8 mg g^{-1} at 328 K.

Table 5 – Equilibrium parameters for IBD adsorption on $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ magnetic composite.

| Models | Temperature (K) | | | |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | 298 | 308 | 318 | 328 |
| Freundlich | | | | |
| $k_F (\text{mg g}^{-1}) (\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$ | 60.6 ± 0.5 | 64.1 ± 0.5 | 66.8 ± 0.5 | 76.5 ± 0.5 |
| $1/n_F$ | 0.337 ± 0.002 | 0.344 ± 0.002 | 0.418 ± 0.002 | 0.425 ± 0.002 |
| R^2 | 0.9676 | 0.9663 | 0.9773 | 0.9773 |
| ARE (%) | 7.40 | 15.23 | 4.64 | 17.53 |
| Langmuir | | | | |
| $q_m (\text{mg g}^{-1})$ | 284.5 ± 13.4 | 298.3 ± 14.4 | 362.7 ± 14.3 | 380.8 ± 13.4 |
| $k_L (\text{L mg}^{-1})$ | 0.077 ± 0.013 | 0.085 ± 0.007 | 0.098 ± 0.008 | 0.126 ± 0.011 |
| R^2 | 0.9791 | 0.9846 | 0.9919 | 0.9947 |
| ARE (%) | 3.74 | 4.50 | 6.12 | 2.19 |

In order to verify adsorption efficiency of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ for anionic dyes, maximum capacities of others chitosan crosslinked adsorbents were obtained for comparison purposes. Rashid et al. [26] prepared a chitosan–metal complex to adsorb reactive black 5 and found adsorption capacity of 349.2 mg g^{-1} . Chitosan microspheres were developed by Zhai et al. [38], and presented adsorption capacity of 207 mg g^{-1} for methyl orange dye. Zhang et al. [56] fabricated chitosan/graphene nanoplates for anionic dyes adsorption. They found adsorption capacities of 230.9 mg g^{-1} and 132.9 mg g^{-1} for methyl orange and acid red 1, respectively. A cross–linked chitosan/bentonite composite was prepared by Liu et al. [57], and the material reached adsorption capacity of 323.6 mg g^{-1} for Amino Black 10B. Comparing these values with the values presented by the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ composite (380.8 mg g^{-1}), it

can be seen that the adsorbent developed in this work demonstrated interesting and promising adsorption capacity.

3.5. Adsorption Thermodynamics

Adsorption thermodynamic was evaluated through standard values of Gibbs free energy change (ΔG^0), enthalpy change (ΔH^0) and entropy change (ΔS^0). The results regarding thermodynamic analysis are shown in Table 6. According to the negative ΔG^0 values, IBD adsorption on CoFe₂O₄/chitosan was a spontaneous and favorable process, mainly at 328 K, where presented the more negative ΔG^0 value. The calculated ΔH^0 and ΔS^0 values were positive, indicating energy consumption and a randomness increase in the solid/solution system interface during adsorption process, respectively. Possibly, the energy required to dehydrate the molecules able to be adsorbed, exceeded the energy released by the molecules when attached to the surface, leading to an endothermic process [58]. The ΔH^0 magnitude value supports that physical interactions were the responsible agents for IBD adsorption [59]. Specifically, the electrostatic interaction between SO₃⁻ and NH₃⁺ groups of IBD and chitosan, respectively.

Table 6 - Thermodynamic parameters for IBD adsorption on CoFe₂O₄/chitosan magnetic composite.

| T (K) | ΔG^0 (kJ mol ⁻¹) | ΔH^0 (kJ mol ⁻¹) | ΔS^0 (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹) |
|-------|--------------------------------------|--------------------------------------|--|
| 298 | -35.9 ± 0.2 | | |
| 308 | -37.4 ± 0.3 | | |
| 318 | -38.9 ± 0.1 | 12.9 ± 0.4 | 0.16 ± 0.02 |
| 328 | -40.9 ± 0.2 | | |

4. Conclusion

A CoFe₂O₄/chitosan magnetic composite was developed and applied for indigotine blue dye (IBD) removal from aqueous solution, seeking to avoid further separation steps after

adsorption process. FT-IR, XRD, BET, SEM, EDS and VSM techniques revealed that CoFe₂O₄/chitosan magnetic composite with good characteristics was successfully developed using a simple crosslinking methodology. From the above analyses, it can be inferred that the material is formed by an external layer of chitosan that covers the ferrite. VSM proved that a simple magnetic field is required for solid/liquid separation after the adsorption process.

CoFe₂O₄/chitosan magnetic composite was an excellent adsorbent to remove IBD dye from aqueous solutions. Using initial pH of 3.0 and adsorbent dosage of 0.75 g L⁻¹, adsorption equilibrium was attained at 15 min. The maximum adsorption capacity was 380.8 mg g⁻¹ at 328 K. Adsorption of IBD on CoFe₂O₄/chitosan magnetic composite was a spontaneous, favorable and endothermic process. The main advantages to use CoFe₂O₄/chitosan magnetic composite as dye adsorbent are simple synthesis, potential for magnetic separation, fast kinetics and high adsorption capacity.

References

- [1] M.G. Corradini, Synthetic food colors, in: G.W. Smithers (Eds.), Reference Module in Food Science, Elsevier Inc., Amsterdam, 2018, pp. 1–6.
- [2] D. Villaño, C. García-Viguera, P. Mena, Colors: Healthy Effects, in: B. Caballero, P.M. Finglas, F. Toldrá (Eds.), Encyclopedia of Food and Healthy, Elsevier Inc., Amsterdam, 2016, pp. 265–272.
- [3] P. Gregory, Classification of Dyes by Chemical Structure, in: D.R. Waring, G. Hallas (Eds.), Topics in Applied Chemistry, Plenum Press, New York, 1990, pp. 17–47.
- [4] V. Katheresan, J. Kansedo, S.Y. Lau, Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2018) 4676–4697.
- [5] G.L. Dotto, L.A.A. Pinto, Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism, *J. Hazard. Mater.* 187 (2011) 164–170.
- [6] S. Natarajan, H.C. Bajaj, R.J. Tayade, Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process, *J. Environ. Sci.* 65 (2018) 201–222.
- [7] L. Hossain, S.K. Sarker, M.S. Khan, Evaluation of present and future wastewater impacts of textile dyeing industries in Bangladesh, *Environ. Dev.* 26 (2018) 23–33.

- [8] R. Sarikaya, M. Selvi, F. Erkoç, Evaluation of potential genotoxicity of five food dyes using the somatic mutation and recombination test, *Chemosphere* 88 (2012) 974–979.
- [9] T.W. Leal, L.A. Lourenço, A.S. Scheibe, S.M.A.G.U. de Souza, A.A.U. de Souza, Textile wastewater treatment using low-cost adsorbent aiming the water reuse in dyeing process, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2018) 2705–2712.
- [10] G.L. Dotto, L.A.A. Pinto, Adsorption of food dyes onto chitosan: Optimization process and kinetic, *Carbohydr. Polym.* 84 (2011) 231–238.
- [11] J.L.O. Arias, A. Schneider, J.A.B. Andrade, A.A. Vieira, S.S. Caldas, E.G. Primel, Chitosan from shrimp shells: A renewable sorbent applied to the clean-up step of the QuEChERS method in order to determine multi-residues of veterinary drugs in different types of milk, *Food Chem.* 240 (2018) 1243–1253.
- [12] A. Shajahan, S. Shankar, A. Sathiyaseelan, K.S. Narayan, V. Narayanan, V. Kaviyaran, S. Ignacimuthu, Comparative studies of chitosan and its nanoparticles for the adsorption efficiency of various dyes, *Int. J. Biol. Macromol.* 104 (2017) 1449–1458.
- [13] P. Zhang, I. Lo, D. O'Connor, S. Pehkonen, H. Cheng, D. Hou, High efficiency removal of methylene blue using SDS surface-modified ZnFe₂O₄ nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci.* 508 (2017) 39–48.
- [14] H. Hosseinzadeh, S. Ramin, Effective removal of copper from aqueous solutions by modified magnetic chitosan/graphene oxide nanocomposites, *Int. J. Biol. Macromol.* 113 (2018) 859–868.
- [15] Z. Jia, W. Yujun, L. Yangcheng, M. Jingyu, L. Guangsheng, In situ preparation of magnetic chitosan/Fe₃O₄ composite nanoparticles in tiny pools of water-in-oil microemulsion, *React. Func. Polym.* 66 (2006) 1552–1558.
- [16] L. Zhou, J. Jin, Z. Liu, X. Liang, C. Shang, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions by the ethylenediamine-modified magnetic chitosan nanoparticles, *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 1045–1052.
- [17] D.H.K. Reddy, Y.S. Yun, Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification? *Coord. Chem. Rev.* 315 (2016) 90–111.
- [18] R.K. Kotnala, J. Shah, Ferrite materials: nano to spintronics regime, in: K.H.J. Buschow (Eds.), *Handbook of Magnetic Materials*, Elsevier Inc., Amsterdam, 2015, pp. 291–379.
- [19] B.J. Rani, M. Ravina, B. Saravanakumar, G. Ravi, V. Ganesh, S. Ravichandran, R. Yuvakkumar, Ferrimagnetism in cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles, *Nano-Struct. & Nano-Objects* 14 (2018) 84–91.

- [20] J. Venturini, R.Y.S. Zampiva, S. Arcaro, C.P. Bergmann, Sol-gel synthesis of substoichiometric cobalt ferrite (CoFe_2O_4) spinels: Influence of additives on their stoichiometry and magnetic properties, *Ceram. Int.* 44 (2018) 12381–12388.
- [21] A. Mazrouei, A. Saidi, Microstructure and magnetic properties of cobalt ferrite nano powder prepared by solution combustion synthesis, *Mater. Chem. Phys.* 209 (2018) 152–158.
- [22] J.C. Fariñas, R. Moreno, A. Pérez, M.A. García, M. García-Hernández, M.D. Salvador, A. Borrell, Microwave-assisted solution synthesis, microwave sintering and magnetic properties of cobalt ferrite, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 2360–2368.
- [23] Z. Zhou, S. Lin, T. Yue, T.C. Lee, Adsorption of food dyes from aqueous solution by glutaraldehyde cross-linked magnetic chitosan nanoparticles, *J. Food Eng.* 126 (2014) 133–141.
- [24] M. Rinaudo, Chitin and chitosan: Properties and applications, *Prog. Polym. Sci.* 31 (2006) 603–632.
- [25] J.S. Marques, J.A.O.D. Chagas, J.L.C. Fonseca, M.R. Pereira, Comparing homogeneous and heterogeneous routes for ionic crosslinking of chitosan membranes, *React. Func. Polym.* 103 (2016) 156–161.
- [26] S. Rashid, C. Shen, J. Yang, J. Liu, J. Li, Preparation and properties of chitosan-metal complex: Some factors influencing the adsorption capacity for dyes in aqueous solution, *J. Environ. Sci.* 66 (2018) 301–309.
- [27] C. Zheng, H. Zheng, Y. Wang, Y. Wang, W. Qu, Q. An, Y. Liu, Synthesis of novel modified magnetic chitosan particles and their adsorption performance toward Cr(VI), *Bioresour. Technol.* 267 (2018) 1–8.
- [28] Y. Wang, Y. Qi, Y. Li, J. Wu, X. Ma, C. Yu, L. Ji, Preparation and characterization of a novel nano-absorbent based on multi-cyanoguanidine modified magnetic chitosan and its highly effective recovery for Hg(II) in aqueous phase, *J. Hazard. Mater.* 260 (2013) 9–15.
- [29] A.L. Gurgel, J.M. Soares, D.S. Chaves, D.S. Chaves, M.M. Xavier, M.A. Morales, E.M. Baggio-Saitovitch, Size selected synthesis of CoFe_2O_4 nanoparticles prepared in a chitosan matrix, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 09A7461–09A7463.
- [30] Q. Lian, X.F. Zheng, T.F. Hu, Preparation and Adsorption Properties of Magnetic CoFe_2O_4 -Chitosan Composite Microspheres, *Russian J. Phys. Chem.* 89 (2015) 2132–2136.
- [31] E. Markiewicz, K. Chybczyńska, A.G. Zasadzińska, S. Borysiak, J. Wolak, M. Matczak, Dielectric properties of the chitosan-spinel CoFe_2O_4 composites, *Phase Trans.* 91 (2018) 1067–1080.

- [32] X.F. Zheng, Q. Lian, Synthesis and Evaluation of CoFe₂O₄–Chitosan Nanoparticles in Enhanced Oil Recovery, *J. Disp. Sci. Technol.* 36 (2018) 245–251.
- [33] J.M. Moura, B.S. Farias, D.A.S. Rodrigues, C.M. Moura, G.L. Dotto, L.A.A. Pinto, Preparation of chitosan with different characteristics and its application for biofilms production, *J. Polym. Environ.* 23 (2015) 470–477.
- [34] J.O. Gonçalves, G.L. Dotto, L.A.A. Pinto, Cyanoguanidine–crosslinked chitosan to adsorption of food dyes in the aqueous binary system, *J. Mol. Liq.* 211 (2015) 425–430.
- [35] L. Andjelković, M. Šuljagić, M. Lakić, D. Jeremić, P. Vulić, A.S. Nikolić, A study of the structural and morphological properties of Ni–ferrite, Zn–ferrite and Ni–Zn–ferrites functionalized with starch, *Ceram. Int.* 44 (2018) 14163–14168.
- [36] D.P. Lapham, J.L. Lapham, Gas adsorption on commercial magnesium stearate: Effects of degassing conditions on nitrogen BET surface area and isotherm characteristics, *Int. J. Pharm.* 530 (2017) 364–376.
- [37] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echil, D.C. Joy, A.D. Romig Jr., C.E. Lyman, C. Fiori, E. Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X–ray Microanalysis*, Plenum Press, New York, 1992.
- [38] L. Zhai, Z. Bai, Y. Zhu, B. Wang, W. Luo, Fabrication of chitosan microspheres for efficient adsorption of methyl orange, *Chin. J. Chem. Eng.* 26 (2018) 657–666.
- [39] M. Nisar, P.S. Thue, C.A. Heck, J.L.S. Cuaila, J. Geshev, E.C. Lima, M.M. Jacobi, G.B. Galland, Synthesis of polyethylene/nickel–carbon stimuli–responsive material under magnetic field at room temperature: Effect of the filler on the properties, *Eur. Polym. J.* 99 (2018) 378–383.
- [40] H. Mazaheri, M. Ghaedi, A. Asfaram, S. Hajati, Performance of CuS nanoparticle loaded on activated carbon in the adsorption of methylene blue and bromophenol blue dyes in binary aqueous solutions: Using ultrasound power and optimization by central composite design, *J. Mol. Liq.* 219 (2016) 667–676.
- [41] S.J. Mousavi, M. Parvini, M. Ghorbani, Experimental design data for the zinc ions adsorption based on mesoporous modified chitosan using central composite design method, *Carbohydr. Polym.* 188 (2018) 197–212.
- [42] Y.S. Ho, G. McKay, A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, *Trans. IChemE* 76 (1998) 332–340.
- [43] G. Blanchard, M. Maunaye, G. Martin, Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, *Water Res.* 18 (1984) 1501–1507.

- [44] T.V. Rêgo, T.R.S. Cadaval Jr., G.L. Dotto, L.A.A. Pinto, Statistical optimization, interaction analysis and desorption studies for the azo dyes adsorption onto chitosan films, *J. Colloid Interface Sci.* 411 (2013) 27–33.
- [45] M.T. Yagub, T.K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 209 (2014) 172–184.
- [46] H. Tran, H.P. Chao, A. Hosseini–Bandegharai, Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review, *Water Res.* 120 (2017) 88–116.
- [47] G.L. Dotto, J.M.N. Santos, E.H. Tanabe, D.A. Bertuol, E.L. Foletto, E.C. Lima, F. A. Pavan, Chitosan/polyamide nanofibers prepared by Forcspinning® technology: A new adsorbent to remove anionic dyes from aqueous solutions, *J. Clean. Prod.* 144 (2017) 120–129.
- [48] V.P. Senthil, J. Gajendiran, S.G. Raj, T. Shanmugavel, G.R. Kumar, C.P. Reddy, Study of structural and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanostructures, *Chem. Phys. Letters* 695 (2018) 19–23.
- [49] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez–Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069.
- [50] L. Sellaoui, G.L. Dotto, S. Wjihi, J.O. Gonçalves, L.A.A. Pinto, A.B. Lamine, A. Erto, Thermodynamic analysis of single and binary adsorption of Food Yellow 4 and Food Blue 2 on CC–chitosan: Application of statistical physics and IAST models, *J. Mol. Liq.* 232 (2017) 499–505.
- [51] B. Purnama, A.T. Wijayanta, S. Suharyana, Effect of calcination temperature on structural and magnetic properties in cobalt ferrite nano particles, *J. King Saud Univ. Sci.* In press (2018) 10.1016/j.jksus.2018.07.019.
- [52] N. Sangeneni, K. Taddei, N. Bhat, S. Shivashankar, Magnetic properties of superparamagnetic, nanocrystalline cobalt ferrite thin films deposited at low temperature, *J. Magn. Magn. Mater.* 465 (2018) 590–597.
- [53] J. Li, B. Jiang, Y. Liu, C. Qiu, J. Hu, G. Qian, W. Guo, H.H. Ngo, Preparation and adsorption properties of magnetic chitosan composite adsorbent for Cu²⁺ removal, *J. Clean. Prod.* 158 (2017) 51–58.

- [54] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *J. Chem. Soc.* 1 (1960) 3973–3993.
- [55] G.L. Dotto, J.M. Moura, T.R.S. Cadaval, L.A.A. Pinto, Application of chitosan films for the removal of food dyes from aqueous solutions by adsorption, *Chem. Eng. J.* 214 (2013) 8–16.
- [56] C. Zhang, Z. Chen, W. Guo, C. Zhu, Y. Zou, Simple fabrication of chitosan/graphene nanoplates composite spheres for efficient adsorption of acid dyes from aqueous solution, *Int. J. Bio. Macromol.* 112 (2018) 1048–1054.
- [57] Q. Liu, B. Yang, L. Zhang, R. Huang, Adsorption of an anionic azo dye by cross-linked chitosan/bentonite composite, *Int. J. Bio. Macromol.* (2015) 1129–1135.
- [58] I. Anastopoulos, G.Z. Kyzas, Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena?, *J. Mol. Liq.* 218 (2016) 174–185.
- [59] P. Saha, S. Chowdhury, Insight into adsorption thermodynamics, In: M. Tadashi (Eds.), *Thermodynamics*, InTech, China, 2011, pp. 349–365.

4.2 ARTIGO 2 – ALTERNATIVE SYNTHESIS FOR $ZnFe_2O_4$ /CHITOSAN MAGNETIC PARTICLES TO REMOVE DICLOFENAC FROM WATER BY ADSORPTION

Juliana M. N. dos Santos¹, Carolina R. Pereira¹, Edson L. Foletto¹, Guilherme L. Dotto^{1*}

¹Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria–UFSM, 1000 Roraima Avenue, 97105–900 Santa Maria, RS, Brazil.

Juliana Machado Nascimento dos Santos e-mail address: juhmsantos@hotmail.com

Carolina Rathke Pereira e-mail address: carolinarathke@hotmail.com

Edson Luiz Foletto e-mail address: efoletto@gmail.com

Guilherme Luiz Dotto* e-mail address: guilherme_dotto@yahoo.com.br

*Corresponding author: UFSM, 1000, Roraima Avenue, 97105-900, Santa Maria, RS, Brazil. E-mail address: guilherme_dotto@yahoo.com.br

Abstract

An easy preparation of magnetic particles with a chitosan external layer and zinc ferrite as core material was proposed. ZnFe₂O₄/chitosan particles were produced without any calcination step, characterized in detail and applied for diclofenac (DCF) uptake from aqueous solution. The magnetic properties were checked and revealed that the adsorbent particles have ability to be separated from the solution by an external magnetic field. Adsorption of DCF onto ZnFe₂O₄/chitosan particles was a fast process well represented by pseudo-second order kinetic model, favored at initial pH 4, with 0.2 g L⁻¹ of adsorbent dosage and reaching the equilibrium within 20 min. The S-shaped equilibrium isotherms were well predicted by BET liquid-phase multilayer model. The adsorption was an exothermic, spontaneous and favorable process. The feasibility to produce chitosan magnetic particles, coupled with fast adsorption kinetics, high capacity (188 mg g⁻¹), reusability (4 times) and the possibility to employ ZnFe₂O₄/chitosan particles for DCF adsorption, even in more concentrated solutions, were positive outcomes of this study.

Keywords: multilayer adsorption; diclofenac; magnetic chitosan.

1. Introduction

Monitoring the occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment is extremely required as the pharmaceutical industry expands and, the diversity of available drugs increases, as well as, its release into the nature [1]. The presence of these emerging compounds in environment is due the inappropriate disposal of expired drugs, elimination of active compounds in urine and feces of users, but mainly due pharmaceutical manufacturing discharges [2–4]. Independent of the discharge process, sewage treatment plants are the common fate of the pharmaceutical substances [5], and, this can be a problem, since the conventional treatments are not able to entirely degrade or even fully remove all kind of medicines. These compounds end up becoming xenobiotic agents by contaminating soils, rivers, ground waters and the ocean [6,7]. Diclofenac (2-[(2, 6-dichlorophenyl) amino] benzene acetic acid; DCF), is a non-steroidal drug widely used as painkiller in inflammatory diseases treatment like arthritis, migraine and gout. About 15% of the amount ingested is eliminated [8,9]. Despite the low concentration (from ng L⁻¹ to about 100 ng L⁻¹) and the

short half-life (from 10 min to 12 days) in seawater [10], diclofenac incidence in ocean has already been studied as the cause of diseases in marine animals [7,11]. European Union has already been concerned with monitoring and controlling this emerging pollutant and decided to include DCF in its First Watch List of the Water Framework Directive [12].

Technologies such as photo-degradation, flocculation, biodegradation, chlorination, ozonation, advanced oxidation processes and adsorption, have already been studied to remove and degrade DCF in aqueous media [13,14]. In this context, adsorption represents a viable and low-cost process, due to the relative operational simplicity, among other advantages [15,16]. Despite its high availability in nature, chitosan was little explored as adsorbent for DCF. Chitosan is a chitin derivate, which is the second most available biopolymer only behind cellulose [17]. Chitosan contains primary amines and hydroxyl as functional groups that may be protonate in acidic media providing a strong electrostatic attraction for anionic molecules as DCF [18,19]. However, its low stability for strong pH changes and, difficult separation from aqueous solution after the adsorption process limit its application on industrial scale [20].

The above limitations can be overcome if the crosslinking technique is applied. This technique improves the mechanical and chemical chitosan features and, enables the magnetic adsorbent synthesis [21]. As the magnetic chitosan particles are separated from solution by magnet approaching, the subsequent centrifugation and filtration steps, commonly used, and the related costs, are eliminated from the process [22]. The crosslinking of polymer chains around the magnetic material may be performed by covalent or ionic bonds [23], using epichlorohydrin, glutaraldehyde, ethylene glycol and others, but due the low cost, effective crosslinking capacity, glutaraldehyde is the most popular [24–26].

Between the magnetic materials that can be associated with chitosan as core material, ferrites are an excellent alternative since, unlike other iron oxides; they do not tend to oxidize and also has magnetic properties, high surface area, chemical and temperature stability [27,28]. The zinc ferrite (ZnFe_2O_4) is a normal spinel type and can be obtained by solvothermal methods, sol-gel reactions, chemical methods and microwave assisted combustion [20]. However, co-precipitation methodology combined with the zinc ferrite precursor salts represents the most simple, low cost, less toxic and high yield synthesis, often without calcinations step [29,30].

In order to propose a new adsorbent for DCF uptake from aqueous solutions, with magnetic features and easy synthesis, ZnFe_2O_4 /chitosan particles were produced without any

calcinations step and characterized in detail. Their magnetic properties were checked to verify if the adsorbent particles have ability to be separated from solution when an external magnetic field is applied. The DCF adsorption onto ZnFe_2O_4 /chitosan was evaluated under different conditions of pH and adsorbent dosage. The kinetic and equilibrium profiles together with thermodynamic adsorption behavior were also assessed.

2. Materials and methods

2.1. Reagents and materials

Diclofenac potassium (DCF) was acquired from Sigma–Aldrich Brasil Ltda. (Brazil) as an active pharmaceutical ingredient (analytical purity > 99.99%, molecular weight of $334.24 \text{ g mol}^{-1}$). Chitosan powder, with $85\pm 1\%$ deacetylation degree, $150\pm 3 \text{ kDa}$ molecular weight and $72\pm 3 \text{ mm}$ particle size, was obtained through alkali deacetylation of shrimp chitin (*P. brasiliensis*) [31]. Ferrite precursor reagents, hexahydrate iron ($\text{Fe}(\text{Cl}_3)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and anhydrous zinc chloride ($\text{Zn}(\text{Cl}_2)$), were supplied by Labsynth Ltda. (Brazil). Glutaraldehyde (50%), sodium hydroxide (98%), chloridric acid (37%) and ethanol (70%) were purchased from Vetec Ltda. (Brazil). All trial procedures were carried out using deionized water.

2.2. Preparation and characterization of zinc ferrite and chitosan magnetic particles

The preparation of adsorbent particles with magnetic properties was performed in two stages: the synthesis of ZnFe_2O_4 and the crosslinking of chitosan polymer chains around ZnFe_2O_4 .

Zinc ferrite (ZnFe_2O_4), synthesized through co–precipitation route. The precursors were $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and ZnCl_2 salts, used in 2:1 ratio (0.2 and 0.1 mol L^{-1}), respectively. In this procedure, the salts were dissolved in 200 mL deionized water at 358 K . Under stirring, 200 mL of 3.0 mol L^{-1} NaOH aqueous solution (iron oxide precipitating agent) were added drop wise. After precipitation, the suspension was heated to 398 K and kept under stirring for 2 h in order to provide the crystallization. The orange precipitate was washed to remove residual sodium hydroxide and spectator ions, and dried at 378 K for 12 h .

To synthesize ZnFe_2O_4 /chitosan magnetic particles, 200 mL of deionized water containing 0.5 g of ZnFe_2O_4 were mixed with 100 mL of a $2 \text{ wt}\%$ acetic acid solution with 1.5

g of chitosan dissolved, at 358 K. Chitosan crosslinking was then performed adding, under vigorous stirring, 4 mL of 50% glutaraldehyde solution for 1 h. The ZnFe₂O₄/chitosan magnetic particles were washed to neutral pH and dried at 358 K overnight.

The magnetic behavior of ZnFe₂O₄ and ZnFe₂O₄/chitosan particles was assessed applying a magnetic field (H) ranging from -20 KOe to +20 KOe, in a vibrating sample magnetometer (VSM) (EZ9, MicroSense) [32]. In morphological terms, the materials were evaluated through scanning electron microscopy (SEM) coupled to an energy dispersive spectroscopy system (EDS) (Jeol, JSM-6060) for semi-quantitative surface analysis, with images arranged at 20 kV [33]. N₂ at cryogenic temperature (Micrometrics, ASAP 2020) and Brunauer Emmett Teller (BET) method provided the specific surface area (S_{BET}), size and volume of pores [34]. X-ray powder diffractometry (XRD) (Rigaku, Miniflex 300) performed between 5.00° and 99.98°, at 3.6 ° min⁻¹, with Cu-K α as source, allowed to evaluate crystalline structure [35]. Chemical evidences of magnetic particles formation were verified by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) (Shimadzu, IR Prestige 2) [25].

2.3. Diclofenac adsorption trials

DCF adsorption onto ZnFe₂O₄/chitosan magnetic particles was evaluated in different values of pH and adsorbent dosage, and also, kinetic and equilibrium profiles attained. All adsorption assays were carried out in triplicate, in a finite batch system with 30 mL of drug solution (20 % ethanol v/v) (Marconi, MA 093, Brazil), under controlled temperature and constant stirring of 120 rpm. Solution initial pH values and ZnFe₂O₄/chitosan dosage ranged from 3 to 10 and 0.2 to 1.2 g L⁻¹, respectively. Drug initial concentrations ranged between 0 and 50 mg L⁻¹ and the temperatures evaluated were 298, 308, 318, 328 K. After each assay, ZnFe₂O₄/chitosan magnetic particles were pulled apart from solution by a magnet approaching. Using spectrophotometric technique to quantify DCF concentration remaining in solution (276 nm), it was possible to evaluate adsorption efficiency based on percentage dye removal (%R), equilibrium adsorption capacity (q_e) and adsorption capacity at any time (q_t), calculated by global mass balance.

ZnFe₂O₄ particles were also tested for DCF removal in order to ensure that chitosan, as part of magnetic particles, was the main responsible for drug adsorption. ZnFe₂O₄ adsorbed only 5% while ZnFe₂O₄/chitosan particles were able to remove about 75% of DCF. In view of these results, only the performance of ZnFe₂O₄/chitosan magnetic particles was evaluated.

2.4. Kinetic, equilibrium and thermodynamics analysis

The kinetic behavior of DCF adsorption onto ZnFe₂O₄/chitosan magnetic particles was predicted employing Pseudo–first order (PFO) and Pseudo–second order (PSO) models, in terms of DCF concentration, as presented by Equations 1 and 2, respectively [36]. In these Equations, C_t (mg L⁻¹) is the DCF concentration at any time (t, min) and C₀ (mg L⁻¹) is concentration at t=0 min; m (g) represents adsorbent mass and V (L), the solution volume. The theoretical values of equilibrium adsorption capacity (q_e, mg g⁻¹) and rate constants k₁ (min⁻¹) and k₂ (g mg⁻¹ min⁻¹) were the parameters estimated.

$$C_t = C_0 - \frac{q_e m}{V} (1 - \exp(-k_1 t)) \quad (1)$$

$$C_t = C_0 - \left(\frac{m}{V} \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \right) \quad (2)$$

The BET liquid–phase adsorption model (Equation 3) was adopted to describe equilibrium adsorption isotherms at 298, 308, 318 and 328 K [37]. Originally, BET model was used to understand gas–phase adsorption, assuming that already adsorbed molecules are able to form new active sites and thus allowing multilayer adsorption [38]. Ebadi et al. made modifications to original BET model in order to apply it to liquid–phase, as the reconsideration of upper layers equilibrium constant (k_L, L mg⁻¹) and liquid–phase equilibrium concentration (C_e, mg L⁻¹) variables previously reduced by Brunauer simplifications [37]. The DCF amount adsorbed in the ZnFe₂O₄/chitosan magnetic particles surface, as a monolayer, is represented by adsorption capacity (q_m, mg g⁻¹). The equilibrium constant in the first layer is represented by k_S (L mg⁻¹) and q_e (mg g⁻¹) is the equilibrium adsorption capacity experimentally obtained.

$$q_e = \frac{q_m k_S C_e}{((1 - k_L C_e)(1 - k_L C_e - k_S C_e))} \quad (3)$$

Thermodynamic analysis was performed calculating changes in standard Gibbs free energy (ΔG⁰, kJ mol⁻¹), enthalpy (ΔH⁰, kJ mol⁻¹) and entropy (ΔS⁰, kJ mol⁻¹ K⁻¹). According

to Lima et al. [38], Equation 4 make equilibrium constants estimated by BET model dimensionless (K_S or $K_L = K_g$, L mg⁻¹), where M_w is the DCF molecular weight (g mol⁻¹), [adsorbate]⁰ is the DCF standard concentration (1 mol L⁻¹) and γ is the dimensionless activity coefficient ($\gamma=1$ since solution is very diluted). The K_e^0 values were used to obtain ΔG^0 in Equation 5; ΔH^0 and ΔS^0 in Equation 6, also known as Van't Hoof equation, through linear regression, where R is the universal gas constant (8.314 J K⁻¹ mol⁻¹) [38].

$$K_e^0 = \frac{1000K_g M_w [\text{adsorbate}]^0}{\gamma} \quad (4)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_e^0) \quad (5)$$

$$\ln(K_e^0) = -\left(\frac{\Delta H^0}{RT}\right) + \left(\frac{\Delta S^0}{R}\right) \quad (6)$$

Statistical evaluation of kinetic and equilibrium mathematical models was performed with data analysis software (Statistica 7.0, StatSoft, Inc) through nonlinear estimation, using least squares as loss function. The fit quality was assessed through determination coefficient (R^2) and average relative error (ARE) [8,15].

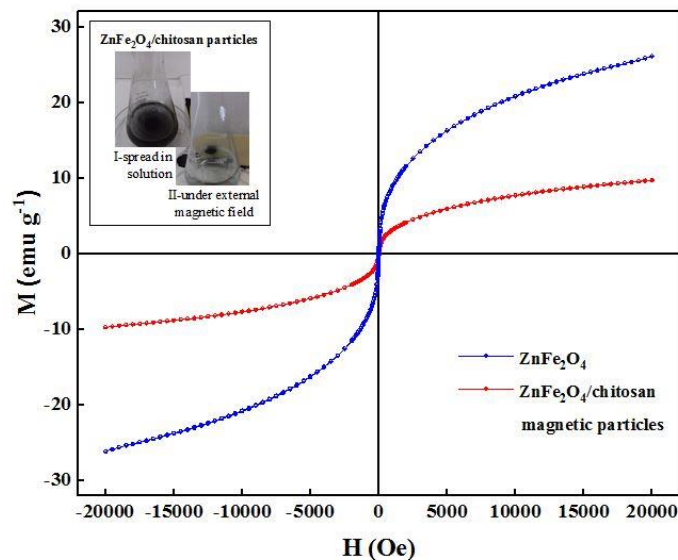
3. Results and discussion

3.1. Features of ZnFe₂O₄, chitosan and ZnFe₂O₄/chitosan magnetic adsorbent

The field-dependent magnetization curves drawn in Fig. 1 supported the idea to produce chitosan magnetic particles (red line) with zinc ferrite as core material (blue line). The absence of hysteresis loop in S-shaped curves indicated the superparamagnetic properties of both materials [39] and, is related to the low values of retentivity (0.167 and 0.044 emu g⁻¹) and coercivity (3.116 and 2.480 Oe). At room temperature, saturation magnetization (M_s) of ZnFe₂O₄ was higher than ZnFe₂O₄/chitosan particles, 26.16 and 9.75 emu g⁻¹, respectively. Surinwong and Rujiwatra [32] obtained nanoparticles of zinc ferrite through ultrasonic cavitation assisted solvothermal technique instead co-precipitation, and found M_s equal to 24.32 emu g⁻¹. In this work, the decrease in M_s after placing a chitosan external layer in the ferrite could happen due to magnetic moment suppressing caused by chitosan (no magnetic)

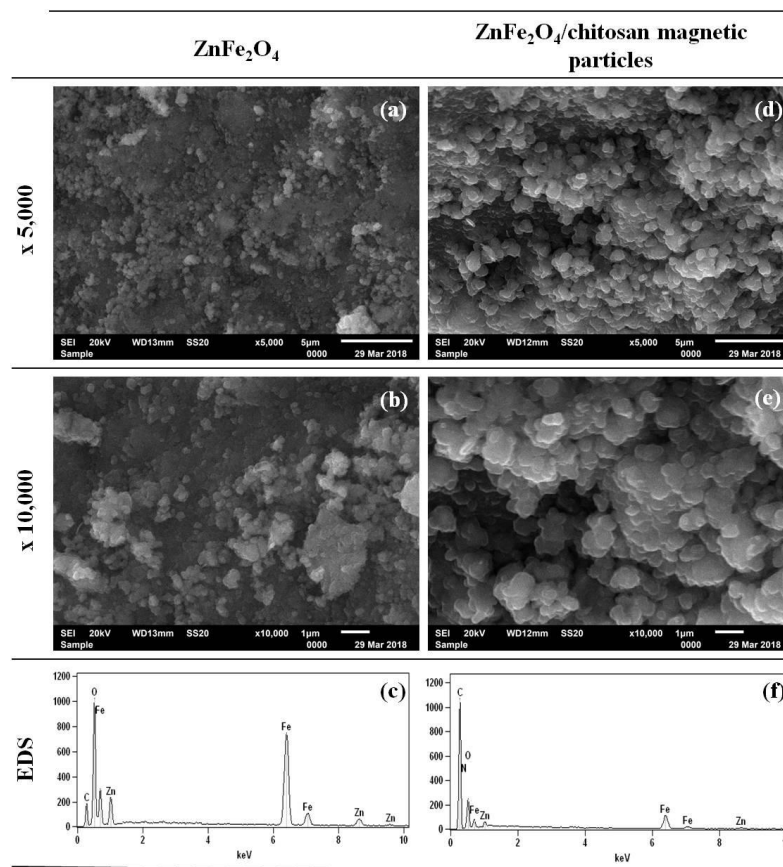
and ZnFe_2O_4 interactions. However, magnetic properties of ZnFe_2O_4 /chitosan particles were maintained. So, the adsorbent prepared in this work can be magnetically separated from the remaining solution as shown in highlighted box (Fig. 1).

Figure 1 – Magnetization hysteresis loops traced for ZnFe_2O_4 and ZnFe_2O_4 /chitosan magnetic particles (spread in solution and under external magnetic field in highlighted box).



The surface shape and morphology of magnetic particles, before and after crosslinking step, were analyzed through SEM images and EDS spectra (Fig. 2). SEM images corroborated the particulate nature of the material and their fairly spherical form. Tendency to agglomeration of ferrite particles, observed in Fig. 2 (a) and (b), is already known and its occurrence is due to high surface energy and magnetic dipolar interactions [27]. In Fig. 2 (d) and (e), SEM images of ZnFe_2O_4 /chitosan particles showed that chitosan coating led to smoother appearance, sharper grain boundaries and, consequently, less particles aggregation. EDS spectra depicted in Fig.2 (c) and (f) also endorsed the well succeed chitosan magnetic particles synthesis methodology. While chitosan characteristic elements (N and C) appeared only after crosslinking, Zn, Fe and O were presented in both spectra.

Figure 2 – SEM images and EDS spectra of ZnFe_2O_4 (a, b, c) and ZnFe_2O_4 /chitosan magnetic particles (d, e, f).



In Fig. 3, N_2 adsorption–desorption isotherms of ZnFe_2O_4 , chitosan and ZnFe_2O_4 /chitosan particles exhibited usual mesoporous material behavior (diameter varying from 2 to 50 nm). According to Sing et al. [40] isotherm curves are classified as type IV, with hysteresis H2. Values of specific surface area (S_{BET}), pore volume and pore size are presented in Table 1. After crosslinking stage, it was noticed a decrease in surface area from $223.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (ZnFe_2O_4) to $57.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (ZnFe_2O_4 /chitosan). A reduction in pore volume (0.317 to $0.083 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) and in pore diameter (7.1 to 6.4 nm) was also observed. All of these changes were a consequence of ZnFe_2O_4 filling out pores by chitosan and, consequently, represented a strong sign of adsorbent magnetic particles formation with ZnFe_2O_4 as core material and chitosan as an external layer. Even pore diameter of ZnFe_2O_4 /chitosan particles decreased when compared to chitosan powder (18.1 to 6.4 nm), the new diameter size was enough to adsorb DCF molecules that present diameters around 0.62 nm calculated using free software (Molinspiration, Cheminformatics).

Figure 3 – Nitrogen adsorption–desorption isotherms of ZnFe_2O_4 , chitosan and $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ magnetic particles.

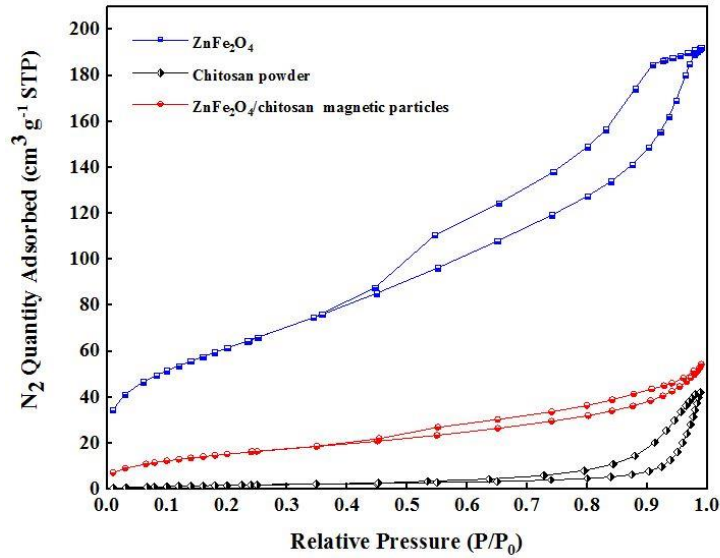


Table 1 – BET and BJH summary report for ZnFe_2O_4 , chitosan and $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ particles.

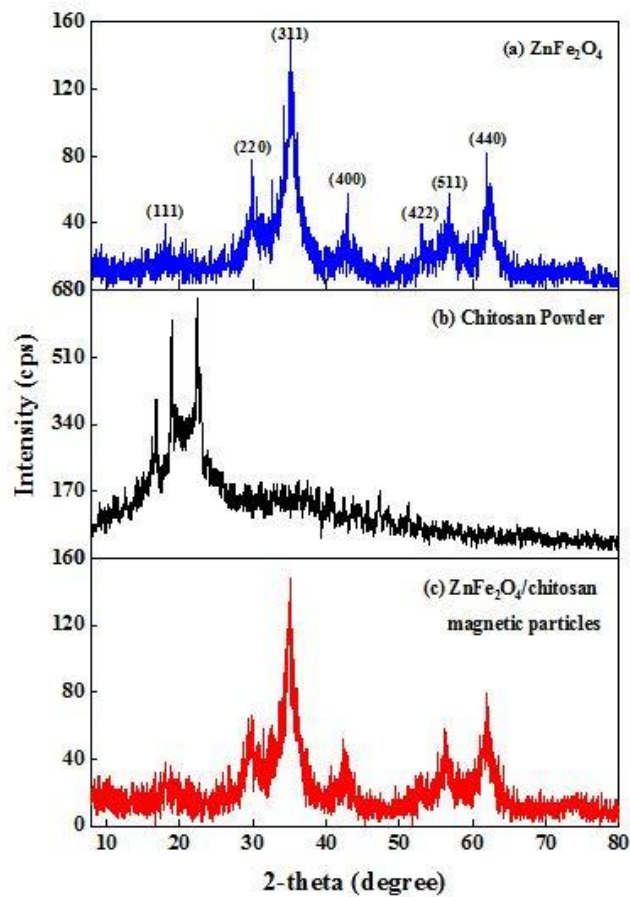
| Characteristic | ZnFe_2O_4 | Chitosan | $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ particles |
|--|---------------------------|-------------------|---|
| S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)* | 223.4 ± 1.5 | 7.6 ± 0.2 | 57.4 ± 0.6 |
| BJH desorption cumulative pore volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)* | 0.317 ± 0.006 | 0.065 ± 0.002 | 0.083 ± 0.001 |
| BJH desorption average pore diameter (nm)* | 7.1 ± 0.15 | 18.1 ± 0.12 | 6.4 ± 0.07 |

*mean \pm standard error (n=3).

Materials diffraction patterns are presented in Fig. 4. The blue line (Fig. 4a) represents a ZnFe_2O_4 typical pattern as the diffraction peaks complied to zinc ferrite standard peaks indexed in ICDD© database as Card Number 22–1012. However, its single–phase conformation cannot be confirmed only considering the absence of extra peaks, since X–ray powder diffraction technique are not able to detect low amount of crystalline impurities [41]. The ferrite covering with chitosan did not induce noticeable changes in zinc ferrite pattern,

making the $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ magnetic particles inherited the same crystalline structure of core material. This could be verified in the red line pattern (Fig. 4c) that kept the zinc ferrite reflection planes without any indicative of chitosan amorphous nature or even of the two deflection peaks presence observed in black line pattern (Fig. 4b) probably overlapped by strong peaks of ferrite.

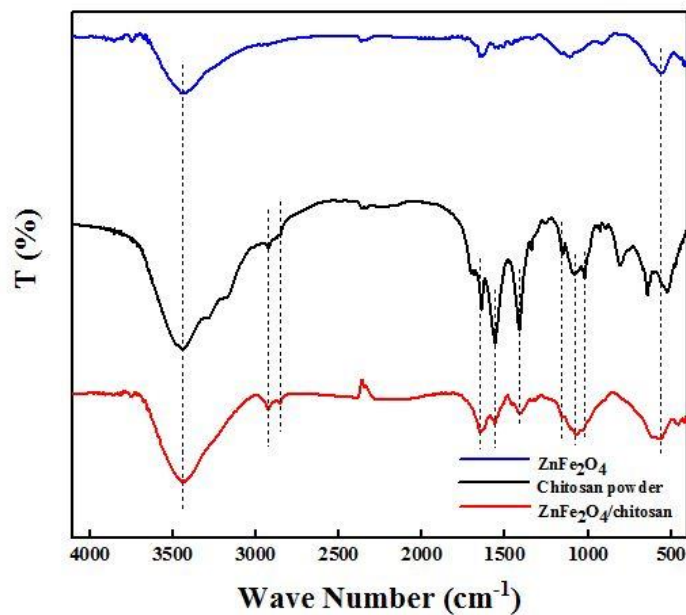
Figure 4 – XRD patterns of (a) ZnFe_2O_4 , (b) chitosan and (c) $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ magnetic particles.



The infrared spectra of ZnFe_2O_4 , chitosan powder and $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ particles are shown in Fig. 5 (scanning ranged from 375 to 4000 cm^{-1}). As usually known, the left half region above 2000 cm^{-1} presents relatively few peaks. Band at 3400 cm^{-1} is common for all materials and can be attributed to the presence of hydroxyl groups of adsorbed water (O–H stretching vibration bond) [25]. Bands around 2924 cm^{-1} ascribed symmetric and asymmetric stretching of C–H bonds of chitosan aliphatic chains [42]. On the spectra right region, there is

a greater number of bands as well as a greater variability of its intensities. In chitosan powder and chitosan magnetic particles, bands at 1648 and 1561 cm^{-1} are characteristics of C–O and N–H stretching vibrations of amide and amino groups, respectively [43]. At 1403 cm^{-1} , CH_2 bending could be evidenced [35]. Bands around 1160–1000 cm^{-1} denote the chitosan saccharide structure (stretching C–O–C bond) [35]. In ZnFe_2O_4 spectrum, the band at 560 cm^{-1} is typical of Fe–O stretching in ferrite tetraedric sites [44]. Comparison between the three materials spectra reinforce adsorption ability of ZnFe_2O_4 /chitosan magnetic particles, since it mainly presented chitosan chemical features after crosslinking, well known as a powerful adsorbent.

Figure 5 – FT-IR vibrational spectra of ZnFe_2O_4 , chitosan and ZnFe_2O_4 /chitosan magnetic particles.



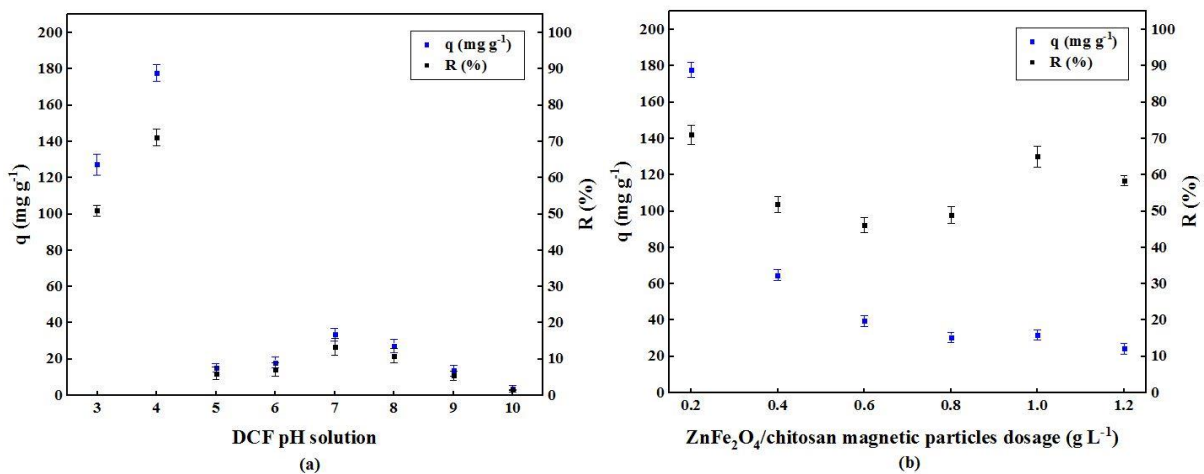
3.2. Effect of initial pH and ZnFe_2O_4 /chitosan dosage in DCF adsorption

Fig. 6 (a) shows q and %R values attained with 50 mg L^{-1} DCF solution ranging initial pH between 3 and 10, 0.2 g L^{-1} of ZnFe_2O_4 /chitosan magnetic particles, at 298K. Adsorption capacities and removal percentages increased as pH values decreased. This was due to tendency of chitosan amino groups to protonate in acid medium. When NH_2 protonate to NH_3^+ form, the interaction between adsorbent particles and adsorbate become easier, since

DCF molecules have acidic features ($pK_a=4$) [25,45]. In initial pH values greater than 5, chitosan surface is less protonate, making it difficult to interact with the drug [19]. Because this diclofenac solutions used in following adsorption tests had their pH adjusted to 4. Kevadiya et al. [46] studied a chitosan-based composite with drug delivery function for DCF and also evidenced that initial pH 4 provides a greater interaction between the drug and the polymer composite [46].

Concerning $ZnFe_2O_4$ /chitosan magnetic particles dosage, Fig. 6 (b) presents q and %R obtained experimentally using adsorbent dosage varying between 0.2 and 1.2 $g L^{-1}$, keeping 50 $mg L^{-1}$ DCF solution at initial pH 4. Adsorption capacity and adsorbent dosage were inversely proportional. The higher values of q were 180 $mg g^{-1}$, and were obtained using 0.2 $g L^{-1}$ of $ZnFe_2O_4$ /chitosan magnetic particles. The removal percentages ranged from 40 to 75% and presented no clear trend in relation to the adsorbent dosage. Based on higher q and removal values, 0.2 $g L^{-1}$ was the dosage selected for further tests.

Figure 6 – Effect of (a) initial pH and (b) adsorbent dosage on DCF adsorption onto $ZnFe_2O_4$ /chitosan magnetic particles.



3.3. Adsorption kinetics

The contact time between adsorbate and adsorbent is another factor that influences adsorption process. Therefore, the knowledge about kinetic profile of DCF uptake by $ZnFe_2O_4$ /chitosan magnetic particles is required in an adsorption system design. The experimental decay curve of DCF concentration as a function of time was obtained at 298 K,

with 0.2 g L^{-1} of ZnFe_2O_4 /chitosan adsorbent particles and initial solution concentration of 50 mg L^{-1} , at initial pH 4. In Fig. 7, in addition to the curve experimentally obtained, the concentration decay curves predicted by the Pseudo–first order (PFO) and Pseudo–second order (PSO) models are presented. It is easy to notice that, before achieving 5 min of process, the equilibrium concentration had dropped by 64% of initial concentration, indicating high availability of active sites and great interaction between DCF organic molecules and the magnetic adsorbent. In the next moment, repulsion caused by drug molecules already adsorbed may have slowed the adsorption. Within 20 min of operation, adsorption system achieved the equilibrium, with C_e reaching around 12 mg L^{-1} . Fitting results of experimental data to the PFO and PSO models are presented in Table 2. Based on R^2 (0.9941) and ARE (0.52%) values, PSO model was the most adequate to represent the DCF adsorption by ZnFe_2O_4 /chitosan magnetic particles. The agreement among equilibrium adsorption capacity values predicted by the model ($q_2=188.6\pm 1.5 \text{ mg g}^{-1}$) and the obtained in trials ($q_e=187.1\pm 1.4 \text{ mg g}^{-1}$), also evidenced the fitting quality. The attainment of equilibrium concentration in a fast way with high adsorption capacity at the same time are characteristics found in this study that may be useful for effluent treatments employed to remove dissolved DCF.

Figure 7 – Adsorption kinetic curve of DCF on ZnFe_2O_4 /chitosan magnetic particles (298 K, 120 rpm, initial DCF concentration of 50 mg L^{-1} , initial pH 4.00 and 0.2 g L^{-1} adsorbent dosage).

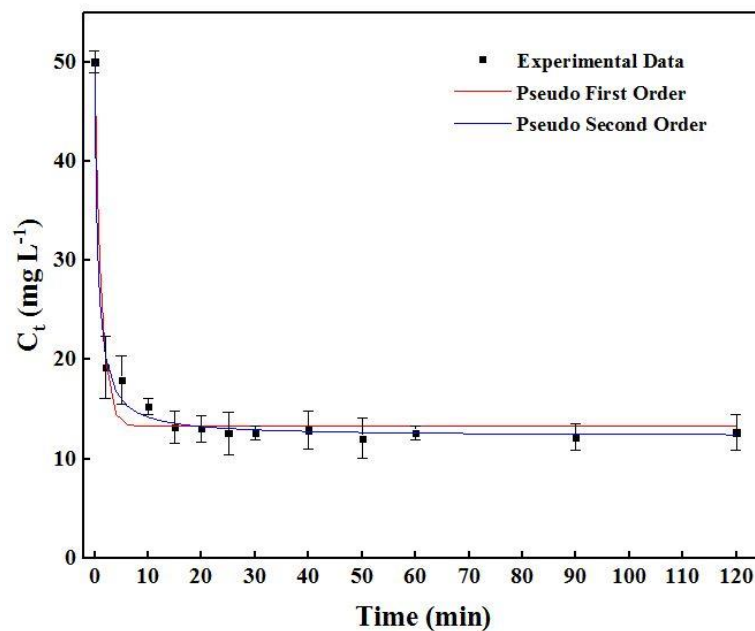


Table 2 - Kinetic parameters for DCF adsorption on ZnFe₂O₄/chitosan magnetic particles.

| PFO model | |
|--|---------------|
| q ₁ (mg g ⁻¹) | 183.6 ± 2.4 |
| k ₁ (min ⁻¹) | 0.845 ± 0.137 |
| R ² | 0.9792 |
| ARE (%) | 0.89 |
| PSO model | |
| q ₂ (mg g ⁻¹) | 188.6 ± 1.5 |
| k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹) | 0.009 ± 0.001 |
| R ² | 0.9941 |
| ARE (%) | 0.52 |
| q _{e exp} (mg g ⁻¹) | 187.1 ± 1.4 |

3.4. Adsorption isotherms

Equilibrium data evaluated at 298, 308, 318 and 328 K, ranging DCF initial concentration between 0 and 50 mg L⁻¹, are illustrate in Fig. 8. According to slope of curve first part and its shape when far from the origin, adsorption isotherms of DCF onto ZnFe₂O₄/chitosan magnetic particles have assumed S1 shaped-form [47]. Unlike conventional isotherms, in S isotherms type, the greater is solute adsorbed amount, the more easily remaining solute will be adsorbed as a cooperative adsorption (positive cooperativity) [48]. Then, BET liquid-phase adsorption model was adopted seeking to describe equilibrium behavior (fitting results are showed in Table 3). Based on higher determination coefficient values (R²>0.9564) and lower average relative error (ARE<18.39%), the BET multilayer adsorption model [49] adapted to liquid phase [37] was able to describe the equilibrium behavior of DCF uptake by ZnFe₂O₄/chitosan magnetic particles.

Figure 8 – Adsorption isotherms of DCF on ZnFe₂O₄/chitosan magnetic particles at 298, 308, 318 and 328 K (initial DCF concentration from 0 to 50 mg L⁻¹, initial pH 4.00 and 0.2 g L⁻¹ adsorbent dosage).

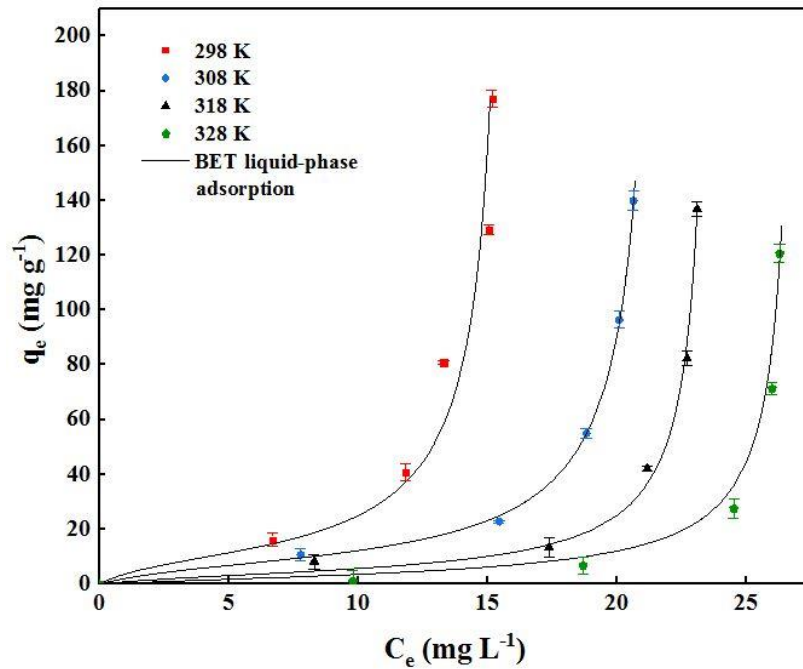


Table 3 - Equilibrium parameters for DCF adsorption on ZnFe₂O₄/chitosan magnetic particles.

| | Temperature (K) | | | |
|-----------------------------|-----------------|-------------|-------------|-------------|
| | 298 | 308 | 318 | 328 |
| BET | | | | |
| q_m (mg g ⁻¹) | 10.1±0.2 | 7.7±0.5 | 4.1±0.5 | 2.5±0.1 |
| k_S (L mg ⁻¹) | 0.477±0.003 | 0.323±0.002 | 0.22±0.001 | 0.109±0.001 |
| k_L (L mg ⁻¹) | 0.062±0.001 | 0.046±0.001 | 0.042±0.001 | 0.037±0.001 |
| R^2 | 0.9564 | 0.9995 | 0.9954 | 0.9961 |
| ARE (%) | 1.05 | 0.51 | 6.92 | 18.39 |

In general, temperature rising may induce a solute solubility enhance. It was not different for DCF that presented higher solubility in water/ethanol, when the temperature was increased, shifting the chemical equilibrium towards desorption, where the solute/solute interactions are more stable than solute/adsorbent interactions. Consequently, smaller values of q_m , k_S and k_L were found at 328 K. The parameters k_S and k_L express the equilibrium constant in first and in upper layers, respectively, and despite the lower capacity values in

monolayer (q_m) reached in this study, DCF have established higher affinity for chitosan magnetic particles when compared to affinity for the layer of DCF molecules already attached to adsorbent surface ($k_s \gg k_L$), probably due to different nature of binding involved (electrostatic and hydrogen bonds, respectively).

Information about S-shaped isotherms may support to explain the small values of monolayer capacity adsorption estimated by BET model at different temperatures. The real possibility of DCF molecules are monofunctional. DCF molecules presents a large hydrophobic moiety that does not interact with polar adsorbents such as $ZnFe_2O_4$ /chitosan particles, causing vertical packaging of these molecules on adsorbent surface. This may prevent other solute molecules from taking place at active adsorption sites still available [47]. The nature of the solvent is another factor that may have hindered DCF adsorption as monolayer, since water and ethanol were used as DCF solvent and its polar molecules could compete with solute molecules for active sites of chitosan magnetic particles [47]. Even though monolayer capacities attained small values, the equilibrium behavior suggested, along with cooperative adsorption, that chitosan magnetic particles could be efficiently employed for DCF uptake from solutions even at higher concentrations.

3.5. Adsorption thermodynamics

Information about energetic changes resulting from adsorption process are provided by thermodynamic parameters such Gibbs free energy (ΔG^0), enthalpy (ΔH^0) and entropy (ΔS^0). These parameters calculated for DCF multilayer adsorption onto $ZnFe_2O_4$ /chitosan particles are settled in Table 4. Negative values of ΔG^0 denoted the DCF adsorption as a favorable and spontaneous process both in monolayer (based on k_s) and in upper layers (based on k_L). The adsorption in all layers induced an energy release, as ΔH^0 parameters were negative. However, based on ΔH^0 magnitude values, the adsorption was more exothermic when DCF molecules were adsorbed in the monolayer [50]. Interaction between DCF and chitosan magnetic adsorbent led to higher value of binding energy ($-38.85 \pm 0.20 \text{ kJ mol}^{-1}$) that belongs to range of electrostatic bonds ($6-80 \text{ kJ mol}^{-1}$) [51], mainly between NH_3^+ and COO^- groups of chitosan and DCF, respectively. Binding energy related to interaction among DCF molecules in upper layers ($-13.60 \pm 0.42 \text{ kJ mol}^{-1}$) was lower and characterized as typical of hydrogen bonds ($4-13 \text{ kJ mol}^{-1}$) [51]. All this corroborate with statements made about DCF high affinity for $ZnFe_2O_4$ /chitosan particles when compared to affinity among DCF molecules

($k_s \gg k_L$), in sub-section 3.4 of this study. Values of ΔS^0 presented almost the same magnitude and were positive in both adsorption stages, indicating an increase of randomness on interface solid-solution during the adsorption [50].

Table 4 - Thermodynamic parameters for DCF adsorption on ZnFe₂O₄/chitosan magnetic particles.

| K_g (L mg ⁻¹) | T (K) | ΔG^0 (kJ mol ⁻¹) | ΔH^0 (kJ mol ⁻¹) | ΔS^0 (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹) |
|-----------------------------|-------|--------------------------------------|--------------------------------------|--|
| Based on k_s | 298 | -29.68±0.01 | -38.85±0.20 | 0.030±0.022 |
| | 308 | -29.67±0.01 | | |
| | 318 | -29.67±0.03 | | |
| | 328 | -28.63±0.01 | | |
| Based on k_L | 298 | -24.64±0.02 | -13.60±0.42 | 0.037±0.017 |
| | 308 | -24.67±0.01 | | |
| | 318 | -25.25±0.03 | | |
| | 328 | -25.69±0.02 | | |

3.6. Reusability

Adsorption/desorption cycles were performed to verify the adsorbent reusability. Several eluents were tested in different concentrations. It was found that NaOH 0.50 mol L⁻¹ presented the best efficiency. Using 1.0 g of DCF loaded adsorbent in 100 mL of NaOH solution, all adsorbate was removed from the solid within 30 min. This corroborates that electrostatic interactions occurred between DCF and ZnFe₂O₄/chitosan particles in the first layer. Five consecutive adsorption/desorption cycles were then realized and the original adsorption capacity (188 mg g⁻¹) was maintained for four times. In the 5th cycle, the adsorption capacity decreased to 20 mg g⁻¹. So, it can be concluded that ZnFe₂O₄/chitosan particles can be used four times with the same adsorption capacity.

4. Conclusions

The new adsorbent, ZnFe₂O₄/chitosan particles, proposed for DCF uptake with magnetic features and easy synthesis, was produced without any calcinations step and characterized in detail. Structure analysis performed through SEM/EDS, BET, XRD and FT-IR suggested that the adsorbent particles were formed by a chitosan external layer and zinc

ferrite as core material. Their magnetic properties were checked by VSM and revealed that the adsorbent particles have ability to be separated from solution when an external magnetic field is applied, avoiding further separation steps.

When applied for DCF adsorption, the $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ particles were able to reduce the initial DCF concentration from 50 to 12 mg L^{-1} within 20 min, with initial pH and adsorbent dosage of 4 and 0.2 g L^{-1} , respectively. This represented adsorption capacity of 188 mg g^{-1} . The S-shaped equilibrium isotherms were well predicted by BET liquid-phase multilayer model and indicated a cooperative adsorption. The adsorption of DCF was an exothermic, spontaneous and favorable process, mainly at 298 K, where higher adsorption capacity values were noticed. $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ particles presented reuse potential of four times with the same adsorption capacity. The feasibility of producing chitosan magnetic particles coupled with fast adsorption kinetics, high capacity and reusability, demonstrated that $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ particles is an excellent adsorbent for DCF removal from aqueous media.

Acknowledgements

The authors would like to thank CAPES (Brazilian Agency for Improvement of Graduate Personnel) and CNPq (National Council of Science and Technological Development) for the financial support.

References

- [1] Larsson, D.G.J., Pollution from drug manufacturing: review and perspectives, 2014. *Phil. Trans. R. Soc. B.* 369, 20130571. <http://dx.doi.org/10.1098/rstb.2013.0571>.
- [2] N. Politakis, A. Belavgeni, I. Efthimiou, N. Charalampous, C. Kourkouta, S. Dailianis, The impact of expired commercial drugs on non-target marine species: A case study with the use of a battery of biomarkers in hemocytes of mussels, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 148 (2018) 160–168. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.10.021>.
- [3] S.C. Cunha, A. Pena, J.O. Fernandes, Mussels as bioindicators of diclofenac contamination in coastal environments, *Environ. Pollut.* 225 (2017) 354–360. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.02.061>.

- [4] T.M. Scott, P.J. Phillips, D. W. Kolpin, K.M. Colella, E.T. Furlong, W.T. Foreman, J.L. Gray, Pharmaceutical manufacturing facility discharges can substantially increase the pharmaceutical load to U.S. wastewaters, *Sci. Total Environ.* 636 (2018) 69–79. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.160>.
- [5] A.M. Botero–Coy, D. Martínez–Pachón, C. Boix, R.J. Rincón, N. Castillo, L.P. Arias–Marín, L. Manrique–Losada, R. Torres–Palma, A. Moncayo–Lasso, F. Hernández, An investigation into the occurrence and removal of pharmaceuticals in Colombian wastewater, *Sci. Total Environ.* 642 (2018) 842–853. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.088>.
- [6] B. Halling–Sorensen, S.N. Nielsen, P.F. Lanzky, F. Ingerslev, H.C. Holten Liitzhofl, S.E. Jorgensen, Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment– A Review, *Chemosphere*, 36 (1998) 357–393. [https://doi.org/10.1016/S0045–6535\(97\)00354–8](https://doi.org/10.1016/S0045–6535(97)00354–8).
- [7] S. Schwarz, H. Schmieg, M. Scheurer, H.R. Köhler, R. Triebkorn, Impact of the NSAID diclofenac on survival, development, behaviour and health of embryonic and juvenile stages of brown trout, *Salmo trutta f. fario*, *Sci. Total Environ.* 607–608 (2017) 1026–1036. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.042>.
- [8] B.Y.Z. Hiew, L.Y. Lee, K.C. Lai, S. Gana, S. Thangalazhy–Gopakumar, G.T. Pan, T.C.K. Yang, Adsorptive decontamination of diclofenac by three–dimensional graphenebased adsorbent: Response surface methodology, adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Environ. Res.* 168 (2019) 241–253. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.09.030>.
- [9] B.Y.Z. Hiew , L.Y. Lee, X. J. Lee , S. Gan , S. Thangalazhy–Gopakumar, S. S. Lim , G.T. Pan, T.C.K. Yang, Adsorptive removal of diclofenac by graphene oxide: Optimization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 000 (2018) 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.07.034>.
- [10] B. Bonnefille, E. Gomez, F. Courant, A. Escande, H. Fenet, Diclofenac in the marine environment: A review of its occurrence and effects, *Mar. Pollut. Bull.* 131 (2018) 496–506. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.04.053>.
- [11] H. Yokota, Y. Taguchi, Y. Tanaka, M. Uchiyama, M. Kondo, Y. Tsuruda, T. Suzuki, S. Eguchi, Chronic exposure to diclofenac induces delayed mandibular defects in medaka (*Oryzias latipes*) in a sex–dependent manner, *Chemosphere* 210 (2018) 139–146. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.016>.

- [12] C. Escapa, R.N. Coimbra, S. Paniagua, A.I. García, M. Otero, Comparative assessment of diclofenac removal from water by different microalgae strains, *Algal Res.* 18 (2016) 127–134. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2016.06.008>.
- [13] M. Barczak, M. Wierzbicka, P. Borowski, Sorption of diclofenac onto functionalized mesoporous silicas: Experimental and theoretical investigations, *Microporous and Mesoporous Mater.* 264 (2018) 254–264. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.01.013>.
- [14] A. Gil, L. Santamaría, S.A. Korili, Removal of Caffeine and Diclofenac from Aqueous Solution by Adsorption on Multiwalled Carbon Nanotubes, *Colloid Interface Sci. Commun.* 22 (2018) 25–28. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2017.11.007>.
- [15] S.F. Soares, T. Fernandes, M. Sacramento, T. Trindade, A.L. Daniel-da-Silva, Magnetic quaternary chitosan hybrid nanoparticles for the efficient uptake of diclofenac from water, *Carbohydr. Polym.* 203 (2019) 35–44. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.09.030>.
- [16] C. Sophia A., E.C. Lima, Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 150 (2018) 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.026>.
- [17] B.R. Riegger, R. Kowalski, L. Hilfert, G.E.M. Tovar, M. Bach, Chitosan nanoparticles via high–pressure homogenization–assisted miniemulsion crosslinking for mixed–matrix membrane adsorbers, *Carbohydr. Polym.* 201 (2018) 172–181. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.07.059>.
- [18] B.R. Riegger, B. Bäurer, A. Mirzayeva, G.E.M. Tovar, M. Bach, A systematic approach of chitosan nanoparticle preparation via emulsion crosslinking as potential adsorbent in wastewater treatment, *Carbohydr. Polym.* 180 (2018) 46–54. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.002>.
- [19] A. Shajahana, S. Shankar, A. Sathiyaseelana, K.S. Narayana, V. Narayananb, V. Kaviyarasana, S. Ignacimuthuc, Comparative studies of chitosan and its nanoparticles for the adsorption efficiency of various dyes, *Int. J. Biol. Macromol.* 104 (2017) 1449–1458. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.05.128>.
- [20] P. Zhang, I. Lo, D. O’Connor, S. Pehkonen, H. Cheng, D. Hou, High efficiency removal of methylene blue using SDS surface–modified ZnFe₂O₄ nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci.* 508 (2017) 39–48. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.08.025>.
- [21] M. Rinaudo, Chitin and chitosan: Properties and applications, *Prog. Polym. Sci.* 31 (2006) 603–632. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001>.

- [22] H. Hosseinzadeh, S. Ramin, Effective removal of copper from aqueous solutions by modified magnetic chitosan/graphene oxide nanocomposites, *Int. J. Biol. Macromol.* 113 (2018) 859–868. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.03.028>.
- [23] J.S. Marques, J.A.O.D. Chagas, J.L.C. Fonseca, M.R. Pereira, Comparing homogeneous and heterogeneous routes for ionic crosslinking of chitosan membranes, *Reac. Func. Polym.* 103 (2016) 156–161. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2016.04.014>.
- [24] S. Rashid, C. Shen, J. Yang, J. Liu, J. Li, Preparation and properties of chitosan–metal complex: Some factors influencing the adsorption capacity for dyes in aqueous solution, *J. Environ. Sci.* 66 (2018) 301 – 309. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.04.033>.
- [25] T. Józwiak, U. Filipkowska, P. Szymczyk, J. Rodziewicz, A. Mielcarek, Effect of ionic and covalent crosslinking agents on properties of chitosan beads and sorption effectiveness of Reactive Black 5 dye, *Reac. Func. Polym.* 114 (2017) 58–74. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2017.03.007>.
- [26] S. Najireddi, V. Katyiar, R. Uppaluri, Pd(II) adsorption characteristics of glutaraldehyde cross–linked chitosan copolymer resin, *Int. J. Biol. Macromol.* 94 (2017) 72–84. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.09.088>.
- [27] D.H.K. Reddya, Y.S. Yuna, Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification? *Coord. Chem. Rev.* 315 (2016) 90–111. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.01.012>.
- [28] K.K. Kefeni, B.B. Mamba, T.A.M. Msagati, Application of spinel ferrite nanoparticles in water and wastewater treatment: A review, *Sep. Purif. Technol.* 188 (2017) 399–422. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.07.015>.
- [29] P.A. Vinosha, L.A. Mely, J.E. Jeronsia, S. Krishnanb, S. J. Das, Synthesis and properties of spinel ZnFe₂O₄ nanoparticles by facile co–precipitation route, *Opt.* 134 (2017) 99–108. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.01.018>.
- [30] R.R. Shahraki, M. Ebrahimi, S.A.S. Ebrahimi, S.Masoudpanah, Structural characterization and magnetic properties of superparamagnetic zinc ferrite nanoparticles synthesized by the coprecipitation method, *J. Magn. Mater.* 324 (2012), 3762–3765. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.06.020>.
- [31] J.M. Moura, B.S. Farias, D.A.S. Rodrigues, C.M. Moura, G.L. Dotto, L.A.A. Pinto, Preparation of chitosan with different characteristics and its application for biofilms production, *J. Polym. Environ.* 23 (2015) 470–477. <https://doi.org/10.1007/s10924-015-0730-y>.

- [32] S. Surinwong, A. Rujiwatra, Ultrasonic cavitation assisted solvothermal synthesis of superparamagnetic zinc ferrite nanoparticles, *Particuology* 11 (2013) 588–593. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2012.06.008>.
- [33] L. Zhai, Z. Bai, Y. Zhu, B. Wang, W. Luo, Fabrication of chitosan microspheres for efficient adsorption of methyl Orange, *Chin. J. Chem. Eng.* 26 (2018) 657–666. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.08.015>.
- [34] C. Wu, Y. Xu, S. Xu, J. Tu, C. Tian, Z. Lin, Enhanced adsorption of arsenate by spinel zinc ferrite nano particles: Effect of zinc content and site occupation, *J. Environ. Sci.* (2018) in Press. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.09.010>.
- [35] D. Nataraj, S. Sakkara, M. Meghwal, N. Reddy, Crosslinked chitosan films with controllable properties for commercial applications, *Int. J. Biol. Macromol.* 120 (2018) 1256–1264. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.08.187>.
- [36] R. Ocampo–Perez, R. Leyva–Ramos, J. Mendoza–Barron, R.M. Guerrero–Coronado, Adsorption rate of phenol from aqueous solution onto organobentonite: Surface diffusion and kinetic models, *J. Colloid Interface Sci.* 364 (2011) 195–204. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.08.032>.
- [37] A. Ebadi, J.S. Mohammadzadeh, A. Khudiev, What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? *Springer US Adsorption.* 15 (2009) 65–73. <https://doi.org/10.1007/s10450-009-9151-3>.
- [38] E.C. Lima, A. Hosseini–Bandegharai, J.C. Moreno–Piraján, I. Anastopoulos, A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption, *J. Mol. Liq.* 273 (2019) 425–434. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.048>.
- [39] S. Zhang, Y. Dong, Z. Yang, W. Yang, J. Wu, C. Dong, Adsorption of pharmaceuticals on chitosan–based magnetic composite particles with core–brush topology, *Chem. Eng. J.* 304 (2016) 325–334. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.087>.
- [40] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure & App. Chem.* 57 (1985) 603–619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>.
- [41] P. Laokul, V. Amornkitbamrung, S. Seraphin, S. Maensiri, Characterization and magnetic properties of nanocrystalline CuFe₂O₄, NiFe₂O₄, ZnFe₂O₄ powders prepared by

the Aloe Vera extract solution, *Curr. Appl. Phys.* 11 (2011) 101–108. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.06.027>.

[42] S. Briceño, J. Suarez, G. Gonzalez, Solvothermal synthesis of cobalt ferrite hollow spheres with chitosan, *Mat. Sci. Eng. C* 78 (2017) 842–846. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2017.04.034>.

[43] X.X. Liang, A.M. Omer, Z.H. Hu, Y.G. Wang, D. Yu, X.K. Ouyang, Efficient adsorption of diclofenac sodium from aqueous solutions using magnetic amine–functionalized chitosan, *Chemosphere*. 217 (2019) 270–278. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.023>.

[44] M. Gharagozlou, R. Bayati, Low temperature processing and magnetic properties of zinc ferrite nanoparticles, *Superlattices Microstruct.* 78 (2015) 190–200. <http://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2014.12.004>.

[45] P. Drillia, K. Stamatelatos, G. Lyberatos, Fate and mobility of pharmaceuticals in solid matrices, *Chemosphere*, 60 (2005) 1034–1044. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.01.032>.

[46] B.D. Kevadiya, S. Rajkumar, H.C. Bajaj, Application and evaluation of layered silicate–chitosan composites for site specific delivery of diclofenac, *Biocybern. Biomed. Eng.* 35 (2015) 120–127. <https://doi.org/10.1016/j.bbe.2014.08.004>.

[47] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, Studies in Adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *J. Chem. Soc.* 14 (1960) 3973–3993. <http://dx.doi.org/10.1039/jr9600003973>.

[48] V.J. Inglezakis, S.G. Pouloupoulos, H. Kazemian, Insights into the S–shaped sorption isotherms and their dimensionless forms, *Microporous Mesoporous Mat.* 272 (2018) 166–176. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.06.026>.

[49] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319. <http://10.1021/ja01269a023>.

[50] I. Anastopoulos, G.Z. Kyzas, Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid–phase adsorption phenomena? *J. Mol. Liq.* 218 (2016) 174–185. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.02.059>.

[51] D.M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, first ed., John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1984.

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os dois artigos apresentados na seção 4 têm como foco a síntese e a aplicação de compósitos magnéticos, contendo ferrita e quitosana, na remoção do corante aniônico azul indigotina e do fármaco diclofenaco, através de adsorção. No artigo 1, as partículas adsorventes, cujo núcleo é uma ferrita de cobalto, foram utilizadas para remover o corante aniônico azul indigotina. No artigo 2, as partículas magnéticas foram empregadas na remoção das moléculas de diclofenaco e tiveram como núcleo uma ferrita de zinco.

As ferritas de cobalto (CoFe_2O_4) e zinco (ZnFe_2O_4) foram sintetizadas da mesma maneira: via co-precipitação. A formação dos compósitos adsorventes, CoFe_2O_4 /quitosana e ZnFe_2O_4 /quitosana, ocorreu através da reticulação das cadeias poliméricas da quitosana, dissolvida em ácido acético, em torno das ferritas, utilizando glutaraldeído como agente reticulante. Tanto as ferritas como os compósitos formados foram caracterizados através de FT-IR, DRX, BET, MEV, EDS e VSM.

As análises de FTIR, DRX e MEV deixaram claro que os dois compósitos apresentaram o mesmo perfil morfológico. As bandas de absorção, nos espectros vibracionais FT-IR pós-reticulação, evidenciaram a presença de quitosana e a consequente formação dos compósitos. Nos difratogramas, os picos cristalinos bem como suas respectivas localizações, característicos da estrutura espinélica, se mantiveram após a reticulação e foram semelhantes para CoFe_2O_4 /quitosana e ZnFe_2O_4 /quitosana. As imagens obtidas através de MEV comprovaram a natureza particulada e ligeiramente esférica de todos os materiais. Também mostraram que o revestimento de quitosana reduziu a tendência a aglomeração das partículas, tornando os limites de grão mais nítidos.

Através das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e dos cálculos empregando o método de BET, foi possível perceber que ZnFe_2O_4 tem maior área superficial específica e maior volume de poro que CoFe_2O_4 . Essa diferença se manteve mesmo após a etapa de reticulação, responsável pela menor área superficial dos compósitos. As ferritas isoladas e os compósitos apresentaram mesoporosidade. Os espectros EDS dos compósitos apresentaram picos de carbono, oxigênio, ferro e nitrogênio em comum. Diferiram apenas em relação aos picos dos metais que dão nome a cada uma das ferritas, cobalto e zinco, respectivamente.

A diferença estrutural mais pronunciada entre os compósitos formados foi em relação à saturação magnética (M_s) e ao comportamento magnético de cada um deles. Enquanto a ferrita de cobalto e seu respectivo compósito apresentaram comportamento ferromagnético e maiores valores de M_s (50,34 e 16,45 emu g⁻¹, respectivamente), o comportamento da ferrita de zinco e seu compósito pode ser caracterizado como superparamagnético, com menores valores de M_s (26,16 e 9,75 emu g⁻¹, respectivamente). Segundo Laurent et al. (2017), o conceito de superparamagnetismo está muito próximo do conceito de ferromagnetismo, diferenciado-se apenas pela força existente entre os domínios magnéticos.

Tanto os materiais ferromagnéticos como os superparamagnéticos, antes de serem submetidos a um campo, não possuem magnetização espontânea, estando os domínios magnéticos orientados aleatoriamente. Ao aplicar um campo externo, estes domínios são orientados ao longo do eixo deste campo, atingindo um certo volume de magnetização (M_s). No ferromagnetismo, quando o campo externo é retirado, é observada a existência de uma força coerciva (H_c) que faz com que M_s seja reduzido lentamente da magnetização remanescente (M_R) até a magnetização zero, causando a histerese (LAURENT et al., 2017).

No superparamagnetismo, comportamento característico de partículas menores que 20 nm, os domínios voltam a estar orientados aleatoriamente no mesmo instante em que o campo é afastado, pois não há H_c e, portanto, não há histerese. Ambos os parâmetros, M_R e H_c , dependem da natureza e do tamanho dos materiais. A saturação de magnetização, no entanto, é influenciada apenas pela composição química. Isto explica os diferentes valores de M_s obtidos pelas ferritas consideradas neste estudo (LAURENT et al., 2017).

Em relação ao desempenho como adsorventes, é impraticável fazer qualquer comparação entre os compósitos sintetizados, visto que eles removeram moléculas distintas. Apesar de demonstrarem comportamentos diferentes sob o ponto de vista cinético, termodinâmico e de equilíbrio, cada um dos compósitos foi eficiente para remover os contaminantes considerados. Na prática, os resultados de adsorção obtidos comprovam que além da elevada área superficial e estabilidade química/mecânica do adsorvente, os processos adsorptivos são extremamente dependentes das interações adsorvente-adsorbato. Tudo isto considerando que após a reticulação, as partículas de ferrita $CoFe_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$ estão perfeitamente recobertas por quitosana e, assim, as únicas interações possíveis são quitosana—IBD e quitosana—DCF.

6 CONCLUSÕES

Os compostos adsorventes, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{quitosana}$ e $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{quitosana}$, com características magnéticas e de fácil síntese, foram produzidos sem qualquer etapa de calcinação e caracterizados minuciosamente. As análises estruturais, realizadas através de MEV, EDS, BET e FT-IR, indicaram que as partículas adsorventes são formadas por um núcleo de ferrita revestido externamente por uma camada de quitosana.

As investigações acerca das propriedades magnéticas utilizando VSM, revelaram que mesmo com diferentes valores de saturação de magnetização (16,45 e 9,75 emu g^{-1} para $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{quitosana}$ e $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{quitosana}$, respectivamente), as partículas adsorventes puderam ser separadas da solução quando um campo magnético externo foi aplicado, evitando etapas adicionais de separação após o uso, como as operações de centrifugação e filtração.

O compósito magnético $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{quitosana}$ foi um excelente adsorvente para remover o corante IBD de soluções aquosas. Ao adotar pH inicial 3 e dosagem de adsorvente de 0,75 g L^{-1} , o equilíbrio de adsorção foi atingido em apenas 15 min de operação. A capacidade máxima de adsorção, estimada pelo modelo de Langmuir, foi de 380,8 mg g^{-1} , a 328 K. Do ponto de vista termodinâmico, a adsorção de IBD, utilizando o compósito magnético adsorvente $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{quitosana}$, foi um processo espontâneo, favorável e endotérmico.

Quando aplicadas na adsorção de DCF, as partículas de $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{quitosana}$ foram capazes de reduzir a concentração inicial de DCF de 50 para 12 mg L^{-1} em 20 min, com pH inicial e dosagem de adsorvente de 4 e 0,2 g L^{-1} , respectivamente, apresentando uma capacidade de adsorção de 188 mg g^{-1} . As isotermas de equilíbrio em forma de S, que indicam uma adsorção cooperativa, foram previstas de forma consistente pelo modelo multicamadas de BET em fase líquida. A adsorção de DCF foi um processo exotérmico, espontâneo e favorável, principalmente a 298 K, onde foram observados maiores valores de capacidade de adsorção. O compósito $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{quitosana}$ apresentou potencial de reutilização, mantendo a capacidade de adsorção original, durante quatro bateladas.

A metodologia de síntese proposta por este trabalho é simples, não requer a utilização de equipamentos rebuscados, tampouco demanda condições operacionais de temperatura alta ou atmosfera controlada para evitar a oxidação dos materiais. Quando aliada às cinéticas rápidas e elevadas capacidades de adsorção verificadas, faz dos compósitos magnéticos

adsorventes formados, uma alternativa viável para a adsorção de corantes e fármacos em solução. Além disso, abre espaço para novos estudos que tenham como objetivo investigar a remoção de outras moléculas aniônicas através de adsorção.

REFERÊNCIAS

ALEXANDER, J. T.; HAI, F. I.; AL-ABOUD, T. M. Chemical coagulation-based processes for trace organic contaminant removal: Current state and future potential. **Journal of Environmental Management**, v. 111, p. 195-207, 2012.

ALONSO, J.; BARANDIARÁN, J. M.; BARQUÍN, L. F.; GARCIA-ARRIBAS, A. Magnetic Nanoparticles, Synthesis, Properties, and Applications. Inc: EL-GENDY et al. **Magnetic Nanostructured Materials From Lab to Fab Micro and Nano Technologies**, 1 ed. Elsevier, 2018, cap. 1, p. 1-40.

BABAN, A.; YEDILER, A.; CILIZ, N. K. Integrated water management and CP implementation for wool and textile blend processes. **Clean** **38**, v. 1, p. 84–90, 2010.

BASHEER, A. A. New generation nano-adsorbents for the removal of emerging contaminants in water. **Journal of Molecular Liquids**, v. 261, p. 583–593, 2018.

BRUNAUER, S.; EMMET, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of American Chemical Society**, v. 60, p. 309–319, 1938.

CHEN, F.; CHEN, M.; YANG, C.; LIU, J.; LUO, N.; YANG, G. Terbium-doped gadolinium oxide nanoparticles prepared by laser ablation in liquid for use as a fluorescence and magnetic resonance imaging dual-modal contrast agent. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, p. 1189–1196, 2015.

CLIMENT, F. L.; MOZAZ, R. S.; BARCELÓ, D. Incidence of anticancer drugs in an aquatic urban system: from hospital effluents through urban wastewater to natural environment. **Environmental Pollution**, v. 193, p. 216–223, 2014.

COURTIER, A.; CADIÈRE, A.; ROIG, B. Human pharmaceuticals: Why and how to reduce their presence in the environment. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 15, p. 77–82, 2019.

CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, v. 33, p. 399–447, 2008.

DOBLE, M.; KUMAR, A. **Biotreatment of Industrial Effluents**. 1 ed. Elsevier Inc., 2005, 336 p.

DOTTO, G. L.; SALAU, N. P. G.; PICCIN, J. S.; CADAVAL T. R. S.; PINTO, L. A. A. Adsorption Kinetics in Liquid Phase: Modeling for Discontinuous and Continuous

Systems.Inc: Bonilla-Petriciolet et al. (Coord.). **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**. 1 ed. Suíça: Springer, 2017, cap. 3, p. 53-74.

DOTTO, G. L.; SANTOS, J. M. N.; TANABE, E. H.; BERTUOL, D. A.; FOLETTTO, E. L.; LIMA, E. C.; PAVAN, F. A. Chitosan/polyamide nanofibers prepared by Forcespinning@technology: A new adsorbent to remove anionic dyes from aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**, v. 144, p. 120-129, 2017.

DU, T.; ZHO, L. F.; ZHANG, Q.; LIU, L. Y.; LI, G.; LUO, W. B.; LIU, H. K. Mesoporous structured aluminaosilicate with excellent adsorption performances for water purification. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 17, p. e00080, 2018.

EBADI, A.; MOHAMMADZADEH, J. S.; KHUDIEV, A. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? **Springer US Adsorption**, v. 15, p. 65–73, 2009.

FALÁS, P.; WICK, A.; CASTRONOVO, S.; HABERMACHER, J.; TERNES, T. A.; JOSS, A. Tracing the limits of organic micropollutant removal in biological wastewater treatment. **Water Research**, v. 95, p. 240-249, 2016.

FENG, Z.; ODELIUS, K.; RAJARAO, G. K; HAKKARAINEN, M. Microwave carbonized cellulose for trace pharmaceutical adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 346, p. 557–566, 2018.

GEANLKOPLIS, C. J. **Processos de Transporte y Operaciones Unitarias**. 3 ed. México: Compañía Editorial Continental, 1998.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in Adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, **Journal of Chemical Society**, v. 14, p. 3973–3993, 1960.

GISI, S.; LOFRANO, G.; GRASSI, M.; NOTARNICOLA, M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 9, p. 10–40, 2016.

GUILLOSSOU, R.; ROUX, J. L.; MAILLER, R.; VULLIET, E.; MORLAY, C.; NAULEAU, F.; GASPERI, J.; ROCHER, V. Organic micropollutants in a large wastewater treatment plant: What are the benefits of an advanced treatment by activated carbon adsorption in comparison to conventional treatment? **Chemosphere**, v. 218, p. 1050-1060, 2019.

HESSEL, C.; ALLEGRE, C.; MAISSEU, M.; CHARBIT, F.; MOULIN, P. Guidelines and legislation for dye house effluents. **Journal of Environmental Management**, v. 83, p. 171–180, 2007.

HO, Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, p. 171–177, 2004.

HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Water Research**, v. 34, p. 735–742, 2000.

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 4676–4697, 2018.

KAUSHIK, P.; MALIK, A. Fungal dye decolorization: Recent advances and future potential. **Environment International**, v. 35, p. 127-141, 2009.

KEFENI, K. K.; MAMBA, B. B.; MSAGATI, T. A. M. Application of spinel ferrite nanoparticles in water and wastewater treatment: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 188, p. 399–422, 2017b.

KEFENI, K. K.; MSAGATI, T. A. M.; MAMBA, B. B. Ferrite nanoparticles: Synthesis, characterisation and applications in electronic device. **Materials Science and Engineering B**, v. 215, p. 37–55, 2017a.

KNIDRI, H. E.; BELAABED, R.; ADDAOU, A.; LAAJEB, A.; LAHSINI, A. Extraction, chemical modification and characterization of chitin and chitosan. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 120, p. 1181–1189, 2018.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, v. 24, p. 1–39, 1898.

LAURENT, S.; HENOUMONT, C.; STANICKI, D.; BOUTRY, S.; LIPANI, E.; BELAID, S.; MULLER, R. N.; VANDER, L. Magnetic Properties. **MRI Contrast Agents from Molecules to Particles**. 1 ed. v. 4. Springer, 2017, cap. 2, p. 5-11.

LI, H.; LI, X.; CHEN, Y.; LONG, J.; ZHANG, G.; XIAO, T.; ZHANG, P.; LI, C.; ZHUANG, L.; HUANG, W. Removal and recovery of thallium from aqueous solutions via a magnetite-mediated reversible adsorption-desorption process. **Journal of Cleaner Production**, v. 199, p. 705-715, 2018.

LI, W.; MU, B.; YANG, Y. Feasibility of industrial-scale treatment of dye wastewater via bioadsorption technology. **Bioresource Technology**, (in press).

LIMA, E. C.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; MORENO-PIRAJÁN, J. C.; ANASTOPOULOS, I. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoff equation for calculation of the thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of Molecular Liquids**, v. 273, p. 425-434, 2019.

LIU, J. J.; WANG, X. C.; FAN, B. Characteristics of PAHs adsorption on inorganic particles and activated sludge in domestic wastewater treatment. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 5305–5311, 2011.

MA, H.; PU, S.; HOU, Y.; ZHU, R.; ZINCHENKO, A.; CHU, W. A highly efficient magnetic chitosan “fluid” adsorbent with a high capacity and fast adsorption kinetics for dyeing wastewater purification. **Chemical Engineering Journal**, v. 345, p. 556–565, 2018.

MAHDAVINIA, G. R.; MOSALLANEZHAD, A. Facile and green route to prepare magnetic and chitosan-crosslinked κ-carrageenan bionanocomposites for removal of methylene blue. **Journal of Water Process Engineering**, v. 10, p. 143–155, 2016.

MOGHADDAM, A. Z.; GHIAMATI, E.; POURASHURI, A.; ALLAHRESANI A. Modified nickel ferrite nanocomposite/functionalized chitosan as a novel adsorbent for the removal of acidic dyes. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 120, p. 1714–1725, 2018.

MOURYA, V. K.; INAMDAR, N. N. Chitosan-modifications and applications: Opportunities galore. **Reactive and Functional Polymers**, v. 68, p. 1013–1051, 2008.

MUZZARELLI, R. A. A.; BOUDRANT, J. MEYER, D.; MANNO, N.; DEMARCHIS, M.; PAOLETTI, M. G. Current views on fungal chitin/chitosan, human chitinases, food preservation, glucans, pectins and inulin: Attribute to Henri Braconnot, precursor of the carbohydrate polymers science, on the chitin bicentennial. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 995–1012, 2012.

NGOMSIK, A. F.; BEE, A.; DRAYE, M.; COTE, G.; CABUIL, V. Magnetic nano- and microparticles for metal removal and environmental applications: a review. **Comptes Rendus Chimie**, v. 8, p. 963-970, 2005.

PAKDEL, P. M.; PEIGHAMBARDoust, S. J. Review on recent progress in chitosan-based hydrogels for wastewater treatment application. **Carbohydrate Polymers**, v. 201, p. 264–279, 2018.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7 ed. New York: McGraw-Hill, 1997.

PICCIN, J. S.; CADAVAL, T. R. S.; PINTO, L. A. A.; DOTTO, G. L. Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations. Inc: Bonilla-Petriciolet et al. (Coord.). **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**. 1 ed. Suíça: Springer, 2017, cap. 2, p. 19-48.

RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Survey of recent trends in biochemically assisted degradation of dyes. **Chemical Engineering Journal**, v. 209, p. 520–530, 2012.

REDDY, D. H. K.; YUN, Y. S. Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification? **Coordination Chemistry Reviews**, v. 315, p. 90-111, 2016.

ROMAN, D. L.; ROMAN, M.; SLETTA, H.; OSTAFE, V.; ISVORAN, A. Assessment of the properties of chitin deacetylases showing different enzymatic action patterns. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v.88, p. 41-48, 2019.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. 1 ed. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons, 1984, 453 p.

SHALLA, A. H.; BHAT M. A.; YASEEN, Z. Hydrogels for removal of recalcitrant organic dyes: A conceptual overview. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 5938–5949, 2018.

SHARIATINIA, Z.; JALALI, A. M. Chitosan-based hydrogels: Preparation, properties and applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 115, p. 194–220, 2018.

- SIVASHANKARI, P. R.; PRABAHARAN, M. Deacetylation modification techniques of chitin and chitosan. Inc: JENNINGS, J. A.; BUMGARDNER, J. D. **Chitosan Based Biomaterials Volume 1**. Elsevier Ltda., 2017, cap. 5, p. 117-133.
- SOARES, S. F.; FERNANDES, T.; SACRAMENTO, M.; TRINDADE, T.; DANIEL-DASILVA, A. L. Magnetic quaternary chitosan hybrid nanoparticles for the efficient uptake of diclofenac from water. **Carbohydrate Polymers**, v. 203, p. 35–44, 2019.
- SONG, Q.; ZHANG, Z. J. Correlation between Spin-Orbital Coupling and the Superparamagnetic Properties in Magnetite and Cobalt Ferrite Spinel Nanocrystals, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 11205-11209, 2006.
- SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN, T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 91, p. 1915-1929, 2010.
- SZOTEK, Z.; TEMMERMAN, W. M.; KODDERITZSCH, D.; SVANE, A.; PETIT, L.; WINTER, H. Electronic structure of normal and inverse spinel ferrites from first principles. **Physical review B, Condensed matter**, v. 1, p 1-12, 2006.
- THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. **Adsorption Technology & Design**. 1 ed. Elsevier Inc., 1998, 288 p.
- TIWARI, B.; SELLAMUTHU, B.; OUARDA, Y.; DROGUI, P.; TYAGI, R. D. Gerardo Buelna, Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach. **Bioresource Technology**, v. 224, p. 1–12, 2017.
- TRAN, H. N.; YOU, S.-J.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; CHAO, H.-P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88-116, 2017.
- VAKILI, M.; RAFATULLAH, M.; SALAMATINIA, B.; ABDULLAH, A. Z.; IBRAHIM, M. H.; TAN, K. B.; GHOLAMI, Z.; AMOUZGAR, P. Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 113, p. 115–130, 2014.
- VALENZUELA, R. Novel Applications of Ferrites. **Physics Research International**, v. 1, p. 1-9, 2012.
- ZHANG, S.; DONG, Y.; YANG, Z.; YANG, W.; WU, J.; DONG, C. Adsorption of pharmaceuticals on chitosan-based magnetic composite particles with core-brush topology. **Chemical Engineering Journal**, v. 304, p. 325–334, 2016.
- ZHENG, C.; ZHENG, H.; WANG, Y.; SUN, Y.; AN, Y.; LIU, H.; LIU, S. Modified magnetic chitosan microparticles as novel superior adsorbents with huge “force field” for capturing food dyes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 367, p. 492–503, 2019.
- WU, F. -C.; TSENG, R. -L.; JUANG, R. -S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, p. 366-373, 2009.