

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

THAÍS APARECIDA CANDIDA BALBINO

**PREPARO DE ORGANOCOMPÓSITOS MAGNÉTICOS MODIFICADOS COM β -
CICLODEXTRINA E SUAS APLICAÇÕES NA REMOÇÃO DE COMPOSTOS
FENÓLICOS**

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2021**

THAÍS APARECIDA CANDIDA BALBINO

**PREPARO DE ORGANOCOMPÓSITOS MAGNÉTICOS MODIFICADOS COM β -
CICLODEXTRINA E SUAS APLICAÇÕES NA REMOÇÃO DE COMPOSTOS
FENÓLICOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do Programa de Pós-
Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de
Doctor Scientiae.

Orientador: Carlos Roberto Bellato

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2021**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

B172p
2021

Balbino, Thaís Aparecida Candida, 1993-

Preparo de organocompósitos magnéticos modificados com [beta]-ciclodextrina e suas aplicações na remoção de compostos fenólicos / Thaís Aparecida Candida Balbino. – Viçosa, MG, 2021.

163 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Carlos Roberto Bellato.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Compostos fenólicos. 2. Adsorção. 3. Fotocatálise.
4. Separação magnética. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 547.632

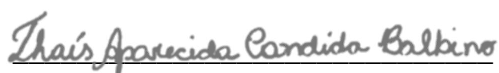
THAÍS APARECIDA CANDIDA BALBINO

**PREPARO DE ORGANOCOMPÓSITOS MAGNÉTICOS MODIFICADOS
COM β -CICLODEXTRINA E SUAS APLICAÇÕES NA REMOÇÃO DE
COMPOSTOS FENÓLICOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 17 de março de 2021.

Assentimento:



Thaís Aparecida Candida Balbino
Autora



Carlos Roberto Bellato
Orientador

Dedico este trabalho a todos os que sempre acreditaram em mim, especialmente à minha família e amigos.

AGRADECIMENTOS

Hoje vivo uma realidade que parece um sonho, mas foi preciso muito esforço, determinação, perseverança e ousadia para chegar até aqui, e nada disso eu conseguiria sozinha. Gostaria de agradecer primeiramente a Deus por me amparar nos momentos difíceis, me dar força para superar as dificuldades, mostrar o caminho nas horas incertas e me suprir em todas as minhas necessidades.

À minha família pelo incentivo.

Ao meu namorado por me apoiar e ter me dado forças para chegar até aqui.

Ao meu orientador professor Carlos Roberto Bellato pela ajuda e apoio concedidos, sendo sua participação fundamental para a realização deste trabalho.

À todos os professores da banca pela contribuição em minha formação acadêmica e profissional.

Aos amigos(as) do Laboratório de Instrumentação e Química Ambiental – LIQUAM: José Neto, Jaderson, Claudinéia, Alexsandra, Mariana, Ludimilla e Felipe pela agradável convivência, momentos felizes e contribuições para o aprimoramento deste trabalho.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química, pelos serviços prestados para realização deste trabalho.

Aos professores e queridos alunos do CESU da Prefeitura Municipal de Ervália-MG pelo apoio e agradável ambiente de trabalho. Meus alunos são meus exemplos de vida e superação que me incentivaram a aperfeiçoar meus conhecimentos para eles. Guardo cada um de vocês no coração!

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Uma coisa é certa: “Aqueles que passam por nós não vão sós, não nos deixam sós. Deixam um pouco de si, levam um pouco de nós.” (Antoine de Saint-Exupéry).

A todos vocês dedico esse trabalho e minha imensa gratidão!

Mais uma etapa foi vencida e tenho certeza de que tudo valeu a pena, mas sei que ainda é apenas o começo de uma vida cheia de realizações.

“Entender a vontade de Deus nem sempre é fácil, mas crer que ele está no comando e tem um plano pra nossa vida, faz a caminhada valer a pena!”

Autor Desconhecido

RESUMO

BALBINO, Thaís Aparecida Candida, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, março de 2021. **Preparo de organocompósitos magnéticos modificados com β -ciclodextrina e suas aplicações na remoção de compostos fenólicos.** Orientador: Carlos Roberto Bellato.

Os novos adsorventes magnéticos de hidrotalcita-óxido de ferro modificada com dodecilsulfato e β -ciclodextrina (Fe/HT-DS/ β -CD) e quitosana-óxido de ferro reticulada com epícloridrina modificada com etilenodiamina e β -ciclodextrina (Fe/QTR-EDA/ β -CD) foram avaliados na remoção de compostos fenólicos de solução aquosa. Os materiais apresentam a vantagem de serem facilmente removidos de solução aquosa pela aplicação de um campo magnético. De acordo com os resultados obtidos nos estudos de adsorção em batelada para Fe/HT-DS/ β -CD e Fe/QTR-EDA/ β -CD, a cinética de adsorção segue o modelo de pseudo-segunda ordem ($R^2 > 0,99$). A capacidade máxima de adsorção do fenol, p-nitrofenol e p-cresol pelo Fe/HT-DS/ β -CD foi de 216,08 mg g⁻¹, 255,63 mg g⁻¹ e 272,48 mg g⁻¹, respectivamente, e a capacidade máxima de adsorção do fenol, p-nitrofenol e p-cresol pelo Fe/QTR-EDA/ β -CD foi de 243,08 mg g⁻¹, 274,24 mg g⁻¹ e 298,35 mg g⁻¹, respectivamente, em pH 6 e 25 °C. Os parâmetros termodinâmicos indicam que a adsorção é espontânea para os dois adsorventes, endotérmica para Fe/HT-DS/ β -CD e exotérmica para Fe/QTR-EDA/ β -CD. Os adsorventes mostraram-se eficientes em até 5 ciclos consecutivos de reutilização. O catalisador magnético inédito Fe/HT- β -CD/TiO₂ foi sintetizado com sucesso e utilizado na fotodegradação de fenol como composto modelo. O fotocatalisador teve seu desempenho catalítico avaliado em um fotoreator equipado com uma lâmpada UV-vis (filtro de corte para $\lambda > 300$ nm). O fotocatalisador apresentou uma eficiência de degradação de fenol de 95% em soluções aquosas à 50 mg L⁻¹ e uma redução do carbono orgânico total (COT) de 70%, em 180 min. Os materiais sintetizados foram aplicados na remoção de compostos fenólicos de amostras de água de rio e efluente de indústria de celulose e papel e mostraram-se eficientes, sendo promissores para aplicações práticas.

Palavras-chave: β -ciclodextrina. Compostos fenólicos. Adsorção. Fotocatálise. Separação magnética.

ABSTRACT

BALBINO, Thaís Aparecida Candida, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, March, 2021. **Preparation of magnetic organocomposites modified with β -cyclodextrin and their applications in the removal of phenolic compounds.** Adviser: Carlos Roberto Bellato.

The new magnetic adsorbents of hydrotalcite-iron oxide modified with dodecyl sulfate and β -cyclodextrin (Fe/HT-DS/ β -CD) and chitosan-iron oxide cross-linked with epichlorohydrin and modified with ethylenediamine and β -cyclodextrin (Fe/QTR-EDA/ β -CD) were evaluated in the removal of phenolic compounds from aqueous solution. The materials have the advantage of being easily removed from the aqueous solution by applying a magnetic field. According to the results obtained in batch adsorption studies for Fe/HT-DS/ β -CD and Fe/QTR-EDA/ β -CD, the adsorption kinetics follow the second-order model ($R^2 > 0.99$). The maximum adsorption capacity of phenol, p-nitrophenol and p-cresol by Fe/HT-DS/ β -CD was 216.08 mg g⁻¹, 255.63 mg g⁻¹ and 272.48 mg g⁻¹, respectively, and the maximum adsorption capacity of phenol, p-nitrophenol and p-cresol by Fe/QTR-EDA/ β -CD was 243.08 mg g⁻¹, 274.24 mg g⁻¹ and 298.35 mg g⁻¹, respectively, at pH 6 and 25 °C. The thermodynamic parameters indicate that the adsorption is spontaneous for the two adsorbents, endothermic for Fe/HT-DS/ β -CD and exothermic for Fe/QTR-EDA/ β -CD. The adsorbents were shown to be efficient in up to 5 consecutive reuse cycles. The unprecedented magnetic catalyst Fe/HT- β -CD/TiO₂ was successfully synthesized and used in the photodegradation of phenol as a model compound. The photocatalyst had its catalytic performance evaluated in a photoreactor equipped with a UV-vis lamp (cut filter for $\lambda > 300$ nm). The photocatalyst showed a phenol degradation efficiency of 95% in aqueous solutions at 50 mg L⁻¹ and a reduction of total organic carbon (TOC) of 70%, in 180 min. The synthesized materials were applied in the removal of phenolic compounds from samples of river water and pulp and paper industry effluent and proved to be efficient, being promising for practical applications.

Keywords: β -cyclodextrin. Phenolic compounds. Adsorption. Photocatalysis. Magnetic separation.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I - PREPARO E AVALIAÇÃO DO ORGANOCOMPÓSITO MAGNÉTICO ÓXIDO DE FERRO/HIDROTALCITA INTERCALADA COM DODECILSULFATO/ β -CICLODEXTRINA PARA REMOÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS

- Figura 1.** Espectro de infravermelho de (a) β -CD, (b) DS, (c) HT-Cl, (d) óxido de ferro, (e) HT/ β -CD-50, (f) HT-DS, (g) HT-DS/ β -CD-50, (h) 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50, (i) 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50 (reuso).....48
- Figura 2.** Padrões de difração de Raios-X de (a) β -CD, (b) DS, (c) HT-Cl, (d) óxido de ferro, (e) HT/ β -CD-50, (f) HT-DS, (g) HT-DS/ β -CD-50, (h) 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50, (i) 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50 (reuso) (M = maguemita + magnetita).....50
- Figura 3.** Espectros Raman de (a) HT-Cl, (b) DS, (c) β -CD, (d) óxido de ferro, (e) 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50.....52
- Figura 4.** Imagens MEV de (a) HT-Cl, (b) HT-DS/ β -CD-50, (c) 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50 e espectro EDS de (d) HT-Cl, (e) HT-DS/ β -CD-50, (f) 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50.....54
- Figura 5.** Variação da quantidade dos componentes no adsorvente: (a) com diferentes quantidades de β -CD no HT-DS, (b) com diferentes quantidades de óxido de ferro no HT-DS/ β -CD-50. Condições: $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, dose = $1,0 \text{ g L}^{-1}$ e pH = 6,0.....55
- Figura 6.** (a) Medidas de potencial zeta dos adsorventes, (b) Efeito do pH na adsorção de FEN pelos compósitos, (c) Efeito do pH na adsorção de FEN, PNF e PCS pelo 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50. Condições: Dose = $1,0 \text{ g L}^{-1}$, $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ e tempo = 24 h.....57
- Figura 7.** (a) Estrutura do 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50 e (b) Mecanismo de interação com os compostos fenólicos.....59
- Figura 8.** (a) Efeito da dose na adsorção do FEN pelos compósitos, (b) Efeito da dose na adsorção de cada composto fenólico (FEN, PNF e PCS) pelo 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50. Condições: pH = 6,0, $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ e tempo = 24 h.....60
- Figura 9.** Efeito do tempo de contato: (a) adsorção do FEN pelos compósitos, (b) adsorção de soluções individuais de FEN, PNF e PCS pelo 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50, (c) adsorção na mistura de FEN, PNF e PCS pelo 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50. Condições: pH = 6,0, dose = $1,5 \text{ g L}^{-1}$ and $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$62
- Figura 10.** Modelo de difusão intrapartícula para a adsorção de compostos fenólicos. Condições: $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, dose = $1,5 \text{ g L}^{-1}$ e pH = 6,0.....65

Figura 11. Performance do 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50 em cinco ciclos consecutivos de adsorção/dessorção: (a) FEN, (b) PNF, (c) PCS. Condições: $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, tempo = 180 min, dose = $1,5 \text{ g L}^{-1}$ e pH = 6,0.....71

Figura 12. Adsorção de compostos fenólicos em amostras de efluentes de celulose e papel (ECP) e água de rio fortificadas com: mistura de compostos fenólicos (AR1), solução individual de FEN (AR2), PNF (AR3) e PCS (AR4) por 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50. Condições: Tempo = 180 min e dose = $1,5 \text{ g L}^{-1}$73

CAPÍTULO II - QUITOSANA RETICULADA MAGNÉTICA MODIFICADA COM ETILENODIAMINA E β -CICLODEXTRINA PARA REMOÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS

Figura 1. Espectros Infravermelhos de (a) QTR-EDA, (b) β -CD, (c) óxido de ferro, (d) 10-Fe/QTR-EDA, (e) QTR-EDA/ β -CD-25, (f) 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25, (g) 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25 (reuso).....90

Figura 2. Difração de Raios-X de (a) QTR-EDA, (b) β -CD, (c) óxido de ferro, (d) 10-Fe/QTR-EDA, (e) QTR-EDA/ β -CD-25, (f) 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25, (g) 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25/FEN (M = maghemita + magnetita).....91

Figura 3. Espectros Raman de (a) QTR-EDA, (b) β -CD, (c) óxido de ferro, (d) 10-Fe/QTR-EDA, (e) 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25.....92

Figura 4. Imagens MEV de (a) QT, (b) 10-Fe/QTR-EDA, (c) 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25.....94

Figura 5. Variação da quantidade dos componentes no adsorvente: (a) com diferentes quantidades de β -CD na QTR-EDA, (b) com diferentes quantidades de óxido de ferro no QTR-EDA/ β -CD-25. Condições: $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, dose = $1,0 \text{ g L}^{-1}$ e pH = 6,0.....95

Figura 6. (a) Medidas de potencial zeta dos adsorventes, (b) Efeito do pH na adsorção de FEN pelos compósitos, (c) Efeito do pH na adsorção de FEN, PNF e PCS pelo 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25. Condições: Dose = $1,0 \text{ g L}^{-1}$, $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ e tempo = 24 h.....96

Figura 7. Estrutura do 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25 e mecanismo de interação com os compostos fenólicos.....98

Figura 8. (a) Efeito da dose na adsorção de FEN pelos compósitos, (b) Efeito da dose na adsorção de FEN, PNF e PCS pelo 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25. Condições: pH = 6,0, $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ e tempo = 24 h.....99

Figura 9. Efeito do tempo de contato: (a) adsorção de FEN pelos compósitos, (b) adsorção das soluções individuais de FEN, PNF e PCS pelo 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25, (c) adsorção da

mistura de FEN, PNF e PCS (50 mg L ⁻¹ de cada) por 10-Fe/QTR-EDA/β-CD-25. Condições: pH = 6,0, dose = 1,5 g L ⁻¹ e C ₀ = 50 mg L ⁻¹	101
Figura 10. Modelo de difusão intrapartícula para a adsorção de compostos fenólicos. Condições: C ₀ = 50 mg L ⁻¹ , dose = 1,5 g L ⁻¹ e pH = 6,0.....	104
Figura 11. Performance do 10-Fe/QTR-EDA/β-CD-25 durante cinco ciclos consecutivos de adsorção/dessorção: (a) FEN, (b) PNF, (c) PCS. Condições: C ₀ = 50 mg L ⁻¹ , tempo = 120 min, dose = 1,5 g L ⁻¹ e pH = 6,0.....	110
Figura 12. Adsorção de compostos fenólicos no efluente de celulose e papel (ECP) e água de rio fortificada com: mistura de compostos fenólicos (AR1), solução individual de FEN (AR2), PNF (AR3) e PCS (AR4) por 10-Fe/QTR-EDA/β-CD-25. Condições: Tempo = 120 min e dose = 1,5 g L ⁻¹	112

CAPÍTULO III - PREPARO E AVALIAÇÃO DE HIDROTALCITA MODIFICADA COM β-CICLODEXTRINA/TiO₂/ÓXIDO DE FERRO PARA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE FENOL

Figura 1. Ilustração do fotorreator utilizado nos ensaios fotocatalíticos.....	129
Figura 2. Padrões de difração de raio-X: (A) HT-Cl, (B) óxido de ferro, (C) TiO ₂ , (D) 23-Fe/HT/TiO ₂ e (E) 23-Fe/HT-β-CD/TiO ₂ -11. M = magnetita + maguemita.....	131
Figura 3. Espectros de IV: (A) HT-Cl, (B) óxido de ferro, (C) TiO ₂ , (D) 23-Fe/HT/TiO ₂ e (E) 23-Fe/HT-β-CD/TiO ₂ -11.....	133
Figura 4. Espectros Raman: (A) HT-Cl, (B) β-CD, (C) óxido de ferro, (D) TiO ₂ , (E) 23-Fe/HT/TiO ₂ e (F) 23-Fe/HT-β-CD/TiO ₂ -11.....	134
Figura 5. (A) Espectro de absorção UV-Vis dos fotocatalisadores e (B) Determinação dos valores de band-gap (E _g) para os fotocatalisadores.....	136
Figura 6. MEV dos catalisadores: (A) HT-Cl, (B) 23-Fe/HT/TiO ₂ , (C) 23-Fe/HT-β-CD/TiO ₂ -11 e espectros EDS de (D) HT-Cl, (E) 23-Fe/HT/TiO ₂ , (F) 23-Fe/HT-β-CD/TiO ₂ -11.....	137
Figura 7. Atividade fotocatalítica dos catalisadores: (A) comparação da eficiência do catalisador e diferentes quantidades de TiO ₂ , (B) diferentes quantidades de óxido de ferro e (C) diferentes quantidades de β-CD na degradação de fenol. Concentração inicial de fenol 50 mg L ⁻¹ ; dosagem do catalisador 1,0 g L ⁻¹ ; temperatura de reação 30 ± 2 °C e pH inicial de 5,2.....	140

Figura 8. (A) Medidas de potencial zeta dos catalisadores, (B) Influência do pH na degradação de fenol pelo catalisador 23-Fe/HT-β-CD/TiO ₂ -11. Condições de reação: concentração inicial de fenol de 50 mg L ⁻¹ , 300 mg do fotocatalisador, temperatura de reação 30 ± 2 °C.....	141
Figura 9. Variação do teor total de carbono orgânico (COT) da solução durante a fotodegradação do fenol utilizando os catalisadores. Condições de reação: concentração inicial de fenol de 50 mg L ⁻¹ , 300 mg do fotocatalisador, temperatura de reação de 30 ± 2 °C e pH inicial de 5,2.....	142
Figura 10. Proposta de mecanismo de ativação fotocatalítica e degradação do fenol.....	143
Figura 11. Cinética de degradação de pseudo-primeira ordem para o fenol com diferentes fotocatalisadores usados para estimar os coeficientes Langmuir-Hinshelwood. Fenol analisado por: (A) CLAE-DAD e (B) COT. Condições de reação: concentração inicial de fenol de 50 mg L ⁻¹ , 300 mg do fotocatalisador, temperatura de reação de 30 ± 2 °C e pH inicial de 5,2.....	148
Figura 12. Ciclos de reutilização do catalisador 23-Fe/HT-β-CD/TiO ₂ -11 na fotodegradação do fenol sob irradiação. Concentração inicial do fenol 50 mg L ⁻¹ ; dosagem do catalisador 1,0 g L ⁻¹ ; temperatura de reação 30 ± 2 °C e pH inicial 5,2.....	150
Figura 13. Espectro de difração de raios-X do fotocatalisador 23-Fe/HT-β-CD/TiO ₂ -11: (A) antes e (B) após cinco ciclos de reutilização. M = magnetita + maghemita. Condições reacionais: concentração inicial de fenol 50 mg L ⁻¹ , dose de 300 mg fotocatalisador, temperatura de reação 30 ± 2 °C e pH inicial 5,2.....	151
Figura 14. Espectro de infravermelho do fotocatalisador 23-Fe/HT-β-CD/TiO ₂ -11: (A) antes e (B) após cinco ciclos de reutilização. Condições reacionais: concentração inicial de fenol 50 mg L ⁻¹ , dose de 300 mg fotocatalisador, temperatura de reação 30 ± 2 °C e pH inicial 5,2.....	152
Figura 15. Degradação de compostos fenólicos em efluente de celulose e papel (ECP) e água de rio fortificada com: mistura de compostos fenólicos (AR1), solução individual de fenol (AR2), p-cresol (AR3) e p-nitrofenol (AR4) por 23-Fe/HT-β-CD/TiO ₂ -11. Condições: dosagem do catalisador 1,0 g L ⁻¹ ; temperatura de reação 30 ± 2 °C; tempo 180 min.....	153

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I - PREPARO E AVALIAÇÃO DO ORGANOCOMPÓSITO MAGNÉTICO ÓXIDO DE FERRO/HIDROTALCITA INTERCALADA COM DODECILSULFATO/ β -CICLODEXTRINA PARA REMOÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS

Tabela 1. Composição química final e inicial e composição elementar dos adsorventes sintetizados.....	53
Tabela 2. Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula para adsorção de compostos fenólicos.....	64
Tabela 3. Parâmetros calculados pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para a adsorção de compostos fenólicos no 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50.....	67
Tabela 4. Capacidade de adsorção (q_{max}) de FEN, PNF e PCS por vários adsorventes.....	68
Tabela 5. Parâmetros termodinâmicos para a adsorção dos compostos fenólicos no 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50.....	69
Tabela 6. Caracterização físico-química do efluente de indústria de papel e celulose (etapa de pré-deslignificação) e da água de rio.....	73

CAPÍTULO II - QUITOSANA RETICULADA MAGNÉTICA MODIFICADA COM ETILENODIAMINA E β -CICLODEXTRINA PARA REMOÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS

Tabela 1. Composição química elementar dos adsorventes sintetizados.....	93
Tabela 2. Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula para a adsorção dos compostos fenólicos.....	103
Tabela 3. Parâmetros calculados pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para a adsorção dos compostos fenólicos no 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25.....	106
Tabela 4. Capacidade de adsorção (q_{max}) de FEN, PNF e PCS por vários adsorventes.....	107
Tabela 5. Parâmetros termodinâmicos de adsorção dos compostos fenólicos no 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25.....	108
Tabela 6. Caracterização físico-química do efluente de indústria de papel e celulose (etapa de pré-deslignificação) e da água de rio.....	111

CAPÍTULO III - PREPARO E AVALIAÇÃO DE HIDROTALCITA MODIFICADA COM β -CICLODEXTRINA/TiO₂/ÓXIDO DE FERRO PARA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE FENOL

Tabela 1. Composição química final e energia de band-gap (E_g) dos fotocatalisadores.....	138
Tabela 2. Degradação de fenol por diferentes catalisadores suportados com TiO ₂	146
Tabela 1. Constante aparente (K_{app}), tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) e coeficiente de determinação (R^2) para o modelo de Langmuir-Hinshelwood para a fotodegradação do fenol de acordo com as análises de CLAE-DAD e COT.....	149
Tabela 4. Caracterização físico-química do efluente de indústria de papel e celulose (etapa de pré-deslignificação) e da água de rio.....	154

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

β -CD - β -ciclodextrina

CLAE-DAD - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector de arranjo linear de fotodiodos

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT – Carbono Orgânico Total

DRX - Difractometria de Raios-X

DS – Dodecilsulfato

EAA – Espectroscopia de Absorção Atômica

EDA – Etilenodiamina

EDS – Do inglês que significa Espectroscopia de Energia Dispersiva

ERD – Espectroscopia de reflectância difusa

E_g – Energia de band-gap

Fe – óxido de ferro

FEN - fenol

HDL – Hidróxido Duplo Lamelar

HT – Hidrotalcita

IV – Espectroscopia de Infravermelho

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

N.A. – Número de abertura, quantidade de luz que passa pela lente objetiva do espectrômetro

Raman

PCS – p-cresol

PCZ – Ponto de Carga Zero

PNP – p-nitrofenol

QTR – Quitosana Reticulada

TiO₂ – Dióxido de Titânio

H⁰ – Entalpia

G⁰ – Energia de Gibbs

S⁰ – Entropia

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL.....	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	31
CAPÍTULO I - PREPARO E AVALIAÇÃO DO ORGANOCOMPÓSITO MAGNÉTICO ÓXIDO DE FERRO/HIDROTALCITA INTERCALADA COM DODECILSULFATO/β-CICLODEXTRINA PARA REMOÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS.....	40
Resumo.....	40
Resumo Gráfico.....	41
1. Introdução.....	42
2. Experimentos.....	44
2.1. <i>Materiais</i>	44
2.2. <i>Síntese da HT-DS</i>	44
2.3. <i>Síntese da HT/β-CD, HT-DS/β-CD e Fe/HT-DS/β-CD</i>	44
2.4. <i>Caracterização dos materiais</i>	45
2.5. <i>Experimentos de adsorção</i>	45
3. Resultados e discussão.....	47
3.1. <i>Espectroscopia no Infravermelho</i>	47
3.2. <i>Difração de Raios-X</i>	49
3.3. <i>Espectroscopia Raman</i>	51
3.4. <i>Análise microscópica, elementar e textural</i>	52
3.5. <i>Estudo da adsorção por diferentes materiais</i>	55
3.6. <i>Efeito do pH</i>	56
3.7. <i>Dose do adsorvente</i>	59
3.8. <i>Efeito do tempo de contato</i>	60
3.9. <i>Cinética de adsorção</i>	62
3.10. <i>Isotermas e termodinâmica de adsorção</i>	65
3.11. <i>Reuso do adsorvente</i>	70
3.12. <i>Aplicação em efluentes de indústria de papel e celulose e água de rio</i>	72
4. Conclusão.....	74
Referências Bibliográficas	75

CAPÍTULO II - QUITOSANA RETICULADA MAGNÉTICA MODIFICADA COM ETILENODIAMINA E β-CICLODEXTRINA PARA REMOÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS.....	82
Resumo.....	82
Resumo Gráfico.....	83
1. Introdução.....	84
2. Experimentos.....	85
2.1. <i>Materiais.....</i>	85
2.2. <i>Síntese do Fe/QTR-EDA e do Fe/QTR-EDA/β-CD.....</i>	85
2.3. <i>Caracterização dos materiais.....</i>	87
2.4. <i>Experimentos de adsorção.....</i>	87
3. Resultados e discussão	89
3.1. <i>Espectroscopia no Infravermelho</i>	89
3.2. <i>Difração de Raios-X.....</i>	90
3.3. <i>Espectroscopia Raman.....</i>	92
3.4. <i>Análise microscópica, elementar e textural</i>	93
3.5. <i>Estudo da adsorção por diferentes materiais.....</i>	94
3.6. <i>Efeito do pH.....</i>	95
3.7. <i>Dose do adsorvente.....</i>	99
3.8. <i>Efeito do tempo de contato</i>	100
3.9. <i>Cinética de adsorção.....</i>	101
3.10. <i>Isotermas e termodinâmica de adsorção.....</i>	104
3.11. <i>Reuso do adsorvente.....</i>	109
3.12. <i>Aplicação em amostras reais</i>	110
4. Conclusão	113
Referências Bibliográficas.....	113

CAPÍTULO III - PREPARO E AVALIAÇÃO DE HIDROTALCITA MODIFICADA COM β-CICLODEXTRINA/TiO₂/ÓXIDO DE FERRO PARA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE FENOL	123
Resumo.....	123
Resumo Gráfico.....	124
1. Introdução.....	125
2. Experimentos.....	127
2.1. <i>Materiais e reagentes.....</i>	<i>127</i>
2.2. <i>Síntese do Fe/HT-β-CD/TiO₂.....</i>	<i>127</i>
2.3. <i>Caracterização dos catalisadores.....</i>	<i>128</i>
2.4. <i>Experimentos fotocatalíticos.....</i>	<i>128</i>
3. Resultados e discussão.....	130
3.1. <i>Caracterização dos fotocatalisadores.....</i>	<i>130</i>
3.1.1. <i>Difração de Raio-X.....</i>	<i>130</i>
3.1.2. <i>Espectroscopia no Infravermelho.....</i>	<i>132</i>
3.1.3. <i>Espectroscopia Raman.....</i>	<i>133</i>
3.1.4. <i>Determinação dos valores de band-gap.....</i>	<i>135</i>
3.1.5. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Energia Dispersiva e composição química.....</i>	<i>137</i>
3.2. <i>Atividade fotocatalítica.....</i>	<i>138</i>
3.3. <i>Cinética de fotodegradação do fenol.....</i>	<i>146</i>
3.4. <i>Reuso.....</i>	<i>150</i>
3.5. <i>Aplicação em amostras reais.....</i>	<i>152</i>
4. Conclusão.....	154
Referências Bibliográficas.....	155
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	162
PERSPECTIVAS FUTURAS.....	163

1. INTRODUÇÃO GERAL

A poluição da água por compostos orgânicos é resultante de diversas atividades industriais, isso têm gerado grande preocupação aos pesquisadores e órgãos governamentais envolvidos no controle de poluição do meio ambiente (Sekabira et al., 2010). Os fenóis são poluentes orgânicos comuns no ambiente com alta toxicidade e carcinogenicidade, estabilidade estrutural e resistência à biodegradação, mesmo em baixas concentrações (Yin et al., 2015).

A Resolução nº 430 do CONAMA de 13/05/2011, dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento e estabelece as condições e padrões de lançamentos de efluentes complementando e alterando a Resolução nº 357 de 17/03/2005. Esta resolução segue o procedimento reportado em Métodos Padrão para Examinação de Águas e Rejeitos e estabelece o valor de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ como o limite máximo de fenóis nos corpos de água (CONAMA, 2011). Assim, para cumprir as exigências ambientais e preservação da qualidade da água é essencial o tratamento de águas contaminadas antes de seu descarte. Como forma de tratamento podemos aplicar a adsorção com Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL).

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) são hidróxidos metálicos mistos e possuem a fórmula geral expressa por $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}A_{x/n}^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, onde M^{2+} e M^{3+} representam, respectivamente, cátions metálicos di e trivalente, A^{n-} um ânion de carga n , x é a razão entre os cátions di e trivalente e m o número de moléculas de água. Estes compostos são constituídos de camadas carregadas positivamente, também chamadas de lamelas, semelhantes à estrutura lamelar da brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), e uma região interlamelar negativa composta de ânions e moléculas de água (Toledo et al., 2011). A principal classe dos HDL são as hidrotalcitas (HT), que possuem como cátion divalente o Mg^{2+} e como cátion trivalente o Al^{3+} . Os ânions (A^{n-}) e as moléculas de água interlamelares podem ser trocados por outros ânions, o que faz das hidrotalcitas bons trocadores aniônicos (Burrueco et al., 2013).

Os HDLs têm baixo custo, podem ser preparados facilmente e são adsorventes muito eficientes, o que tornam esses materiais adequados para a aplicação em tratamento de águas residuárias (Extremera et al., 2012). Os HDL podem ser modificados com moléculas orgânicas, como exemplo a intercalação de dodecilsulfato na hidrotalcita para adsorção do corante azul de metileno (Miranda et al., 2014), adsorção de compostos orgânicos aniônicos e polares como na remoção de pesticidas (Cornejo et al., 2008), fenol e nitrofenol (Chen et al., 2009).

A intercalação de surfactantes aniônicos como o dodecilsulfato (DS) na HT aumenta o espaço entre as camadas e modifica suas propriedades superficiais na intercamada de hidrofílica

para hidrofóbica. A natureza hidrofóbica e acessibilidade da região interlamelar destes organocompósitos fazem com que estes materiais sejam promissores na adsorção de poluentes orgânicos não iônicos (Bruna et al., 2012). Além das argilas minerais, os biopolímeros como a quitina e quitosana são amplamente aplicados na adsorção.

A quitosana é um biopolímero obtido a partir da quitina, além de ser biodegradável, e não é tóxica. Também tem sido amplamente usada em tratamento de águas, entre outras aplicações, devido a seu alto poder de adsorção. A quitosana tem sido utilizada em biotecnologia, como suporte para catalisadores metálicos e pode ser modificada com β -ciclodextrinas (β -CD) (Pereira et al., 2020).

As β -ciclodextrinas (β -CD) são oligossacarídeos cíclicos solúveis em água que consistem em sete unidades de glicose conectadas através de ligações α -(1,4). A cavidade da ciclodextrina torna-a interessante para a solubilização de compostos hidrofóbicos de baixo peso molecular (Van de Manakker et al., 2009). A formação dos complexos supramoleculares, entre a ciclodextrina e moléculas hidrofóbicas (como o DS), envolve vários processos termodinâmicos como a liberação das moléculas de água de alta energia do interior da cavidade, o efeito hidrofóbico proveniente da retirada de moléculas de água das partes hidrofóbicas que serão inseridas na cavidade da ciclodextrina e interações intermoleculares (força de van der Waals, interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio) entre a molécula hóspede e o hospedeiro (ciclodextrina) (Chen et al., 2012). As ciclodextrinas têm sido bastante usadas como carreadoras de fármacos e compostos fenólicos removendo-os de solução aquosa por interações hidrofóbicas e intermoleculares, além de apresentar baixa toxicidade e liberá-los facilmente (Benko & Király, 2012).

A grande vantagem do processo de adsorção é a possibilidade de recuperação dos compostos fenólicos e a reutilização do adsorvente em outros processos. Caso a recuperação dos compostos fenólicos e a reutilização do adsorvente não sejam de interesse ou inviável, a degradação fotocatalítica torna-se uma alternativa satisfatória e eficaz na remoção dos contaminantes da água.

A degradação fotocatalítica consiste na irradiação, por luz visível ou ultravioleta, sobre um semicondutor inorgânico como o TiO_2 , que sofre processos de excitação eletrônica promovendo elétrons de sua banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) com geração de uma lacuna (h^+) na banda de valência. Essas lacunas apresentam potenciais bastantes positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V. Este potencial é suficientemente alto para gerar radicais $\text{HO}\cdot$ a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico. O mecanismo de degradação não se dá

exclusivamente através do radical hidroxila mas também através de outras espécies radicalares derivadas de oxigênio (O_2 , HO_2 , etc.) formadas pela captura de elétrons foto gerados. Portanto, neste processo de foto excitação eletrônica, o fotocatalisador torna-se um agente oxidante ou redutor muito eficiente (Gao et al., 2013; Hsiao et al., 2014; Chala et al., 2014).

A tecnologia magnética é uma solução eficaz para remover o adsorvente e o catalisador facilmente da solução aquosa por meio da aplicação de um campo magnético, diminuindo o tempo e o custo na recuperação do material (Toledo et al., 2013; Miranda et al., 2014).

O fenol foi utilizado como composto modelo para os testes fotocatalíticos por estar presente em diversos efluentes industriais e ser um composto tóxico e nem sempre métodos tradicionais conseguem eliminá-lo ou pelo menos transformá-lo em formas menos tóxicas (Tzompantzi et al., 2014; Yang et al., 2014).

Diante das possíveis aplicações dos materiais supracitados, este trabalho foi dividido em três capítulos. No capítulo 1, já publicaaado no jornal *Applied Clay Science*, 193 (2020), foi sintetizado o compósito magnético óxido de ferro-hidrotalcita intercalada com dodecilsulfato e β -ciclodextrina (Fe/HT-DS/ β -CD) com propriedades adsortivas, sendo aplicado na remoção de compostos fenólicos (fenol, p-nitrofenol e p-cresol). No capítulo 2, já publicado no jornal *Colloids and Surface A*, 602 (2020), foi sintetizado o adsorvente magnético óxido de ferro-quitosana reticulada com epiclorigrina e modificada com etilenodiamina e β -ciclodextrina (Fe/QTR-EDA/ β -CD) para remoção de compostos fenólicos. No capítulo 3 foi sintetizado um catalisador com propriedades magnéticas, baseado em hidrotalcita modificada com β -ciclodextrina e TiO_2 (Fe/HT- β -CD/ TiO_2) para fotodegradação de fenol. Os materiais inéditos sintetizados foram aplicados na remoção de compostos fenólicos (fenol, p-nitrofenol e p-cresol) de amostras de água de rio e efluente de indústria de celulose e papel.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Poluição por compostos orgânicos

Dentre as várias formas de contaminação do meio ambiente, resultantes das diversas atividades industriais, a contaminação da água com compostos orgânicos, tais como os compostos fenólicos, traz preocupação aos pesquisadores e órgãos governamentais envolvidos no controle de poluição. Muitas dessas substâncias orgânicas podem se acumular nos compartimentos ambientais e são tóxicas mesmo em baixas concentrações. Estes compostos são de difícil degradação, resistindo aos métodos convencionais de tratamento de efluentes (Beker et al., 2010).

O fenol, cuja fórmula química é C_6H_5OH , difere dos álcoois por ter o grupo $-OH$ ligado diretamente a um anel aromático. O composto mais simples da família é o fenol que é um dos contaminantes oxigenados presentes em efluentes industriais configurando-se como hidrocarboneto aromático mono-substituído (ATSDR, 1998).

O fenol e seus derivados são poluentes orgânicos comuns existentes nas águas residuais de diversos segmentos industriais, tais como papel e celulose, pesticidas, corantes e indústrias de transformação de produtos químicos. Além destes, as águas residuais provenientes de outras indústrias, tais como fabricação de resinas, gás e fabricação de coque, têxtil, plástico, borracha, farmacêutica, petróleo também contém diferentes tipos de fenóis, onde as concentrações podem chegar até 2000 mg L^{-1} de fenóis totais (Kujawski et al., 2004; Otero et al., 2005; Gupta et al., 2006; Busca et al., 2008). Fenóis também estão presentes em efluentes domésticos e vegetação deteriorada (Gupta et al., 2004).

O tratamento de águas residuárias contendo fenol e fenóis substituídos é uma necessidade para a proteção do ambiente e foi estudado por vários métodos, tais como a diálise, a degradação microbiana, oxidação, extração com solventes, extração com resinas impregnadas, e adsorção (Abhuri, 2003; Kujawski et al., 2004; Busca et al., 2008; Burghoff et al., 2008).

A adsorção com carvão ativado é uma técnica empregada com sucesso no tratamento de efluentes contaminados com baixas concentrações de compostos fenólicos, por ser eficiente e econômica. Em temperaturas de adsorção relativamente altas, longos tempos de contato e elevadas concentrações de oxigênio, os compostos fenólicos tendem a ser irreversivelmente adsorvidos na superfície do carvão. O processo apresenta, entretanto, a desvantagem de exigir uma etapa de regeneração, durante a qual o contaminante é concentrado na fase vapor. Além

disso, o processo de adsorção por carvão ativado não resolve o problema ambiental, uma vez que o resíduo gerado, frequentemente, deve ser disposto no meio ambiente devido à difícil dessorção do fenol e reciclagem deste adsorvente (Britto & Rangel, 2008). Portanto, há a necessidade de produção de novos materiais a fim de solucionar/minimizar este problema como por exemplo os hidróxidos duplos lamelares e as quitosanas modificados.

2.2. Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs)

Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) são argilas aniônicas pertencentes à classe dos ecomateriais. São compostos naturais ou sintéticos, contendo dois cátions metálicos compondo a estrutura das lamelas e espécies aniônicas no espaço interlamelar. Nos HDLs, as lamelas carregadas positivamente e com estrutura octaédrica são formadas por cátions divalentes e trivalentes. As lamelas são estabilizadas pela água e por ânions interlamelares por ligações de hidrogênio e/ou interações eletrostáticas, sendo estes livres para se moverem através de quebra e formação de ligações com as lamelas (Cunha et al., 2010; Theiss et al., 2014). Na Figura 1 está uma representação esquemática do HDL demonstrando a distribuição espacial das lamelas, os íons e moléculas constituintes da estrutura e a forma octaédrica das unidades componentes das camadas (Basu et al., 2014).

Os HDLs possuem a fórmula geral expressa por $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}A_{x/n}^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, onde M^{2+} e M^{3+} representam, respectivamente, cátions metálicos di e trivalente, A^{n-} um ânion de carga n , x é a razão entre os cátions di e trivalente e m o número de moléculas de água (Toledo et al., 2013).

Desde o século XIX, diversos minerais da família das argilas aniônicas têm sido reportados e a hidrotalcita (HT), hidróxido duplo de magnésio e alumínio com ânions carbonato no espaço interlamelar, é a mais conhecida. A HT foi relatada por Hochstetter em 1842 e sintetizada 100 anos depois por Feitknecht. As argilas aniônicas do tipo hidrotalcita apresentam propriedades interessantes destacando-se a sua porosidade, estabilidade térmica, área superficial específica e após decomposição térmica são capazes de se regenerarem (efeito de memória) (Bravo-Suárez et al., 2004).

O carbonato é a espécie aniônica mais comumente encontrada no domínio interlamelar, embora um grande número de ânions inorgânicos ou orgânicos, poderem ocupar esse espaço. Uma alternativa interessante ao CO_3^{2-} é a utilização de materiais contendo Cl^- em seu espaço interlamelar. Esse haleto é mais facilmente trocado que o carbonato, o que pode contribuir para o aumento da capacidade adsortiva dos materiais (Basu et al., 2014; Mills et al., 2012).

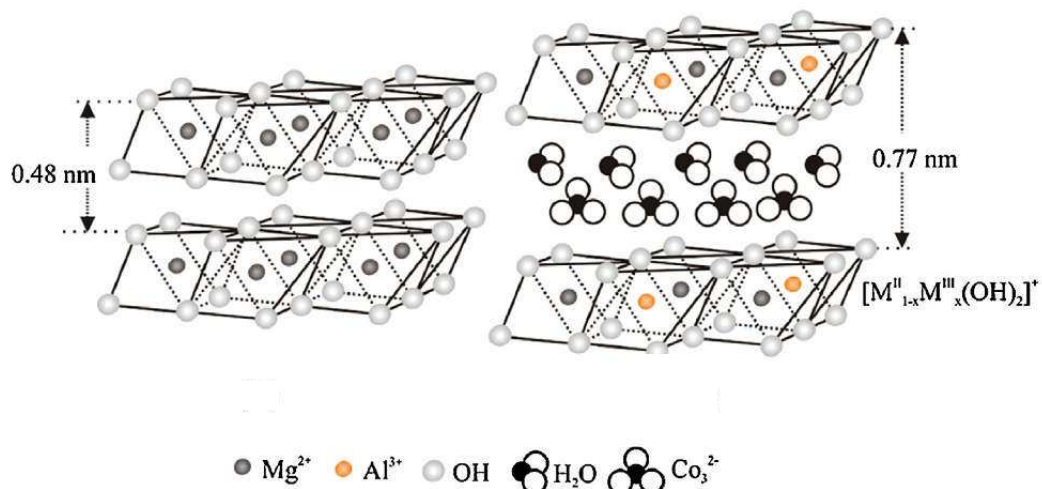


Figura 1. Representação esquemática da estrutura do HDL e da unidade octaédrica que o compõe (Basu et al., 2014).

As características mais importantes dos HDLs são sua porosidade e grande área superficial específica, o que lhe oferece propriedades adsorventes e de catalisadores (Reichle, 1986).

Os HDLs podem ser aplicados na área ambiental para a remoção de cátions, ânions e oxianions altamente tóxicos como Cd^{2+} , Hg^{2+} e Pb^{2+} (Liang et al., 2013), F^- , Br^- , ClO_4^- (Theiss et al., 2014), AsO_4^{3-} (Toledo et al., 2011) e CrO_4^{2-} (Toledo et al., 2013). Os HDLs também são utilizados como agentes de reforço ou adsorventes, como por exemplo, a adição de HDLs nos polímeros para melhorar as propriedades mecânicas da borracha (Basu et al., 2014) e intercalação de dodecilsulfato na hidrotalcita para adsorção do corante azul de metileno (Miranda et al., 2014). Também podem ser utilizados para adsorção de compostos orgânicos aniônicos e polares como na remoção de pesticidas (Cornejo et al., 2008), fenol e nitrofenol (Chen et al., 2009) e corante alaranjado de metila (Extremera et al., 2012). Outras áreas que têm se destacado são as da catálise onde o HDL pode ser usado como catalisador heterogêneo, assim como na transesterificação, reação de cicloadição de epóxidos com o CO_2 atmosférico e oxidação de alquilaromáticos com O_2 (Kuwahara et al., 2012). Na área medicinal as moléculas biologicamente ativas podem ser intercaladas entre as lamelas do HDL e o composto obtido aplicado para liberação controlada do fármaco (Rives et al., 2014) ou de vitamina C (Gao et al., 2014).

2.2.1. Modificações na hidrotalcita (HT)

Uma ampla variedade de ânions inorgânicos ou orgânicos podem ser adsorvidos na superfície e/ou intercalados no espaço interlamelar de HDLs. Assim, os HDLs podem ser funcionalizados com ligantes quelantes, sendo capazes de realizar adsorção (Kameda et al., 2008; Pavlovic et al., 2009; Pérez et al., 2006). Ao se intercalar surfactantes aniônicos como o dodecilsulfato (DS) na HT, aumenta-se o espaço entre as camadas e modifica-se as propriedades superficiais na intercamada de hidrofílica para hidrofóbica. A natureza hidrofóbica e acessibilidade da região interlamelar dos organocompósitos fazem com que estes materiais sejam promissores na adsorção de poluentes orgânicos não iônicos (Bruna et al., 2012; Miranda et al., 2014).

As ciclodextrinas também podem interagir com surfactantes como o dodecilsulfato (DS). Os mecanismos de interação entre os mesmos incluem formação de ligações de hidrogênio, ligações fracas do tipo van der Waals, interações hidrofóbicas e interações eletrostáticas (Benko & Király, 2012; Steed & Atwood, 2009).

Os óxidos de ferro são compostos abundantes na crosta terrestre, apresentam baixo custo e toxicidade além de serem facilmente sintetizados em laboratório podendo adquirir diferentes formas como a hematita, goethita, maghemita, ferridrita e magnetita (Huang et al., 2001). Dessa forma, materiais compósitos baseados em óxido de ferro combinado com carvão ativado, nanotubos de carbono, quitosana e hidróxidos duplos lamelares, por exemplo, são aplicados com sucesso em processos de adsorção (Silva et al., 2015). A reutilização destes materiais pode ser facilitada pela aplicação de um campo magnético sendo removidos da solução.

2.3. Quitosana

A quitosana é obtida em escala industrial pela desacetilação alcalina da quitina, um dos biopolímeros mais abundantes da natureza. A quitina é um polímero natural e muito semelhante à celulose, encontrada em muitas espécies de animais marinhos e plantas inferiores e insetos (Guibal, 2004).

Durante o processo de desacetilação da quitina, os grupamentos acetamido ($-NHCOCH_3$) são transformados parcialmente em grupos amino ($-NH_2$) ao longo da cadeia polimérica. O processo de desacetilação ocorre via reações de hidrólise ácida ou básica, sendo esta última a mais utilizada devido ao maior rendimento de desacetilação e a uma menor

formação de subprodutos. A hidrólise básica, geralmente é conduzida com hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio sob condições heterogêneas e em altas temperaturas (Spinelli, 2005). A reação de desacetilação da quitina é normalmente incompleta, portanto a quitosana é um copolímero onde o grau de desacetilação da quitina é geralmente superior a 60% (Justi, 2006). O grau de desacetilação e a cristalinidade são duas das mais importantes características para este material, e têm a influência nas propriedades produto-físicas restantes tais como a solubilidade em meio aquoso e na capacidade de formação de complexos (Hernandez et al., 2008). A Figura 2 ilustra a reação de desacetilação da quitina.

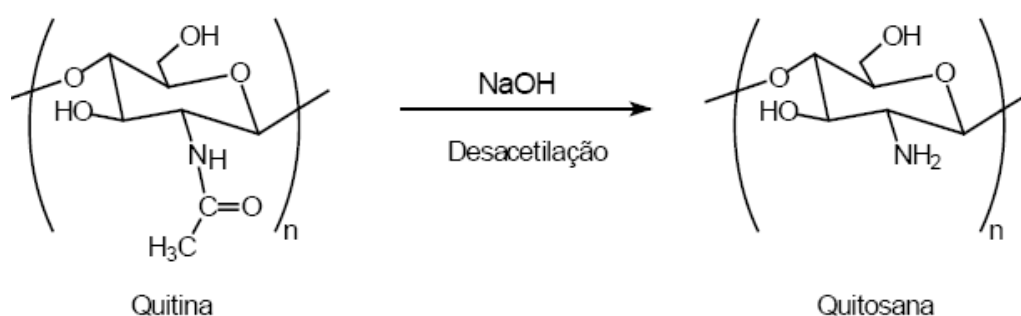


Figura 2. Esquema da conversão da quitina em quitosana através da desacetilação.

A presença das unidades amino e acetamido na cadeia polimérica contribui para a heterogeneidade do polímero. Os grupos amino são fortemente reativos, devido à presença dos pares eletrônicos livres no átomo de nitrogênio. Contudo, os grupos amino são facilmente protonados em solução ácida. Por esta razão, a protonação destes grupos pode causar uma atração eletrostática de compostos aniônicos (Guibal, 2004).

O polissacarídeo natural quitosana e seus derivados têm grande potencial de aplicações nas áreas de biotecnologia, biomedicina, ingredientes alimentares e cosméticos por causa de suas muitas características úteis como hidrofiliabilidade, biocompatibilidade, propriedade de biodegradabilidade, ação antibacteriana e afinidade notável para muitas macromoléculas biológicas (Chang et al., 2006; Klepka et al., 2008). É crescente, também, a importância da quitosana como adsorvente, em processos de recuperação e/ou de purificação de bioprodutos de alto valor agregado, como as proteínas. Uma vantagem dessa utilização está na disponibilidade da quitosana na natureza através da quitina, podendo ser facilmente encontrada, como subproduto da indústria pesqueira (Torres et al., 2005).

2.3.1. Modificação da quitosana

A quitosana é um biopolímero que apresenta sítios reativos versáteis para modificações químicas e físicas, o que a insere em um conjunto de biomoléculas de grande interesse para pesquisadores de diversos ramos da ciência (Laranjeira & Fávere, 2009). Uma das vantagens mais interessantes da quitosana é a sua versatilidade, pois a mesma pode ser modificada quimicamente ou fisicamente. Os grupos amino oferecem ótimas possibilidades de modificação. Além disso, a quitosana apresenta excelentes características de adsorção devido a diversos fatores como: a alta hidrofiliabilidade dos grupos hidroxilas e a estrutura flexível da cadeia na qual é capaz de adotar configurações adequadas (Guibal, 2004).

Devido à sua natureza policatiónica, quando a quitosana entra em contato com soluções ácidas, é possível a sua moldabilidade nas mais diversas formas como membranas, esferas, pó, gel, microesferas, etc. (Torres et al., 2005). Estas diferentes formas físicas podem ser usadas nos mais variados campos de aplicação como, tratamento de água residuária, biomédico, têxtil, etc. (Guibal, 2004). Vários métodos têm sido utilizados para modificar a quitosana tanto fisicamente quanto quimicamente. Estas alterações são para melhorar o tamanho dos poros, resistência mecânica, estabilidade química, hidrofiliabilidade e biocompatibilidade da quitosana (Wan-Nghah et al., 2006).

O método de aminação para preparar adsorventes com alta capacidade de adsorção de corantes aniônicos ou corante reativo foi relatado por Ong et al. (2007) através do uso de casca de arroz como matéria-prima. Esses pesquisadores descobriram que, em comparação com casca de arroz pura, a casca de arroz modificada com etilenodiamina (EDA) teve maior afinidade para um determinado tipo de corante reativo através da atração eletrostática. Desta forma, a modificação química da quitosana por etilenodiamina em sua estrutura se mostra uma alternativa promissora no desenvolvimento de um adsorvente mais eficiente.

A preparação de microesferas reticuladas é uma estratégia para incrementar a capacidade de adsorção da quitosana, uma vez que as microesferas possuem uma área superficial maior. As microesferas apresentam também cinética de adsorção mais rápida e maior facilidade de manuseio e operação. A reticulação ou “*crosslinking*” das cadeias de quitosana torna o polímero insolúvel em meio ácido e melhora a sua resistência à degradação química e biológica. A reticulação também incrementa a força mecânica e resistência à abrasão das microesferas, propriedades importantes para materiais a serem usados para o empacotamento de colunas; entretanto, pode causar diminuição da capacidade de adsorção da quitosana (Leite et al., 2005).

2.4. Ciclodextrinas

As ciclodextrinas mais estudadas na literatura são constituídas de 6, 7 ou 8 unidades de D-glicose, formando uma estrutura cíclica com ligações glicosídicas do tipo α -1,4, elas são conhecidas como: α , β e γ , e sua fórmula química é apresentada na Figura 3.

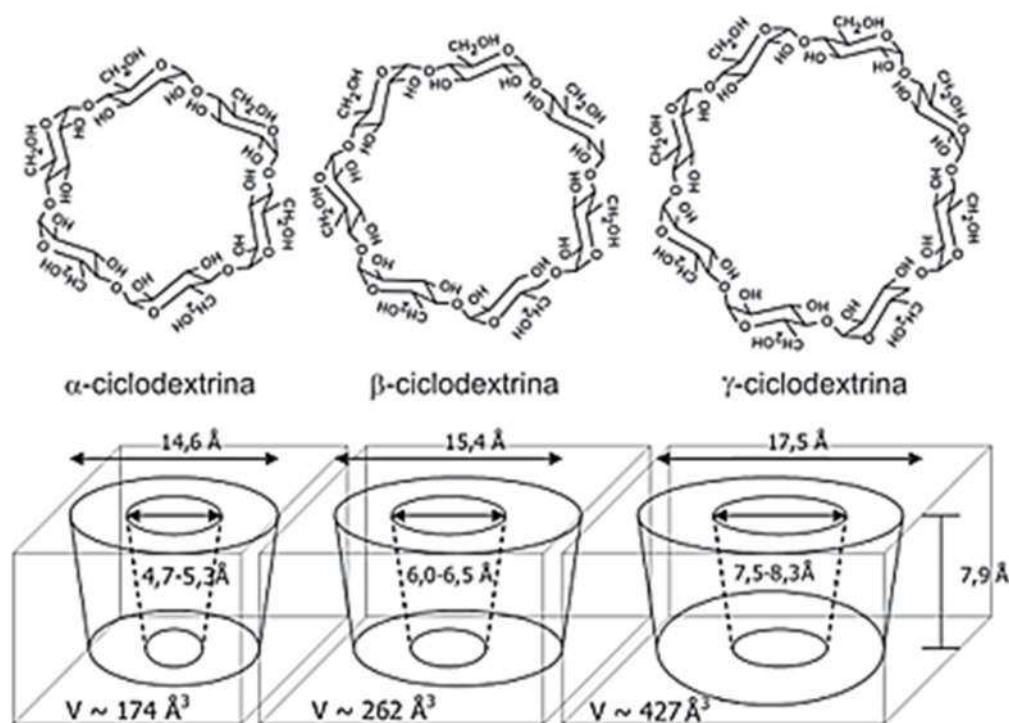


Figura 3. Estrutura das ciclodextrinas com unidades de D-glicose 6, 7 ou 8 que referem-se a α , β ou γ -ciclodextrina respectivamente (Brito et al., 2004; Cunha-Filho & Sá-Barreto, 2007).

As ciclodextrinas têm uma estrutura tridimensional na forma de um cone truncado. Os grupos hidroxilas são posicionados na face externa do cone, o que confere um caráter hidrofílico a esta região. Já os hidrogênios dos grupos -CH são direcionados ao interior da cavidade da ciclodextrina o que tornam a cavidade hidrofóbica (Szejtli, 1998). Pode-se realizar modificações químicas em sua estrutura e é capaz de formar complexos de inclusão com fármacos oferecendo maior estabilidade e resistência a estes (Oliveira et al., 2009). As ciclodextrinas são utilizadas na indústria alimentícia (melhoria nutricional e propriedades organolépticas), na indústria cosmética e farmacêutica (composição e liberação de medicamentos). As ciclodextrinas também são catalisadoras de reações, além de atuarem na

remoção de compostos orgânicos (fenóis, agroquímicos e corantes) e metais pesados de águas através de diversos mecanismos de interação como ligações de hidrogênio, ligações do tipo van der Waals, interações hidrofóbicas, interações eletrostáticas e complexação (Benko & Király, 2012; Steed & Atwood, 2009).

2.5. Adsorção

A adsorção envolve o contato de uma fase líquida (adsorbato) com uma fase rígida e permanente (adsorvente), e seu objetivo é reter seletivamente uma ou mais espécies contidas na fase líquida a fim de separar ou purificar o líquido estudado. A dessorção é o fenômeno de retirada de substâncias adsorvidas ou absorvidas por outra e deve ser favorável para o adsorvente ser reutilizado (Spinelli et al., 2005).

A adsorção é um fenômeno físico-químico espontâneo e que, por isso, ocorre uma diminuição da energia livre do sistema. Pode ser classificada em adsorção física ou química de acordo com a intensidade da força de ligação adsorbato-adsorvente. A adsorção física (fisiossorção) é caracterizada por forças relativamente fracas, do tipo van der Waals, enquanto na adsorção química (quimiossorção) é formada uma ligação química entre o adsorbato e um componente da superfície sólida do adsorvente (Yagub et al., 2014). Desta forma, o conhecimento das propriedades de equilíbrio e de cinética em um sistema adsorbato-adsorvente é necessário para a determinação das melhores condições do processo (concentração, temperatura e pH), do melhor adsorvente e do tempo para saturação e regeneração do adsorvente em cada sistema (Goh et al., 2008; Vieira, 2004).

O mecanismo de adsorção envolve três etapas:

- 1) Transferência de massa externa (ou filme) de moléculas do soluto, do corpo da solução para a superfície da partícula do adsorvente (o transporte do adsorbato para a superfície externa do adsorvente);
- 2) Difusão para o interior da estrutura da partícula para os sítios de adsorção;
- 3) Etapa imensuravelmente rápida, onde ocorre a adsorção propriamente dita (adsorção do adsorbato na superfície interna do adsorvente).

A etapa 3 não oferece nenhuma resistência ao processo, sendo a transferência de massa e a difusão intrapartícula, as etapas determinantes na velocidade de adsorção (Justi, 2006).

A alta capacidade de reutilização do adsorvente, baixo custo e baixa quantidade de resíduo gerado são grandes vantagens da adsorção sobre os outros processos de remoção de contaminantes químicos das águas (Rodrigues & Da Silva, 2009; Vitali et al., 2008). Estudos

relatam o desenvolvimento de diferentes materiais com propriedades adsorventes tais como: nanotubos de carbono (Yu et al., 2014), alginato (Hassan et al., 2014), quitosana (Marques Neto et al., 2013; Toledo et al., 2014), minerais (zeólitas, bentonita, vermiculita) (Malamis & Katsou, 2013), hidróxidos duplos lamelares (Miranda et al., 2014; Toledo et al., 2013) e alternativos como subprodutos da agricultura (Yagub et al., 2014).

2.6. Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados (POAs) vêm se difundindo e crescendo em grande parte porque as matrizes de interesse são, muitas vezes, compostas de substâncias com alta toxicidade. Portanto, destruir o poluente é muito mais interessante do que simplesmente transferi-lo de fase, como ocorre nos processos de precipitação, coagulação, filtração, destilação, evaporação, dentre outros. Os processos oxidativos avançados se dividem em sistemas homogêneos, nos quais não são utilizados catalisadores sólidos e sistemas heterogêneos, nos quais são utilizados catalisadores sólidos. Os catalisadores mais utilizados são TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , SiO_2 e Al_2O_3 (Teixeira; Jardim, 2004).

As principais vantagens dos processos fotocatalíticos estão relacionadas ao fato de apresentarem reações razoavelmente rápidas à temperatura ambiente, baixo consumo de energia, sistema de fácil operação e manutenção. Além disso, há a possibilidade de reciclar o fotocatalisador, reduzindo os gastos operacionais, e o fato de poderem ser utilizados em vários meios: fase gasosa, fase líquida orgânica pura ou soluções aquosas (Alves et al., 2013).

O processo fotocatalítico possibilita uma destruição rápida e eficaz de poluentes ambientais. Após a iluminação da interface semicondutor/eletrólito com luz de energia maior do que a largura da banda do semicondutor (banda de energia proibida), os pares de elétrons (e^-) são formados na banda de condução e as lacunas (h^+) na banda de valência do semicondutor. Estas cargas migram para a superfície do semicondutor e são capazes de reduzir ou oxidar, em solução, as espécies com potenciais redox apropriados (Khalil et al., 1998; Alves et al., 2013). A performance fotocatalítica de um fotocatalisador depende da sua estrutura, das características de absorção de luz, da eficiência da separação elétron-lacuna, da área superficial e do tamanho do poro do material (Lei et al., 2014).

2.6.1. Dióxido de titânio (TiO₂)

O TiO₂ apresenta três formas cristalinas alotrópicas: anatásio, rutilo e brookita, sendo as formas mais comuns anatásio e rutilo, ambas tetragonais. Anatásio é a forma fotoativa, possui um banda de energia proibida de 3,2 eV, sendo o componente principal do material mais empregado em fotocatalise heterogênea, enquanto as fases rutilo e brookita são consideradas relativamente inativas (Lei et al., 2014). A maior atividade fotocatalítica atribuída ao anatásio deve-se à energia do hiato de bandas, ao número de grupos hidroxila gerados e à superior área superficial específica. A inferior atividade do rutilo deve-se, em parte, à superior taxa de recombinação elétron-lacuna (Chatterjee; Dasgupta, 2005; Pereira, 2013).

A fase cristalina anatásio é quimicamente estável, não tóxica, abundante, barata e ativa como catalisador em processos de oxidação. Estes fatos têm atraído grande interesse nos últimos anos no seu uso na oxidação/redução catalítica, em função do seu potencial de aplicação na destruição de poluentes em soluções aquosas (Chatterjee; Dasgupta, 2005; Saleiro et al., 2010).

As vantagens de utilização do TiO₂ relacionam-se ao seu baixo custo, resistência à fotocorrosão, não toxicidade, insolubilidade em água, estabilidade química em uma ampla faixa de pH e possibilidade de ativação pela luz solar (Teixeira; Jardim, 2004; Saleiro et al., 2010). Uma desvantagem que pode impedir a utilização de TiO₂ como fotocatalisador, é a dificuldade de separação do catalisador da suspensão após a reação (Gupta et al., 2011; Toledo et al., 2013). A associação de materiais magnéticos a adsorventes e catalisadores vem sendo considerada uma tecnologia promissora para separações de misturas sólido-líquido porque separações magnéticas são mais seletivas, eficientes e rápidas do que os métodos convencionais (Wang et al., 2014). Desta forma, o composto pode ser facilmente recuperado da solução após o tratamento por meio da aplicação de um simples campo magnético, não requerendo tratamentos posteriores na extração dos materiais e, conseqüentemente, reduzindo os custos do processo (Gupta et al., 2011; Wang et al., 2014; Challagulla et al., 2016).

3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abburi, K. Adsorption of phenol and p-chlorophenol from their single and bisolute aqueous solutions on Amberlite XAD-16 resin. *Journal of Hazardous Materials*, v. 105, p. 143 – 56, 2003.

Alves, G. C.; Costa, P. A.; Lima, A. M. F. Efeito da temperatura de calcinação na atividade fotocatalítica do TiO₂ na degradação do fenol. *Revista de Engenharia e Tecnologia*, v. 5, n. 3, p. 54–63, 2013.

Basu, D.; Das, A.; Stöckelhuber, K.; Wagenknecht, U.; Heinrich, G. Progress in Polymer Science Advances in layered double hydroxide (LDH) - based elastomer composites. *Progress in Polymer Science*, v. 39, n. 3, p. 594–626, 2014.

Beker, U; Ganbold, B; Dertli, H; Gülbayir, D. D. Adsorption of phenol by activated carbon: influence of activation methods and solution pH. *Energy Conversion and Management*. v 51, p. 235–240, 2010.

Benko, M.; Király, Z. Thermodynamics of inclusion complex formation of β -cyclodextrin with a variety of surfactants differing in the nature of headgroup. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 54, p. 211-216, 2012.

Bravo-Suárez, J.; Páez-Mozo, E.; Oyama, S. Review of the synthesis of layered double hydroxides : a thermodynamic approach. *Química Nova*, v. 27, n. 4, p. 601–614, 2004.

Brito, M.A.F.O.; Júnior, C.S.N; Santos, H.F. Análise estrutural de ciclodextrinas: um estudo comparativo entre métodos teóricos clássicos e quânticos. *Química Nova*. v. 6, p. 882-888, 2004.

Britto, J. M.; Rangel, M. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. *Química Nova*. v. 31, n. 1, p. 114-122, 2008.

Bruna, F.; Celis, R.; Real, M.; Cornejo, J. Organo/LDH nanocomposite as an adsorbent of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and soil-water systems. *Journal of Hazardous Materials*, v. 225-226, p.74–80, 2012.

Burghoff, B.; Goetheer, E.L.V.; De Haan, A.B. Solvent impregnated resin for the removal of low concentration phenol from water. *Reactive and Functional Polymers*. v.68, p.1314-1324, 2008.

Burrueco, M. I.; Mora, M.; Jiménez-Sanchidrián, C.; Ruiz, J. R. Raman microspectroscopy of hydrotalcite-like compounds modified with sulphate and sulphonate organic anions. *Journal of Molecular Structure*, v. 1034, p. 38–42, 2013.

Busca, G.; Berardinelli, S.; Resini, C.; Arrighi, L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments. *Journal of Hazardous Materials*, v. 160, p. 265-288, 2008.

Chala, S.; Wetchakun, K.; Phanichphant, S.; Inceesungvorn, B.; Wetchakun, N. Enhanced visible-light-response photocatalytic degradation of methylene blue on Fe-loaded BiVO₄ photocatalyst. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 597, p. 129–135, 2014.

Challagulla, S.; Nagarjuna, R.; Ganesan, R.; Roy, S. Acrylatebased polymerizable sol-gel synthesis of magnetically recoverable TiO₂ supported Fe₃O₄ for Cr(VI) photoreduction in aerobic atmosphere. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 4, n. 3, p. 974–982, 2016.

Chang, Y. C.; Chang, S. W.; Chen, D. H. Magnetic chitosan nanoparticles: Studies on chitosan binding and adsorption of Co(II) ions. *Reactive & Functional Polymers*, v. 66, p. 335 – 341, 2006.

Chatterjee, D.; Dasgupta, S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 6, p. 186–205, 2005.

Chen, Q.; Zhang, R.; Wang, J.; Li, L.; Guo, X. Spherical particles of α -, β - and γ -cyclodextrin polymers and their capability for phenol removal. *Materials Letters*, v. 79, p. 156-158, 2012.

Chen, S.; Xu, Z.; Zhang, Q.; Lu, G.; Hao, Z.; Liu, S. Studies on adsorption of phenol and 4-nitrophenol on MgAl-mixed oxide derived from MgAl-layered double hydroxide. *Separation and Purification Technology*, v. 67, p. 194–200, 2009.

Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução - CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF*, 13 mai. 2011.

Cornejo, J.; Celis, R.; Pavlovic, I. Interactions of pesticides with clays and layered double hydroxides : a review. *Clay Minerals*, v. 43, p. 155–175, 2008.

Cunha, V.; Ferreira, A.; Constantino, V.; Tronto, J.; Valim, J. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. *Química Nova*, v. 33, n. 1, p. 159–171, 2010.

Cunha-Filho, M.S.S; Sá-Barreto, L.C.L. Utilização de ciclodextrinas na formação de complexos de inclusão de interesse farmacêutico. *Rev. Ciênc. Farm. Básica Apl.* V.1, p. 1-9, 2007.

Extremera, R.; Pavlovic, I.; Pérez, M.; Barriga, C. Removal of acid orange 10 by calcined Mg/Al layered double hydroxides from water and recovery of the adsorbed dye. *Chemical Engineering Journal*, v. 213, p. 392–400, 2012.

Gao, X.; Chen, L.; Xie, J.; Yin, Y.; Chang, T.; Duan, Y.; Jiang, N. In vitro controlled release of vitamin C from Ca/Al layered double hydroxide drug delivery system. *Materials Science & Engineering C*, v. 39, n. 3, p. 56–60, 2014.

Goh, K.; Lim, T.; Dong, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Research*, v. 42, n. 6–7, p. 1343–1368, 2008.

Guibal, E. Interactions of metal ions chitosan-based sorbents: a review. *Separation and Purification Technology*, v. 38, p. 43 – 74, 2004.

Gupta, V. K.; Agarwal, S.; Saleh, T. A. Chromium removal by combining the magnetic properties of iron oxide with adsorption properties of carbon nanotubes. *Water Research*, v. 45, n. 6, p. 2207–2212, 2011.

Gupta, V.; Suha, D.; Mohan, K.P. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, p. 1113 – 1122. 2006.

Gupta, V.K.; Ali, I.; Saini, V.K. Removal of Chlorophenols from Wastewater Using Red Mud: An Aluminum Industry Waste. *Environmental Science and Technology*. v. 38, n. 14, p. 4012–4018. 2004.

Hassan, A.; Abdel-Mohsen, A.; Elhadidy, H. Adsorption of arsenic by activated carbon, calcium alginate and their composite beads. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 68, p. 125–130, 2014.

Hernandez, R. B.; Franco, A. P.; Yola, O. R.; Delgado, A. L.; Felcman, J.; Recio, M.A. L.; Merce, A. L. R. Coordination study of chitosan and Fe^{3+} . *Journal of Molecular Structure*, v.87, p.89-99, 2008.

Hsiao, Y. C.; Wu, T. F.; Wang, Y. S.; Hu, C. C.; Huang, C. Evaluating the sensitizing effect on the photocatalytic decoloration of dyes using anatase-TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 148-149, p. 250–257, 2014.

Huang, H. H.; Lu, M. C.; Chen, J. N. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides. *Water Reserch*, v. 35, n. 9, p. 2291-2299, 2001.

Justi, K. Imobilização de Agentes Complexantes no Biopolímero Quitosana – Equilíbrio de Adsorção de Íons Metálicos em Solução Aquosa. 151 f. Tese (Doutorado em Química Analítica), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2006.

Kameda, T.; Takeuchi, H.; Yoshioka, T. Uptake of heavy metal ions from aqueous solution

using Mg-Al layered double hydroxides intercalated with citrate, malate, and tartrate. *Separation and Purification Technology*, v. 62, n. 2, p. 330–336, 2008.

Khalil, L. B.; Mourad, W. E.; Rophael, M. W. Photocatalytic reduction of environmental pollutant Cr(VI) over some semiconductors under UV/visible light illumination. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 17, p. 267–273, 1998.

Klepka, M. T.; Nedelko, N.; Greneche, J. M.; Jablonska, K. L.; Demchenko, I. N.; Waniewska, A. S.; Rodrigues, C. A.; Debrassi, A.; Bordini, C. Local Atomic Structure and Magnetic Ordering of Iron in Fe-Chitosan Complexes. *Biomacromolecules*, v. 9, p. 1586 – 1594, 2008.

Kujawski, W.; Warszawski, A.; Ratajczak, W.; Porębski, T.; Capała, W.; Ostrowska, I. Removal of phenol from wastewater by different separation techniques. *Desalination*, v. 163, n. 1 – 3, p. 287 – 296, 2004.

Kuwahara, Y.; Tsuji, K.; Ohmichi, T.; Kamegawa, T.; Mori, K.; Yamashita, H. Waste-Slag Hydrocalumite and Derivatives as Heterogeneous Base Catalysts. *Chem Sus Chem*, v. 807, p. 1523–1532, 2012.

Lei, X. F.; Xue, X. X.; Yang, H. Preparation and characterization of Agdoped TiO₂ nanomaterials and their photocatalytic reduction of Cr(VI) under visible light. *Applied Surface Science*, v. 321, p. 396–403, 2014.

Leite, F. M.; Cileia, M. D.; Nascimento, R. F.; Dias, F. S. Adsorção de Cd(II) de soluções aquosas com microesferas de N – Carboximetil - Quitosana. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, v. 6, p. 213 – 236, 2005.

Liang, X.; Zang, Y.; Xu, Y.; Tan, X.; Hou, W.; Wang, L.; Sun, Y. Sorption of metal cations on layered double hydroxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 433, n. 31, p. 122–131, 2013.

Malamis, S.; Katsou, E. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. *Journal of Hazardous Materials*, v. 252–253, p. 428–461, 2013.

Marques Neto, J. de O.; Bellato, C. R.; Milagres, J. L.; Pessoa, K. D.; De Alvarenga, E. Preparation and evaluation of chitosan beads immobilized with iron(III) for the removal of As(III) and As(V) from water. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 24, n. 1, p. 121–132, 2013.

Mills, S.; Christy, A.; Génin, J.; Kameda, T.; Colombo, F. Nomenclature of the hydrotalcite supergroup : natural layered double hydroxides. *Mineralogical Magazine*, v. 76, p. 1289–1336, 2012.

Miranda, L.D.L.; Bellato, C.R.; Fontes, M.P.F.; De Almeida, M.F.; Milagres, J.L.; Minim, L.A. Preparation and evaluation of hydrotalcite-iron oxide magnetic organocomposite intercalated with surfactants for cationic methylene blue dye removal. *Chemical Engineering Journal*, v. 254, p. 88–97, 2014.

Oliveira, R.; Santos, D.; Coelho, P. Ciclodextrinas: formação de complexos e sua aplicação farmacêutica. *Revista da Faculdade de Ciências da Saúde*. Porto: Edições Universidade Fernando Pessoa, v.6, p.70-83, 2009.

Ong, S. T.; Lee, C. K.; Zainal, Z. Removal of basic and reactive dyes using ethylenediamine modified rice hull. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 2792 – 2799, 2007.

Otero, M.; Zabkova, M.; Rodriguez, A.L. Phenolic wastewaters purification by thermal parametric pumping: modeling and pilot-scale experiments. *Water research*. v. 39, n. 15, p. 3467 – 3478. 2005.

Pavlovic, I.; Pérez, M.; Barriga, C.; Ulibarri, M. Adsorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} ions by layered double hydroxides intercalated with the chelating agents diethylenetriaminepentaacetate and meso-2,3-dimercaptosuccinate. *Applied Clay Science*, v. 43, n. 1, p. 125–129, 2009.

Pereira, A. R. S. Preparação e estudo da atividade fotocatalítica de titânia pura e dopada, 2013. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.

Pereira, M. B. B.; França, D. B.; Araújo, R. C.; Silva Filho, E. C.; Rigaud, B.; Fonseca, M. G.; Jaber, M. Amino hydroxyapatite/chitosan hybrids reticulated with glutaraldehyde at different pH values and their use for diclofenac removal, *Carbohydr. Polym.*, v. 236, p. 116036, 2020.

Pérez, M.; Pavlovic, I.; Barriga, C.; Cornejo, J.; Hermosín, M.; Ulibarri, M. Uptake of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} on Zn-Al layered double hydroxide intercalated with edta. *Applied Clay Science*, v. 32, n. 3–4, p. 245–251, 2006.

Reichle, W. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). *Solid States Ionics*, v. 22, p. 135–141, 1986.

Rives, V.; Del Arco, M.; Martín, C. Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: A review. *Applied Clay Science*, v. 88–89, p. 239–269, 2014.

Rodrigues, L.; Da Silva, M. Adsorção de íons fosfato em óxido de nióbio hidratado. *Química Nova*, v. 32, n. 9, p. 1206–1211, 2009.

Saleiro, G. T.; Cardoso, S. L.; Toledo, R.; Holanda, J. N. F. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. *Cerâmica*, v. 56, p. 162–167, 2010.

Sekabira, K.; Origa, H.; Basamba, T.; Mutumba, G.; Kakudidi, E. Assessment of heavy metal pollution in the urban stream sediments and its tributaries. *International Journal of Environmental Science Technology*, v. 7, n. 3, p. 435–446, 2010.

Silva, M. F.; Pineda, E. A. G.; Bergamasco, R. Aplicação de óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes e fotocatalisadores na remoção de poluentes de águas residuais. *Química Nova*, v. 38, n. 3, p. 393–398, 2015.

Spinelli, V.; Laranjeira, M.; Fávere, V. Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxianions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana. *Polímeros*, v. 15, p. 218–223, 2005.

Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry*. Columbia: John Wiley & Sons, Ltd, 2009. 1002 p.

Szejtli, J. Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry. *Chemical Reviews*, v. 98, p. 1743-1753, 1998.

Teixeira, C. P. De A.; Jardim, W. De F. Processos Oxidativos Avançados. *Caderno Temático*. v. 3, 2004. Campinas: Universidade Estadual de Campinas.

Theiss, F.; Couperthwaite, S.; Ayoko, G.; Frost, R. A review of the removal of anions and oxyanions of the halogen elements from aqueous solution by layered double hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 417, p. 356–368, 2014.

Toledo, T.V.; Bellato, C.R.; De Souza, C.H.F.; Domingues, J.T.; Silva, D.C.; Reis, C.; Fontes, M.P.F. Preparation and evaluation of magnetic chitosan particles modified with ethylenediamine and Fe(III) for the removal of Cr(VI) from aqueous solutions. *Química Nova*, v. 37, n. 10, p. 1610–1617, 2014.

Toledo, T.V.; Bellato, C.R.; Do Rosário, R.; Marques Neto, J de O. Adsorção De Arsênio(V) pelo compósito magnético hidrotalcita - Óxido de ferro. *Química Nova*, v. 34, n. 4, p. 561–567, 2011.

Toledo, T.V.; Bellato, C.R.; Pessoa, K.D.; Fontes, M.P.F. Remoção De Cromo (VI) De Soluções Aquosas Utilizando O Compósito Magnético Calcinado Hidrotalcita- Óxido De Ferro: Estudo Cinético E De Equilíbrio Termodinâmico. *Química Nova*, v. 36, n. 3, p. 419–425, 2013.

Torres, M. A.; Vieira, R. S.; Beppu, M. M.; Santana, C. C. Produção e caracterização de microesferas de quitosana modificadas quimicamente. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 15, p. 306 – 312, 2005.

Tzompantzi, F.; Mendoza-Damián, G.; Rico, J. L.; Mantilla, A. Enhanced photoactivity for the phenol mineralization on ZnAlLa mixed oxides prepared from calcined LDHs. *Catal. Today*., v. 220-222, p. 56–60, 2014.

Van De Manakker, F.; Vermonden, T.; Van Nostrum, C. F.; Hennink, W. E. Cyclodextrin-based polymeric materials: synthesis, properties, and pharmaceutical/biomedical application. *Biomacromolecules*, v. 10, p. 3157-3175, 2009.

Vieira, R. Remoção e Recuperação de Íons Hg (II) Utilizando Quitosana Natural e Reticulada. 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2004.

Vitali, L.; Laranjeira, M.; Fávere, V. Microencapsulação do agente quelante sulfoxina em microesferas de quitosana preparadas por spray drying como novo adsorvente para íons metálicos. *Química Nova*, v. 31, n. 6, p. 1400–1404, 2008.

Wang, S. Y.; Tang, Y. K.; Li, K. Combined performance of biochar sorption and magnetic separation processes for treatment of chromium-contained electroplating wastewater. *Bioresource Technology*, v. 174, p. 67–73, 2014.

Wan-Nghah, W. S.; Kamari, A.; Fatinathan, S.; Ng, P. W. Adsorption of chromium from aqueous solution using chitosan beads. *Adsorption*, v. 12, p. 249 – 257, 2006.

Yagub, M. T.; Sen, T.; Afroze, S.; Ang, H. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 209, p. 172–184, 2014.

Yang, G.; Chen, H.; Qin, H.; Feng, Y. Amination of activated carbon for enhancing phenol adsorption: Effect of nitrogen-containing functional groups. *Appl. Surf. Sci.*, v. 293, p. 299–305, 2014.

Yin, H.; Dai, X.; Zhu, M.; Li, F.; Feng, X.; Liu, F. Fe-doped cryptomelane synthesized by refluxing at atmosphere: Structure, properties and photocatalytic degradation of phenol. *J. Hazard. Mater.*, v. 296, p. 221–229, 2015.

Yu, J. G.; Zhao, X. H.; Yang, H.; Chen, X.; Yang, Q.; Yu, L. Y.; Jiang, J. H.; Chen, X. Q. Aqueous adsorption and removal of organic contaminants by carbon nanotubes. *Science of the Total Environment*, v. 482–483, n. 1, p. 241–251, 2014.

CAPÍTULO I

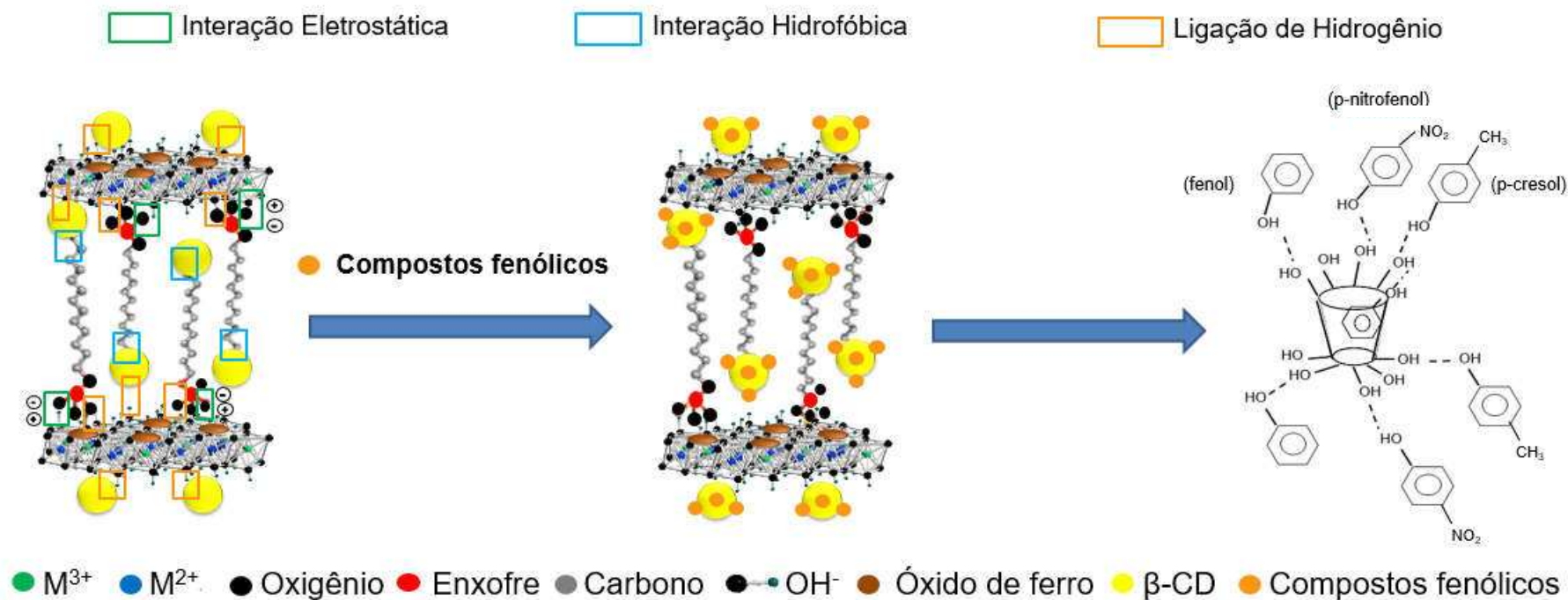
PREPARO E AVALIAÇÃO DO ORGANOCOMPÓSITO MAGNÉTICO ÓXIDO DE FERRO/HIDROTALCITA INTERCALADA COM DODECILSULFATO/ β -CICLODEXTRINA PARA REMOÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS

Resumo

O adsorvente magnético de hidrotalcita-óxido de ferro modificada com o surfactante dodecilsulfato (DS) e β -ciclodextrina (β -CD) foi avaliado na remoção de fenol (FEN), p-nitrofenol (PNF) e p-cresol (PCS) de solução aquosa. O adsorvente magnético foi nomeado de Fe/HT-DS/ β -CD e tem a vantagem de ser facilmente removido de solução aquosa pela aplicação de um campo magnético. O adsorvente foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho (IV), Difractometria de Raios-X (DRX), Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS), Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA), potencial zeta e análise elementar (CHNS). O efeito do pH, dosagem do adsorvente, tempo de contato, cinética, temperatura e termodinâmica de adsorção foram avaliados pela remoção dos compostos fenólicos. A capacidade máxima de adsorção do FEN, PNF e PCS pelo adsorvente foi de 216,08 mg g⁻¹, 255,63 mg g⁻¹ e 272,48 mg g⁻¹, respectivamente, em 180 min, pH 6 e 25 °C. Os parâmetros termodinâmicos indicam que a adsorção é espontânea e endotérmica. Este adsorvente apresentou resultados satisfatórios quando aplicado no tratamento de amostras de efluentes da indústria de celulose e papel que contêm naturalmente fenol, p-nitrofenol e p-cresol e água de rio fortificada.

Palavras-chave: Hidrotalcita intercalada com surfactante; β -ciclodextrina; Separação magnética; Isotermas de adsorção; Compostos fenólicos.

Resumo Gráfico



1. Introdução

Os fenóis são poluentes orgânicos comuns no ambiente com alta toxicidade e carcinogenicidade, estabilidade estrutural e resistência à biodegradação, mesmo em baixas concentrações (Mishra et al., 2019; Thang et al., 2019). Os compostos fenólicos são muito utilizados na indústria química como solventes e precursores, explosivos, corantes, pesticidas e na produção de resinas fenólicas, desinfetantes e antioxidantes. Assim, para a preservação da qualidade da água é essencial o tratamento de águas contaminadas antes de seu descarte (Liu et al., 2019).

Existem vários métodos para a remoção de compostos fenólicos como oxidação química (Liao et al., 2018; Usman et al., 2018), floculação/coagulação (Golob et al., 2005), degradação fotocatalítica (Wang et al., 2017) e precipitação química (Milagres et al., 2017, 2020). A adsorção tem sido muito utilizada devido à baixa geração de resíduos, fácil recuperação do analito e a possibilidade de reutilização do adsorvente (Travlou et al., 2013; Vieira et al., 2014). Dentre os adsorventes utilizados na remoção dos compostos fenólicos estão o poliestireno (Han et al., 2015), resinas poliméricas (Liu et al., 2019), carvão ativado (Saleh et al., 2018; Zhang et al., 2016), quitosana (Fan et al., 2019), fibras (Abdelwahab and Amin, 2013), nanotubos de carbono (Abdel-Ghani et al., 2015; Pacholczyk et al., 2011) e HDL modificado (Li et al., 2018).

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) são hidróxidos metálicos mistos e possuem a fórmula geral expressa por $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}A_x^{n-} \cdot mH_2O$, onde M^{2+} e M^{3+} representam, respectivamente, cátions metálicos di e trivalente, A^{n-} um ânion de carga n , x é a razão entre os cátions di e trivalente e m o número de moléculas de água (Zümreoglu-Karan and Ay, 2012). Estes compostos são constituídos de camadas carregadas positivamente (lamelas) e uma região interlamelar negativa composta de ânions e moléculas de água (De Almeida et al., 2017). A principal classe dos HDL são as hidrotalcitas (HT), que possuem como cátion divalente o Mg^{2+} e como cátion trivalente o Al^{3+} . Os ânions (A^{n-}) e as moléculas de água interlamelares podem ser trocados por outros ânions, o que faz das hidrotalcitas bons trocadores aniônicos (Chaar et al., 2010; Burrueco et al., 2013). Os HDL têm baixo custo, podem ser preparados facilmente e são adsorventes muito eficientes, o que tornam esses materiais adequados para a aplicação em tratamento de águas residuárias (Extremera et al., 2012).

Ao se intercalar surfactantes aniônicos como o dodecilsulfato (DS) na HT, aumenta-se o espaço entre as camadas e modifica-se as propriedades superficiais na intercâmara de hidrofílica para hidrofóbica. A hidrofobicidade e acessibilidade da região interlamelar dos

organocompósitos fazem com que estes materiais sejam promissores na adsorção de poluentes orgânicos não iônicos (Bruna et al., 2012).

As β -ciclodextrinas (β -CD) são oligossacarídeos cíclicos solúveis em água que consistem em sete unidades de glicose conectadas através de ligações α -(1,4) (Han et al., 2015). Têm um formato característico de cone truncado e são caracterizados por um exterior hidrofílico e um interior hidrofóbico (Triki et al., 2017). A cavidade da ciclodextrina torna-a interessante para a solubilização de compostos hidrofóbicos de baixo peso molecular (Van de Manakker et al., 2009). A ciclodextrina e as moléculas hidrofóbicas (como o DS) podem formar complexos supramoleculares através de interações intermoleculares (força de van der Waals e ligações de hidrogênio) entre a molécula hóspede e o hospedeiro (Chen et al., 2012; Eskandari et al., 2016). As β -ciclodextrinas têm sido bastante utilizadas para remover fármacos e compostos fenólicos de solução aquosa (Benkö and Király, 2012).

O óxido de ferro pode ser inserido no HDL para produção de adsorventes magnéticos. A tecnologia magnética tem a vantagem de remover facilmente o adsorvente/adsorvido da solução aquosa através da aplicação de um campo magnético externo, o que reduz o tempo e os custos na separação do material (Bayazit and Kerkez, 2014; Luo et al., 2013).

A HT intercalada com o complexo supramolecular formado pelo surfactante aniônico dodecilsulfato (DS) e β -ciclodextrina (β -CD) e adicionada com propriedades magnéticas foi denominada Fe/HT-DS/ β -CD. Vários materiais adsorventes magnéticos foram relatados na literatura para adsorção de compostos fenólicos (Li et al., 2018; Fan et al., 2019; Salari et al., 2019). Entretanto, o adsorvente sintetizado neste trabalho, Fe/HT-DS/ β -CD, não foi relatado na literatura para a adsorção de espécies fenólicas fenol (FEN), p-nitrofenol (PNF) e p-cresol (PCS) em água contaminada.

Assim, as seguintes etapas foram avaliadas neste estudo: (1) sintetizar o organocompósito com o complexo supramolecular formado pelo surfactante dodecilsulfato (DS) e a β -ciclodextrina (β -CD) intercalada no HT, que contém as propriedades magnéticas do óxido de ferro, (2) propor um possível mecanismo de interação entre os compostos fenólicos e o Fe/HT-DS/ β -CD e (3) avaliar o desempenho de adsorção do Fe/HT-DS/ β -CD na capacidade de remover o FEN, PNF e PCS de amostras de efluentes de indústria de celulose e papel e água de rio.

2. Experimentos

2.1. Materiais

Os sais $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ e o NaOH foram obtidos da Vetec (Rio de Janeiro, Brasil). O $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, o $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, o dodecilsulfato de sódio (DS), a β -ciclodextrina (β -CD), fenol, p-nitrofenol e p-cresol utilizados foram obtidos da Sigma-Aldrich. Todas as soluções foram preparadas com os reagentes de grau analítico e de elevada pureza preparadas com água deionizada de um sistema Milli-Q[®] (Millipore, Bedford, MA, EUA).

2.2. Síntese da HT-DS

O organocompósito HT-DS foi obtido pelo método de co-precipitação em atmosfera de N_2 . Uma solução aquosa (100 mL) contendo 0,06 mol de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ e 0,02 mol de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (razão Mg/Al = 3) foi adicionada, gota a gota, a uma solução alcalina (500 mL) contendo 0,16 mol de NaOH e 0,05 mol de dodecilsulfato de sódio. As suspensões obtidas foram tratadas hidrotermicamente a 80 °C durante 24 h e o precipitado lavado com água Milli-Q até pH 7,0, filtrado e seco em estufa a 60 °C. Para comparação, preparou-se a hidrotalcita (HT-Cl) pelo método de coprecipitação em pH variável, conforme descrito na literatura por Miranda et al. (2014) e Toledo et al. (2011).

2.3. Síntese da HT/ β -CD, HT-DS/ β -CD e Fe/HT-DS/ β -CD

Na síntese dos organocompósitos HT/ β -CD e HT-DS/ β -CD, 2,0 g de HT-Cl ou HT-DS foram dispersos em 100 mL de água Milli-Q a pH 6,0 e agitada por 30 min. Depois foi adicionada β -ciclodextrina em diferentes quantidades, sendo mantido sob agitação por 24 h. O material obtido (HT-DS/ β -CD-X, onde X = 10, 25, 50, 75 e 90% m/m de β -ciclodextrina) foi filtrado e seco a 60 °C. Na preparação da HT/ β -CD, a β -CD interage com a HT através de ligações de hidrogênio entre grupos -OH (Jiao et al., 2013; Gong et al., 2014). Na HT-DS/ β -CD, o DS aumenta o espaço entre as lamelas da HT, o que permite melhor acesso da β -CD e sua interação com os grupos -OH e o DS contido na região interlamelar (Benkő and Király, 2012).

O preparo do óxido de ferro foi realizado conforme descrito por Toledo et al. (2011). Na síntese do organocompósito magnético Fe/HT-DS/ β -CD, 0,5 g de HT-DS/ β -CD foi disperso

em 100 mL de água Milli-Q a pH 6,0 e agitada por 30 min. Depois foi adicionado óxido de ferro magnético em diferentes quantidades sob agitação durante 2 h. O material obtido (Y-Fe/HT-DS/ β -CD-X, onde Y = 1, 5, 10, 15 e 20% m/m de óxido de ferro) foi separado magneticamente e seco a 60 °C. O Fe/HT-DS/ β -CD foi produzido pela interação eletrostática entre HT-DS/ β -CD (pH_{PCZ} = 4,9) e óxido de ferro (pH_{PCZ} = 7,5). Logo, no pH do meio reacional (pH 6,0), a superfície do HT-DS/ β -CD tem carga negativa, enquanto a superfície do óxido de ferro tem carga positiva, ocorrendo interação eletrostática (Marques Neto et al., 2019).

2.4. Caracterização dos materiais

As análises por espectroscopia no infravermelho (IV) foram realizadas diretamente sobre a amostra em um espectrofotômetro Infravermelho VARIAN 660-IR com acessório de reflectância atenuada PIKE GladiATR na região de 400 a 4000 cm⁻¹ com 16 scans e resolução espectral de 2 cm⁻¹. As análises de difração de Raios-X (DRX) foram realizadas em difratômetro de Raios-X modelo D8 Discover BRUKER utilizando radiação Cu- α ($\lambda = 0,1541$ nm), variação angular de 5-70° (2 θ) e varredura de 0,05° s⁻¹. Foram feitas análises por espalhamento Raman utilizando o espectrômetro micro Raman InVia da Renishaw, laser de argônio (514,5 nm) e objetiva de 50x (N.A. = 0,75, o que corresponde a um spot de aproximadamente 1 μ m de diâmetro) com resolução espectral de 1 cm⁻¹ na região de 70-1600 cm⁻¹. As concentrações dos metais foram determinadas por Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA), marca Agilent, modelo SpectrAA-240FS. A análise elementar (CHNS) foi verificada com o instrumento da Leco® TruSpec Micro. Nas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizado o microscópio eletrônico JEOL JSM-6010LA com filamento de tungstênio e sistema de espectroscopia de dispersão de energia (EDS) para análise da composição da amostra. O potencial zeta dos adsorventes foi medido em valores de pH entre 3 e 10 com o instrumento Zetasizer Nano ZS.

2.5. Experimentos de adsorção

O efeito do pH foi avaliado utilizando-se 50 mg dos adsorventes HT-Cl, HT-DS, HT/ β -CD, HT-DS/ β -CD e Fe/HT-DS/ β -CD para 50 mL de solução de compostos fenólicos a 50 mg L⁻¹ e o pH foi ajustado entre 3,0 e 10,0. Avaliou-se o efeito da dose dos adsorventes (doses de 0,25 a 3,0 g L⁻¹) sobre a capacidade de adsorção de compostos fenólicos utilizando pH ótimo. Os estudos foram realizados em batelada com agitação por 24 h à temperatura de 25 °C.

Investigou-se o efeito do tempo de contato no processo de remoção em diferentes períodos de tempo (5-300 minutos), o que permitiu avaliar as características cinéticas. Nos estudos das isotermas de equilíbrio, o adsorvente Fe/HT-DS/ β -CD foi mantido em contato com as soluções fenólicas (FEN, PNF e PCS) em diferentes concentrações (10-500 mg L⁻¹). A avaliação do efeito da temperatura no processo de adsorção foi realizada em 25, 30, 35 e 40 °C para todos os compostos fenólicos. O pH das soluções foi ajustado para o valor ótimo (pH 6,0), dose de adsorvente 1,5 g L⁻¹ e agitação por 180 min. Todos os ensaios foram realizados em triplicatas e as amostras filtradas através de uma membrana de 0,45 μ M (Millipore) para quantificação dos compostos fenólicos.

As concentrações dos compostos fenólicos foram determinadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) utilizando um sistema 1260 Infinity com um detector de arranjo linear de fotodiodos (DAD) (Agilent Technologies). As condições cromatográficas utilizadas para a quantificação dos compostos fenólicos por CLAE-DAD foram feitas conforme descrito por De Almeida et al. (2015). As concentrações de FEN, PNF e PCS foram determinadas a 270, 270 e 277 nm no tempo de retenção de 4,5; 5,5 e 7,0 min, respectivamente, no modo isocrático. A eficiência do adsorvente em remover os compostos fenólicos da solução aquosa foi também avaliada pela determinação do teor de Carbono Orgânico Total (COT) usando um Analisador TOC-LCSH Shimadzu. Os experimentos de adsorção para avaliar a remoção do COT foram realizados com soluções individuais contendo 50 mg L⁻¹ de FEN, PNF e PCS, sendo mantidas as mesmas condições experimentais descritas acima.

O efeito do tempo de contato do Fe/HT-DS/ β -CD com uma mistura contendo 50 mg L⁻¹ de cada um dos compostos fenólicos (FEN, PNF e PCS) foi avaliado nas condições ótimas obtidas. O processo de reutilização do Fe/HT-DS/ β -CD na adsorção do FEN, PNF e PCS foi estudado para cada um dos compostos fenólicos durante cinco ciclos consecutivos de adsorção/dessorção. Em cada ciclo foram adicionados 150 mg do adsorvente a 100 mL de solução do composto fenólico a 50 mg L⁻¹ a pH 6,0 e agitou-se durante 180 min. Posteriormente, o adsorvente foi removido da solução por magnetização e lavado com água deionizada. Adicionou-se 5 mL da solução dessorvente de etanol no adsorvente sendo mantido sob agitação por mais 120 min. A quantidade de composto fenólico dessorvida foi quantificada em cada ciclo.

Após a obtenção das condições ideais de adsorção, o adsorvente foi aplicado em amostras reais de efluentes de indústria de papel e celulose e água de rio. O efluente foi obtido de uma indústria de papel e celulose (etapa de pré-deslignificação) localizada em Minas Gerais, Brasil, e armazenado a 4 °C. A amostra de água foi coletada no Rio Carmo, localizado na região

do Quadrilátero Ferrífero - MG. As amostras de efluente de indústria de papel e celulose e água de rio foram caracterizadas físicoquimicamente por análises de oxigênio dissolvido, pH, condutividade elétrica, sólidos totais dissolvidos, salinidade, carbono orgânico total (COT) e fenóis totais, de acordo com o procedimento descrito por APHA (Greenberg et al., 1992). A determinação de FEN, PNF e PCS em amostras de efluentes de indústria de papel e celulose e água de rio foi realizada por CLAE-DAD (De Almeida et al., 2015). A concentração encontrada naturalmente no efluente industrial foi de $0,54 \pm 0,01$, $1,16 \pm 0,03$ e $0,70 \pm 0,02$ mg L⁻¹ de FEN, PNF e PCS, respectivamente, totalizando uma concentração próxima a 2,4 mg L⁻¹ de compostos fenólicos. A adsorção foi realizada inicialmente com a amostra de efluente industrial na concentração de compostos fenólicos encontrados naturalmente (2,4 mg L⁻¹). Os estudos de adsorção também foram realizados utilizando amostras de efluente industrial fortificado pela adição de compostos fenólicos para obter uma concentração final próxima a 12,0 e 52,8 mg L⁻¹, ou seja, cinco e vinte e duas vezes a concentração inicial de cada composto fenólico no efluente industrial. Da mesma forma, a amostra de água de rio também foi fortificada com a mistura FEN, PNF e PCS e individualmente para dar uma concentração total de 2,4, 12,0 e 52,8 mg L⁻¹.

3. Resultados e discussão

3.1. Espectroscopia no Infravermelho

Na Figura 1 são apresentados os espectros no infravermelho obtidos após a síntese dos diferentes materiais. As bandas de absorção encontradas em 3300 e 3395 cm⁻¹ são atribuídas às vibrações de estiramento da ligação O-H dos grupos da estrutura da ciclodextrina (Figura 1a) e das moléculas de água interlamelares da hidrotalcita (Figura 1c), respectivamente. As bandas no intervalo de 500-800 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento das ligações Al-O e Mg-O da estrutura lamelar (Toledo et al., 2013). Foram encontradas bandas em 1365 cm⁻¹, representando o estiramento O-C de carbonato possivelmente intercalado na região interlamelar da HT. A presença deste carbonato pode ter ocorrido durante a síntese da HT-DS, que embora tenha sido sintetizada em atmosfera de N₂ e com íons Cl⁻ para ocupar a região interlamelar, houve a intercalação de uma pequena parte do carbonato que veio da solubilização do CO₂ do ar (Kuwahara et al., 2013).

A modificação de HT-Cl pela intercalação do DS no espaço interlamelar é evidenciada pelos espectros de IV (Figuras 1b e 1f). A presença de íons de dodecilsulfato no espaço

interlamelar é evidenciado pelo duplete em 2917 e 2832 cm^{-1} , característico de bandas de estiramento das ligações C-H (ν C-H) de CH_3 e CH_2 e pelo deslocamento da banda 3395 para 3490 cm^{-1} . O espectro apresenta a banda de estiramento de ligação sulfato S=O em 1209 cm^{-1} (ν_s S=O) e 1067 cm^{-1} (ν_{ass} S=O) (Miranda et al., 2014).

A modificação da HT-DS pela β -CD (Figura 1g) pode ser confirmada pelo deslocamento das bandas 2917 cm^{-1} para 2929 cm^{-1} e 2832 cm^{-1} para 2837 cm^{-1} , característica de estiramento das ligações C-H (ν C-H) de CH_3 e CH_2 (Kumar and Jiang, 2017) do DS que interage com a cavidade hidrofóbica da β -CD. A banda em 1066 cm^{-1} deslocou para 1060 cm^{-1} , característica de ligação C-O da α -D(1,4) gluco-piranosose (Chauke et al., 2015; Liu et al., 2014) da β -CD que também indica intercalação de DS/ β -CD na hidrotalcita.

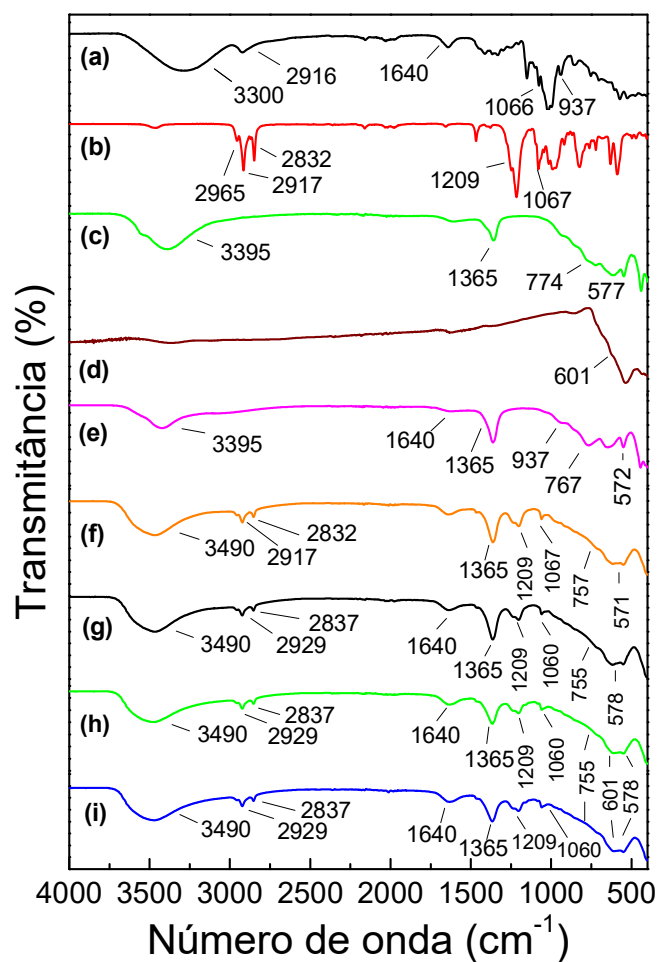


Figura 1. Espectro de infravermelho de (a) β -CD, (b) DS, (c) HT-Cl, (d) óxido de ferro, (e) HT/ β -CD-50, (f) HT-DS, (g) HT-DS/ β -CD-50, (h) 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50, (i) 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50 (reuso).

Para o organocompósito 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50 (Figura 1h), o espectro mostra a banda da ligação Fe-O evidenciada em torno de 601 cm^{-1} (Miranda et al., 2014), como visto na Figura 1d. Isso mostra que a incorporação do óxido de ferro ocorreu na superfície da hidrotalcita. No espectro da Figura 1i, quando comparado à Figura 1h, não há alteração no deslocamento ou na intensidade das bandas. Isso possibilita verificar que, após 5 ciclos de reutilização, não há alterações consideráveis na estrutura do 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50.

3.2. Difração de Raios-X

Na Figura 2 encontram-se os difratogramas de Raios-X obtidos após a síntese dos diferentes materiais. Na Figura 2c, o padrão cristalográfico da HT-Cl mostrou picos com distância interlamelar (d) e índices de Miller (hkl) correspondentes a $7,59\text{ \AA}$ d(003), $3,93\text{ \AA}$ d(006), $2,57\text{ \AA}$ d(012) e $2,33\text{ \AA}$ d(015), conforme descritos na literatura por Toledo et al. (2013).

O DS foi responsável por aumentar a distância interlamelar de $7,59\text{ \AA}$ (Figura 2c) para $25,2\text{ \AA}$ (Figura 2f) e diminuir a intensidade do pico. Com a inserção da β -CD, a distância interlamelar mudou de $25,2\text{ \AA}$ para $11,6\text{ \AA}$ (Figura 2g e 2h), o que está relacionado à interação DS/ β -CD, formando um complexo de inclusão, conforme relatado por outros autores (Benkő and Király, 2012; Li et al., 2016) na região interlamelar da hidrotalcita. Esse complexo de inclusão é muito estável e causa essa diminuição na distância interplanar e na intensidade do pico devido à existência de ligação de hidrogênio entre os grupos hidroxila da β -CD e a estrutura lamelar (Jiao et al., 2013; Gong et al., 2014). Este comportamento foi similar a outros padrões cristalográficos relatado na literatura para HDL contendo DS (Lv et al., 2008). O alargamento/amorficidade dos picos é causado pela β -CD, conforme mostrado nas Figuras 2a, 2e, 2g e 2h.

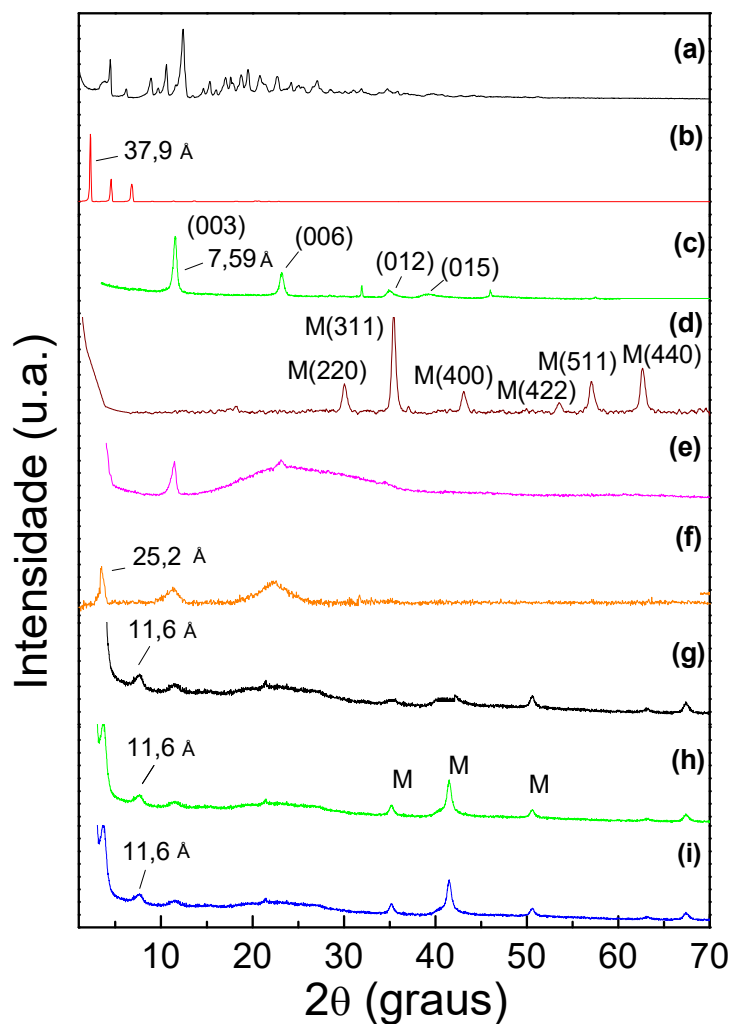


Figura 2. Padrões de difração de Raios-X de (a) β -CD, (b) DS, (c) HT-Cl, (d) óxido de ferro, (e) HT/ β -CD-50, (f) HT-DS, (g) HT-DS/ β -CD-50, (h) 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50, (i) 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50 (reuso) (M = maguemita + magnetita).

A Figura 2d mostra as distâncias interplanares e os índices de Miller (hkl) correspondentes ao óxido de ferro em 2,93 Å d(220), 2,50 Å d(311), 2,07 Å d(400), 1,68 Å d(422), 1,58 Å d(511) e 1,48 Å d(440), os quais são característicos da maghemita e da magnetita (Quiñones et al., 2014). As Figuras 2h e 2i mostram os picos em 2,50 Å d(311), 2,07 Å d(400) e 1,68 Å d(422) correspondentes a presença do óxido de ferro. Assim, a deposição do óxido de ferro na superfície da HT-DS/ β -CD-50 (Figura 2g) originou o organocompósito magnético 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50 (Figura 2h). A Figura 2i mostra os mesmos padrões de difração da Figura 2h, confirmando que com 5 ciclos de reuso o 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50 mantém sua estrutura inicial.

3.3. Espectroscopia Raman

A Figura 3 mostra o espectro de Raman entre 100 e 1600 cm^{-1} para o adsorvente 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50 (Figura 3e) e seus precursores DS (Figura 3b), β -CD (Figura 3c), óxido de ferro (Figura 3d) e HT-Cl (Figura 3a). As bandas em 145 cm^{-1} são atribuídas à HT intercalada com íons cloreto ou carbonato e moléculas de água interlamelar. Em 558 cm^{-1} observa-se a banda correspondente à vibração de alongamento de Al-O-Mg das camadas octaédricas e 1058 cm^{-1} ao alongamento C-O de grupos CO_3^{2-} ligados ao Al^{3+} ligado ao -OH, respectivamente, devido à uma pequena intercalação de carbonato na HT (Miranda et al., 2015).

Na Figura 3b, as bandas em 416, 1090 e 1445 cm^{-1} são atribuídas ao dodecilsulfato (Burrueco et al., 2013). As bandas em 862, 1053, 1126 e 1254 cm^{-1} na Figura 3c correspondem à β -CD (Tijunelyte et al., 2017) e na Figura 3d a banda em 670 cm^{-1} ao óxido de ferro (Marques Neto et al., 2017) que foi deslocada para 603 cm^{-1} na Figura 3e. Na Figura 3e, a intensidade da banda em 145 cm^{-1} diminuiu com a adição de β -CD, o que também indica a intercalação de DS/ β -CD. Assim, pode-se inferir que o dodecilsulfato, a β -ciclodextrina e o óxido de ferro estão presentes na estrutura da hidrotalcita, quando são comparados os seus espectros individuais com o espectro do 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50 (Figura 3e).

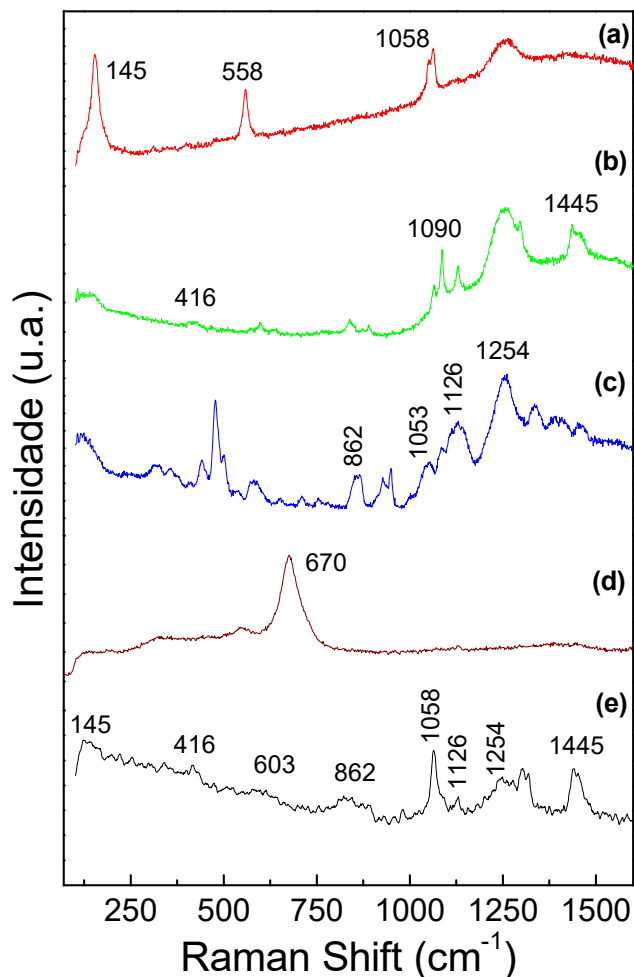


Figura 3. Espectros Raman de (a) HT-Cl, (b) DS, (c) β -CD, (d) óxido de ferro, (e) 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50.

3.4. Análise microscópica, elementar e textural

A Tabela 1 contém informações da composição química elementar dos adsorventes HT-Cl, HT-DS, HT/ β -CD-50, HT-DS/ β -CD-50 e 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50. As quantidades de magnésio, alumínio e ferro contidas nos adsorventes são próximas aos valores utilizados no preparo. A razão molar de Mg:Al de 2,83:1; 3,06:1; 2,98:1; 3,01:1 e 3,00:1, respectivamente, se aproxima da proporção das soluções precursoras de 3:1. Isto confirma que o magnésio, alumínio e ferro usados na síntese permanecem nos adsorventes preparados.

Tabela 1. Composição química final e inicial e composição elementar dos adsorventes sintetizados.

Adsorventes	Metal (mmol)						Razão (mmol)		Elemento (%)			
	Mg		Al		Fe		Mg:Al		C	H	N	S
	Inicial ^a	Final ^b	Inicial ^a	Final ^b	Inicial ^a	Final ^b	Inicial ^a	Final ^b				
HT-Cl	7,58	7,19	2,56	2,54	-	-	2,96:1	2,83:1	2,72	3,62	-	-
HT-DS	6,57	6,22	2,10	2,03	-	-	3,13:1	3,06:1	20,16	3,83	-	6,60
HT/ β -CD-50	6,25	6,10	2,08	2,05	-	-	3,00:1	2,98:1	22,01	4,28	-	-
HT-DS/ β -CD-50	6,13	6,08	2,06	2,02	-	-	2,98:1	3,01:1	32,75	5,44	-	3,54
10-Fe/HT-DS/ β -CD-50	6,09	6,03	2,04	2,01	0,57	0,55	2,98:1	3,00:1	34,48	5,58	-	3,89

^a Inicial: Adicionado no preparo do adsorvente.

^b Final: Obtido no adsorvente.

A análise elementar (CHNS) mostra que ao inserir o DS e a β -CD na HT-Cl, houve a presença do S na estrutura do compósito e aumentou-se a quantidade de C. Na HT-DS/ β -CD-50 e 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50, a quantidade de S diminuiu em relação à HT-DS. Isto se deve ao fato das moléculas de β -CD também se ligarem à hidrotalcita o que diminui a quantidade de grupos sulfatos ligados à HT (Zhu et al., 2018).

Na Figura 4a, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da HT-Cl é composta por lâminas bem definidas e empilhadas, que se referem à sobreposição das camadas dos octaedros da estrutura lamelar. No entanto, para a hidrotalcita intercalada com o ânion dodecilsulfato e a ciclodextrina (Figura 4b), as lâminas parecem ser mais irregulares (Huang et al., 2013). A Figura 4c apresenta aglomerados aparentemente esponjosos e com pequenos cristais indicando a deposição de óxido de ferro na superfície da HT-DS/ β -CD-50, o que aumenta sua heterogeneidade (Gonçalves et al., 2008). Regiões esbranquiçadas aparecem com maior intensidade na Figura 4c, devido ao grande acúmulo de carga ocasionado pelo 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50. Os resultados de espectroscopia de dispersão de energia (EDS) confirmam a composição química elementar esperada da HT-Cl (Figura 4d), da HT-DS/ β -CD-50 (Figura 4e) e do 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50 (Figura 4f). Como as partículas de 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50 são magnéticas, utilizou-se pastilha de KBr com a amostra para análise de EDS. Porém o sinal do Br sobrepõe o sinal do Al, o que dificulta a confirmação da proporção Mg:Al no 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50 por esta técnica. Assim, a presença dos elementos C, S e Fe é confirmada no 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50 sintetizado e que estão ausentes na HT-Cl.

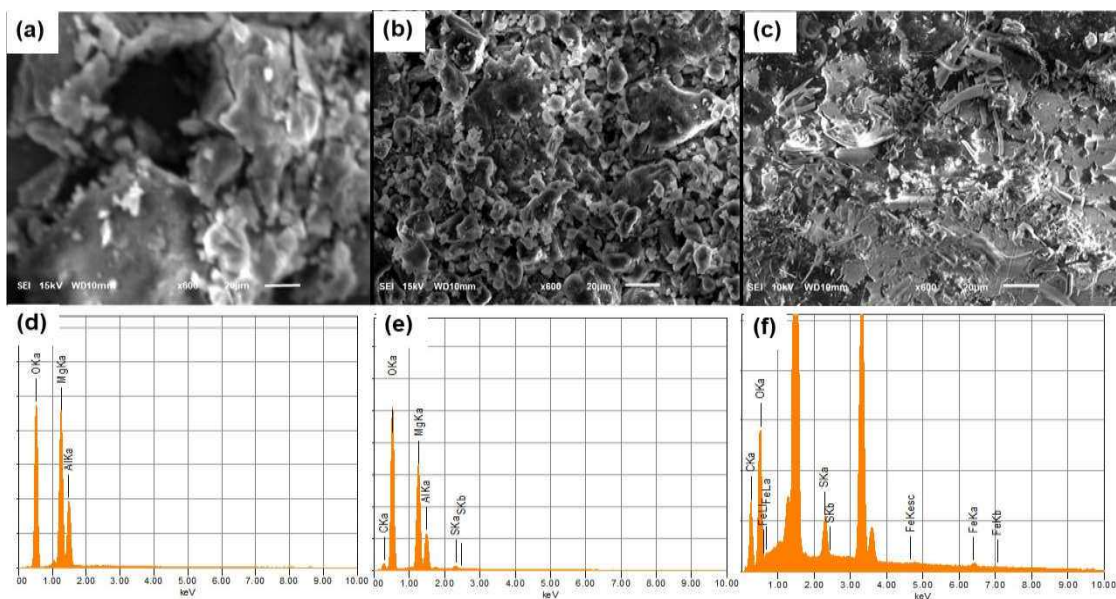


Figura 4. Imagens MEV de (a) HT-Cl, (b) HT-DS/ β -CD-50, (c) 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50 e espectro EDS de (d) HT-Cl, (e) HT-DS/ β -CD-50, (f) 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50.

3.5. Estudo da adsorção por diferentes materiais

A Figura 5 mostra a variação da quantidade de β -CD e de óxido de ferro no preparo do adsorvente. A variação da quantidade de β -CD de 10 a 50% (m/m) aumentou a remoção do FEN (Figura 5a). Na Figura 5b a remoção de FEN aumentou até a quantidade de 10% (m/m) de óxido de ferro. Quantidades maiores que 50% (m/m) de β -CD e 10% (m/m) de óxido de ferro provavelmente devem desestabilizar a estrutura do adsorvente, ocasionando uma menor remoção de FEN. Assim, o 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50 foi fixado para os próximos estudos de adsorção.

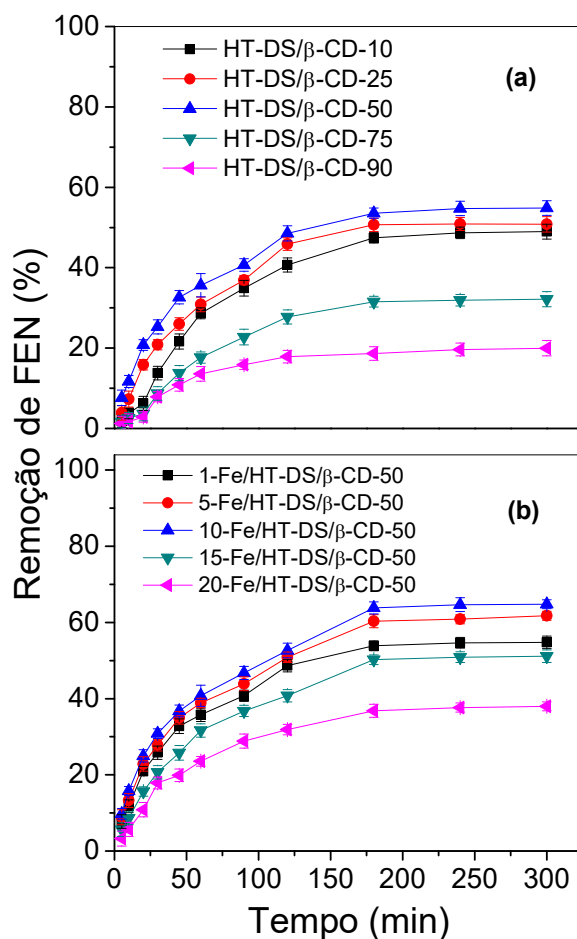


Figura 5. Variação das quantidades dos componentes no adsorvente: (a) com diferentes quantidades de β -CD no HT-DS, (b) com diferentes quantidades de óxido de ferro no HT-DS/ β -CD-50. Condições: $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, dose = $1,0 \text{ g L}^{-1}$ e pH = 6,0.

3.6. Efeito do pH

A Figura 6 mostra os resultados de adsorção dos compostos fenólicos pelos adsorventes ao variar os valores de pH da solução entre 3,0 e 10,0. Em valores muito baixos de pH ($\text{pH} < 3,0$), os íons H^+ protonam as hidroxilas das camadas do HDL formando água, o que degrada sua estrutura. Em um meio muito alcalino ($\text{pH} > 12,0$), pode ocorrer a formação de complexos hidrossolúveis de alumínio e magnésio (Santosa et al., 2020). A Figura 6a apresenta os valores de pH_{PCZ} dos adsorventes HT-Cl ($\text{pH}_{\text{PCZ}} = 8,5$), HT-DS ($\text{pH}_{\text{PCZ}} = 5,4$), HT/ β -CD-50 ($\text{pH}_{\text{PCZ}} = 6,8$), HT-DS/ β -CD-50 ($\text{pH}_{\text{PCZ}} = 4,9$) e 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50 ($\text{pH}_{\text{PCZ}} = 5,2$). Verifica-se que o pH_{PCZ} da HT-Cl diminuiu de 8,5 para 5,2 ao adicionar o DS, a β -CD e o óxido de ferro. Assim, em valores de $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ ($\text{pH} = 5,2$) a superfície do adsorvente é positivamente carregada e para $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ negativamente carregada.

Os compostos fenólicos FEN ($\text{pK}_a = 9,9$), PNF ($\text{pK}_a = 7,1$) e PCS ($\text{pK}_a = 10,3$) em $\text{pH} < \text{pK}_a$ existem em sua maioria na forma neutra. Em $\text{pH} > \text{pK}_a$ ionizam-se gradualmente contendo grupos fenóxido ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$), os quais devem ser repelidos pelas cargas da superfície do adsorvente ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$) (Heydaripour et al., 2019; Marques Neto et al., 2017). Portanto, a remoção dos compostos fenólicos em $\text{pH} < \text{pK}_a$ se deve à interações do tipo ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas (complexos de inclusão), que ocorrem entre a β -CD e os compostos fenólicos (Chen et al., 2012).

As porcentagens de adsorção de FEN foram obtidas em cada valor de pH pelos adsorventes (Figura 6b). A remoção de FEN variou pouco no intervalo de pH 3 a 10. O aumento do valor de pH proporciona uma melhora na remoção do FEN, devido à menor competição de H^+ entre as ligações de hidrogênio FEN-CD (Han et al., 2015). Em pH 6,0 o HT-DS/ β -CD-50 e 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50 removeram 59,8 e 66,9% de FEN, respectivamente. Em pH 9-10 a diminuição na remoção de FEN torna-se mais acentuada, devido os ânions fenóxido serem mais solúveis que os fenóis em água formando interações fenolato-água mais intensas, o que diminui a adsorção (Han et al., 2015).

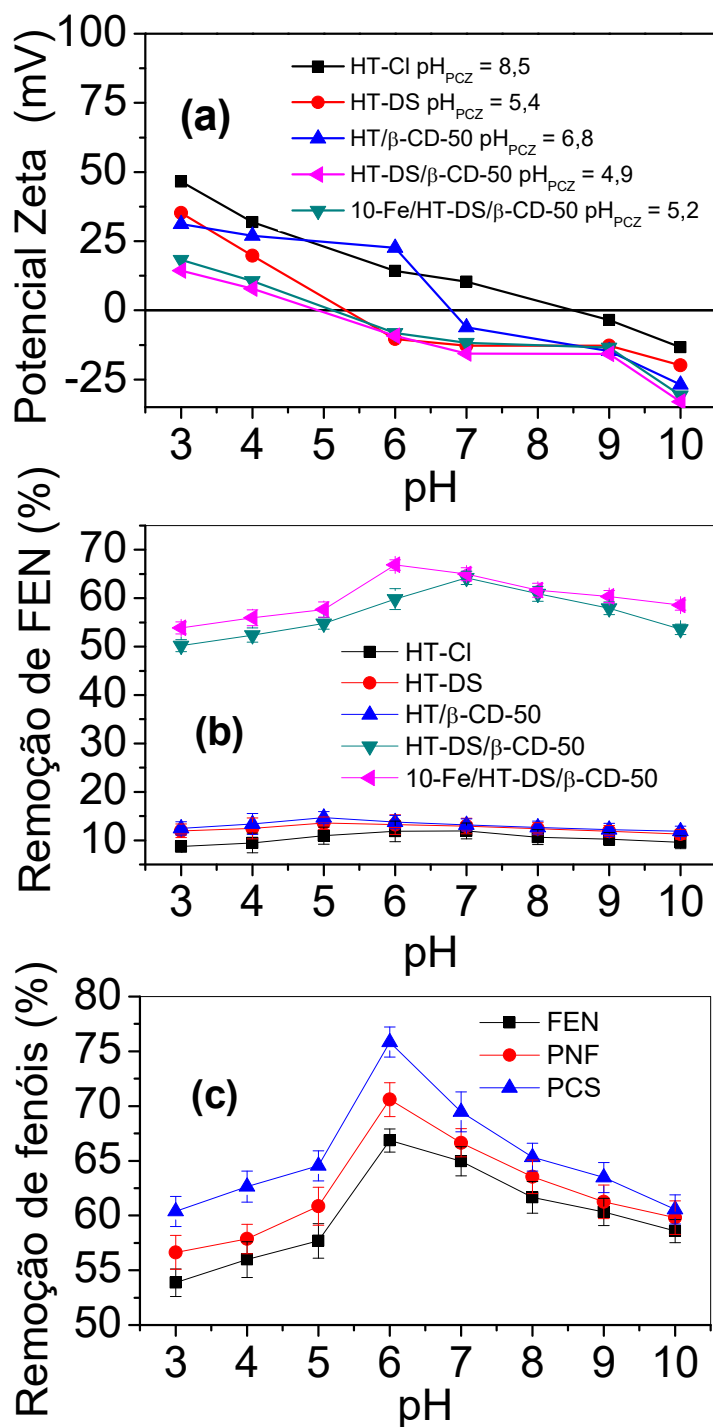


Figura 6. (a) Medidas de potencial zeta dos adsorventes, (b) Efeito do pH na adsorção de FEN pelos compósitos, (c) Efeito do pH na adsorção de FEN, PNF e PCS pelo 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50. Condições: Dose = 1,0 g L⁻¹, C₀ = 50 mg L⁻¹ e tempo = 24 h.

Na Figura 6b, os adsorventes que não contêm o DS ligado à β -CD na estrutura da hidrotalcita (HT-Cl, HT-DS e HT/ β -CD-50) apresentam baixa remoção de FEN. Na estrutura

do 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50 (Figura 7) o grupo sulfato do DS com carga negativa (SO_4^{2-}) interage eletrostaticamente com as lamelas com carga positiva da HT e realiza ligações de hidrogênio com grupos -OH da HT. O aumento do espaço interlamelar causado pelo DS permite melhor acesso para a entrada da β -CD que interage com a cadeia carbônica do DS intercalado (Benkő and Király, 2012; Li et al., 2016). Isto pode facilitar a migração dos compostos fenólicos para o interior do adsorvente, que irão permanecer adsorvidos. A β -CD também interage com a superfície do HDL através de ligações covalentes (ligações de hidrogênio) entre os grupos -OH (Jiao et al., 2013; Gong et al., 2014). O óxido de ferro carregado positivamente é incorporado na superfície negativa do HDL por meio de interações eletrostáticas (Marques Neto et al., 2019). Os grupos hidroxila da β -CD contida no adsorvente interagem com os compostos fenólicos através de ligações de hidrogênio (O-H e N-H). Interações hidrofóbicas também ocorrem entre a cavidade do DS/ β -CD contida no Fe/HT-DS/ β -CD e os compostos fenólicos que formam complexos de inclusão, o que promove uma adsorção seletiva (Chen et al., 2012; Han et al., 2015). Portanto, a estrutura do 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50 favorece o seu bom desempenho em remover elevadas porcentagens de compostos fenólicos. A Figura 6c mostra as porcentagens de adsorção dos compostos fenólicos obtidas em cada pH pelo 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50. O adsorvente foi mais eficiente em pH 6,0, removendo 66,9, 70,6 e 75,8% de FEN, PNF e PCS, respectivamente. A fim de obter melhor eficiência de remoção, os estudos subsequentes de adsorção de compostos fenólicos pelo 10-Fe-HT-DS/ β -CD-50 foram realizados em pH 6.

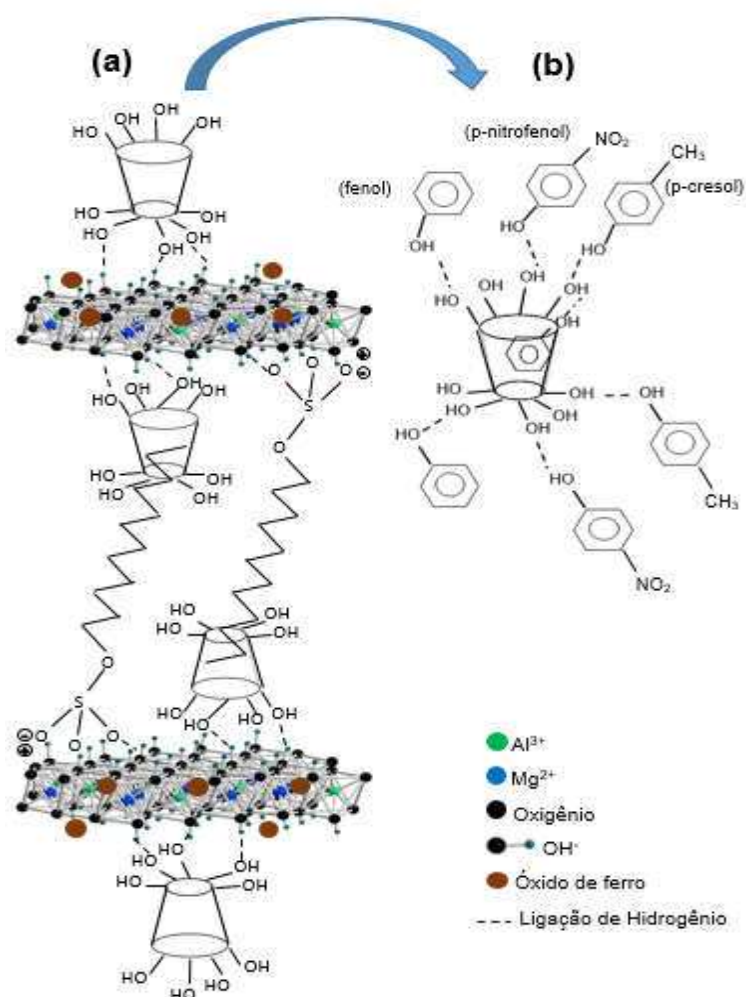


Figura 7. (a) Estrutura do 10-Fe/HT-DS/β-CD-50 e (b) Mecanismo de interação com os compostos fenólicos.

3.7. Dose do adsorvente

O efeito da dose do adsorvente na remoção de cada composto fenólico (FEN, PNF e PCS) de solução aquosa foi estudado (Figura 8). O efeito da dose dos adsorventes na remoção de FEN (50 mg L⁻¹) pelos compósitos em pH 6,0 é mostrado na Figura 8a. O aumento da dose de HT-DS/β-CD-50 e 10-Fe/HT-DS/β-CD-50 para 1,5 g L⁻¹ eleva a percentagem de remoção de FEN para 84,5 e 86,6%, respectivamente. Isto ocorre devido à maior disponibilidade de sítios de adsorção dos adsorventes. Na Figura 8a, os adsorventes que não contêm DS ligado à β-CD em sua estrutura (HT-Cl, HT-DS e HT/β-CD-50) não foram eficientes na remoção de FEN (≈10%). A Figura 8b mostra o efeito da dose do adsorvente na remoção dos compostos fenólicos

pelo 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50. Na dose de 1,5 g L⁻¹, o adsorvente removeu 86,6, 91,7 e 95,6% de FEN, PNF e PCS, respectivamente. Entretanto, para valores de dose acima de 1,5 g L⁻¹, a adsorção de compostos fenólicos foi praticamente constante. Assim, a dosagem de 1,5 g L⁻¹ foi mantida para os demais estudos.

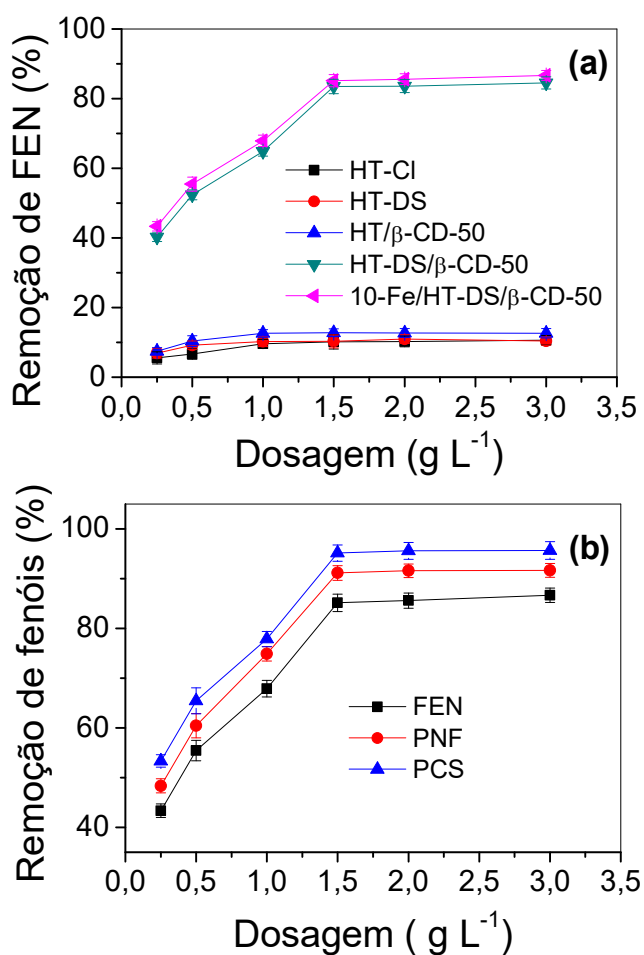


Figura 8. (a) Efeito da dose na adsorção do FEN pelos compósitos, (b) Efeito da dose na adsorção de cada composto fenólico (FEN, PNF e PCS) pelo 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50. Condições: pH = 6,0, C₀ = 50 mg L⁻¹ e tempo = 24 h.

3.8. Efeito do tempo de contato

O efeito do tempo de contato na remoção de FEN pelos compósitos foi estudado (Figura 9a). A adsorção foi inicialmente rápida e o equilíbrio de adsorção foi alcançado por HT-DS/ β -CD-50 e 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50 em aproximadamente 180 min, com uma remoção de FEN (50

mg L⁻¹) de cerca de 83,6 e 85,7%, respectivamente. Na Figura 9b o equilíbrio de adsorção foi alcançado também em 180 min para a remoção de cada composto fenólico de solução individual de 50 mg L⁻¹ pelo 10-Fe/HT-DS/β-CD-50. A remoção de FEN, PNF e PCS da solução individual foi de 86,2, 92,7 e 96,2%, respectivamente.

A avaliação do tempo de equilíbrio foi realizada em uma solução contendo 50 mg L⁻¹ de FEN, PNF e PCS (Figura 9c). A remoção dos compostos fenólicos se manteve praticamente constante em 180 min, onde se obteve uma remoção de FEN, PNF e PCS de 60,0, 67,3 e 74,2%, respectivamente. Quando comparado a remoção dos compostos fenólicos na mistura com a sua solução individual (Figura 9b), verifica-se uma redução de 26,2% de FEN, 25,4% de PNF e 22,0% de PCS, na sua remoção pelo adsorvente. Quando FEN, PNF e PCS coexistem na mesma solução, a adsorção diminui devido à competição pela superfície dos sítios de adsorção do 10-Fe/HT-DS/β-CD-50. A remoção seguiu a seguinte ordem de preferência PCS > PNF > FEN, indicando uma afinidade mais forte do adsorvente pelo PCS. Todos os compostos fenólicos (FEN, PNF e PCS) possuem o grupo -OH que pode realizar ligações de hidrogênio com os grupos -OH do adsorvente (Li et al., 2017; Shim et al., 2019; Zhu and Kolar, 2014). O grupo -NO₂ do PNF também pode realizar ligações de hidrogênio com grupos -OH do adsorvente (Dolaksiz et al., 2018). O PCS apresenta o grupo -CH₃ ligado ao anel aromático que pode interagir com a cadeia carbônica do DS e a cavidade da β-CD formando complexos de inclusão mais estáveis. Isto ocasiona maior interação hidrofóbica entre o PCS e o 10-Fe/HT-DS/β-CD-50.

A remoção do Carbono Orgânico Total (COT) da solução também foi quantificada para verificar se no processo de adsorção houve uma alteração na estrutura dos compostos fenólicos, que não seria detectada pela técnica de CLAE. O 10-Fe/HT-DS/β-CD-50 removeu 87,9, 92,5 e 96,4% do COT para as soluções individuais contendo 50 mg L⁻¹ de FEN, PNF e PCS, respectivamente. Portanto, os resultados do COT permitem concluir que os compostos fenólicos são realmente removidos da solução por adsorção.

A presença do óxido de ferro (Figuras 8a e 9a) que produz o adsorvente magnético (10-Fe/HT-DS/β-CD-50) não causa perda na remoção de FEN. Porém, o 10-Fe/HT-DS/β-CD-50 possui a vantagem de ser facilmente removido da solução aquosa através da aplicação de um campo magnético, reduzindo o tempo e os custos na extração do material (Kyzas and Matis, 2015). Assim, o adsorvente foi adequado e promissor para ser aplicado na remoção de FEN, PNF e PCS.

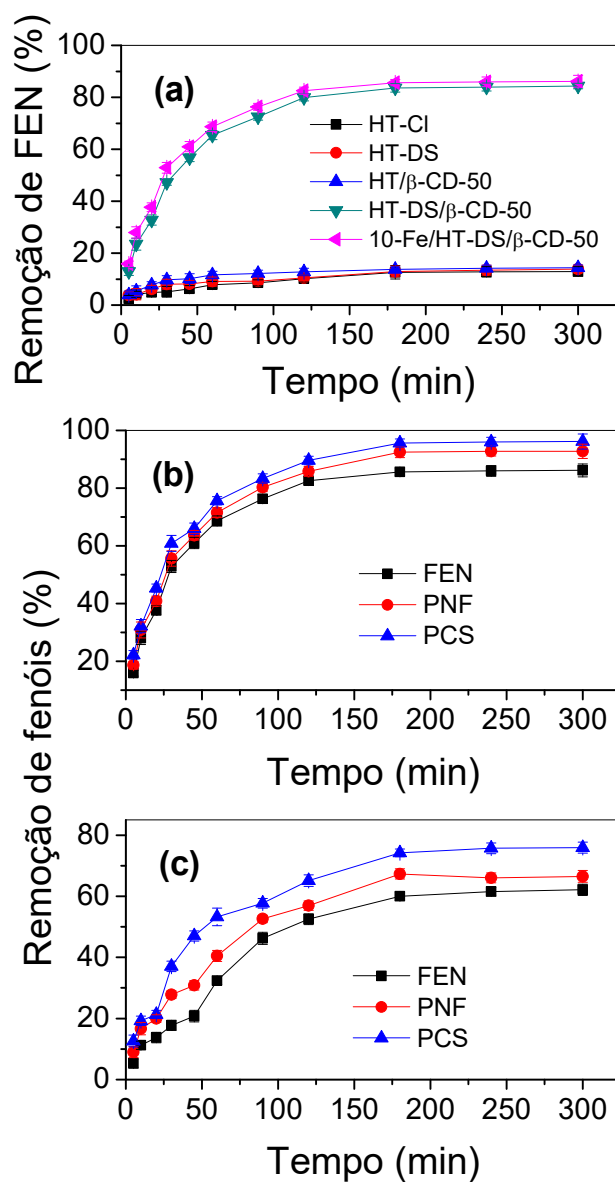


Figura 9. Efeito do tempo de contato: (a) adsorção do FEN pelos compósitos, (b) adsorção de soluções individuais de FEN, PNF e PCS pelo 10-Fe/HT-DS/β-CD-50, (c) adsorção na mistura de FEN, PNF e PCS pelo 10-Fe/HT-DS/β-CD-50. Condições: pH = 6,0, dose = 1,5 g L⁻¹ and C₀ = 50 mg L⁻¹.

3.9. Cinética de adsorção

Os modelos cinéticos explorados neste trabalho foram o pseudo-primeira ordem de Lagergren, pseudo-segunda ordem de Ho e McKay e difusão intrapartícula de Weber e Morris

que são mostrados nas Equações (1) – (3), respectivamente (Song et al., 2015; Yang et al., 2014).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{K_2 q_e^2} \quad (2)$$

$$q_t = K_i t^{1/2} + C \quad (3)$$

Onde q_t e q_e (mg g^{-1}) é a quantidade de composto fenólico adsorvido por unidade de massa em um tempo t e no equilíbrio, respectivamente, K_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de adsorção de primeira ordem, K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}$) é a constante de velocidade de adsorção de segunda ordem, K_i ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{1/2}$) é a constante de difusão intrapartícula e C é a constante de adsorção.

Os resultados da Tabela 2 apresentam uma boa correlação entre os dados experimentais e o modelo cinético pseudo-segunda ordem, com valores de $R^2 > 0,99$ para o adsorvente 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50. As diferenças entre $q_e(\text{exp})$ e $q_e(\text{cal})$ para a capacidade de adsorção de equilíbrio foram inferiores a 9%, mostrando que o modelo de pseudo-segunda ordem é o mais adequado para descrever os dados cinéticos. Isto indica que ocorre uma adsorção química entre os compostos fenólicos e o adsorvente 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50 (Song et al., 2015). O modelo pseudo-segunda ordem também é apresentado como o melhor modelo para descrever a adsorção de compostos fenólicos por outros adsorventes, como nanotubo de carbono modificado (Liu et al., 2014), sílica em gel modificada (Dolaksiz et al., 2018), carvão ativado modificado termicamente (Zhang et al., 2016) e zeólita modificada (Cheng et al., 2016). O modelo de difusão intrapartícula apresentou duas regiões lineares, portanto dois valores de K_i e R^2 (Figura 10). Isso sugere que o processo de adsorção de compostos fenólicos ocorre em duas etapas. A primeira região linear descreve a transferência de massa da solução para a superfície do 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50 e a segunda região representa a adsorção intrapartícula nos poros adsorventes (Yang et al., 2014).

Tabela 2. Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula para adsorção de compostos fenólicos.

Composto fenólico	C _i (mg L ⁻¹)	q _e (exp) (mg g ⁻¹)	Pseudo-primeira ordem ^a			Pseudo-segunda ordem ^a			Difusão Intrapartícula ^a			
			q _e (cal) (mg g ⁻¹)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _e (cal) (mg g ⁻¹)	K ₂ (g mg ⁻¹ min)	R ²	K _{i1} (mg g ⁻¹ min ^{0,5})	R ² ₁	K _{i2} (mg g ⁻¹ min ^{0,5})	R ² ₂
FEN	10	5,12	7,39	1,85 x 10 ⁻³	0,6041	5,57	7,86 x 10 ⁻³	0,9973	0,5724	0,9668	0,0262	0,9731
	25	13,19	17,96	1,92 x 10 ⁻³	0,5793	14,37	3,38 x 10 ⁻³	0,9969	1,4339	0,9459	0,0534	0,8607
	50	28,72	35,75	2,30 x 10 ⁻³	0,6788	31,54	1,33 x 10 ⁻³	0,9983	3,1467	0,9754	0,2782	0,8595
	75	45,12	51,84	2,30 x 10 ⁻³	0,6896	49,02	9,48 x 10 ⁻⁴	0,9991	3,8326	0,9497	0,1816	0,8827
	100	60,36	66,02	2,30 x 10 ⁻³	0,6173	64,93	8,97 x 10 ⁻⁴	0,9987	5,2005	0,9394	0,1188	0,9046
	200	120,89	128,50	2,22 x 10 ⁻³	0,5913	123,87	5,67 x 10 ⁻⁴	0,9988	11,5594	0,9547	0,3084	0,8537
	300	181,69	187,24	2,12 x 10 ⁻³	0,5452	182,31	4,52 x 10 ⁻⁴	0,9987	17,6898	0,9467	0,3754	0,9581
PNF	10	6,05	7,23	2,30 x 10 ⁻³	0,7284	6,58	5,48 x 10 ⁻³	0,9988	0,5959	0,9648	0,1048	0,9981
	25	14,19	17,79	2,18 x 10 ⁻³	0,6461	15,38	2,86 x 10 ⁻³	0,9983	1,4524	0,9370	0,1889	0,8886
	50	29,72	34,95	2,40 x 10 ⁻³	0,6942	32,36	1,38 x 10 ⁻³	0,9991	2,5346	0,9467	0,2436	0,8369
	75	46,12	50,69	2,49 x 10 ⁻³	0,6845	49,75	1,00 x 10 ⁻³	0,9992	4,3514	0,9719	0,5438	0,8511
	100	61,69	64,76	2,37 x 10 ⁻³	0,6247	63,78	9,90 x 10 ⁻⁴	0,9989	5,7927	0,9507	0,4790	0,7554
	200	123,55	125,46	2,25 x 10 ⁻³	0,5955	124,55	6,06 x 10 ⁻⁴	0,9992	11,5163	0,9506	0,6671	0,7792
	300	185,69	183,82	2,15 x 10 ⁻³	0,5395	184,17	4,63 x 10 ⁻⁴	0,9988	17,9186	0,9426	0,4937	0,7674
PCS	10	6,18	7,11	2,55 x 10 ⁻³	0,7304	6,68	5,76 x 10 ⁻³	0,9988	0,5923	0,9655	0,1008	0,9748
	25	15,03	17,53	2,30 x 10 ⁻³	0,6963	16,13	2,67 x 10 ⁻³	0,9987	1,6975	0,9665	0,2942	0,9768
	50	31,06	34,37	2,53 x 10 ⁻³	0,7206	33,56	1,34 x 10 ⁻³	0,9995	2,8378	0,9567	0,5059	0,8590
	75	46,62	49,51	2,30 x 10 ⁻³	0,6713	49,00	1,14 x 10 ⁻³	0,9993	4,3497	0,9683	0,4969	0,8895
	100	62,35	63,56	2,40 x 10 ⁻³	0,6229	62,66	1,10 x 10 ⁻³	0,9992	5,8341	0,9520	0,4902	0,6805
	200	124,88	123,40	2,25 x 10 ⁻³	0,5990	124,41	6,44 x 10 ⁻⁴	0,9994	11,3531	0,9526	0,7445	0,8698
	300	187,69	180,01	2,19 x 10 ⁻³	0,5342	190,00	4,70 x 10 ⁻⁴	0,9988	17,7801	0,9355	0,4869	0,8135

^a Condições: dose = 1,5 g L⁻¹ e pH = 6,0.

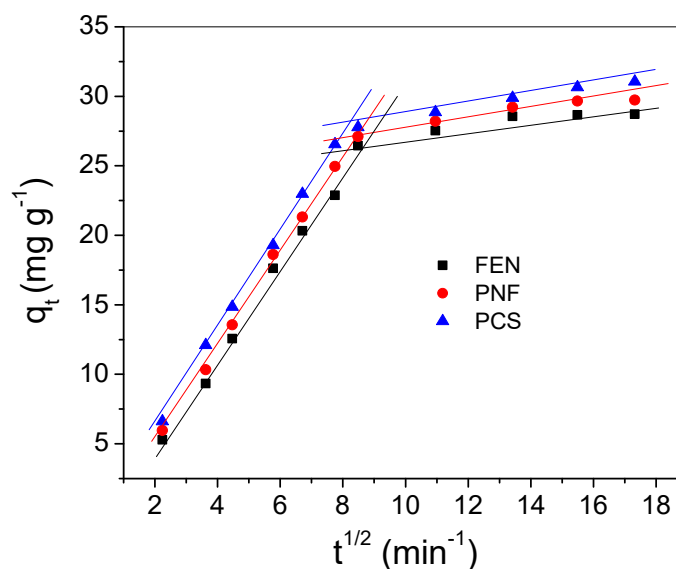


Figura 10. Modelo de difusão intrapartícula para a adsorção de compostos fenólicos. Condições: $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, dose = $1,5 \text{ g L}^{-1}$ e $\text{pH} = 6,0$.

3.10. Isotermas e termodinâmica de adsorção

Os dados experimentais obtidos para a adsorção de FEN, PNF e PCS foram estudados usando os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich que são representados pelas Equações (4) – (6), respectivamente (Chung et al., 2015; Toledo et al., 2013).

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (5)$$

$$q_e = q_{\max} \frac{(bC_e)^{1/n}}{1 + (bC_e)^{1/n}} \quad (6)$$

Onde q_{\max} (mg g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção, K_L (L mg^{-1}) é a constante de adsorção de Langmuir, q_e (mg g^{-1}) é a quantidade do composto fenólico adsorvido e C_e (mg L^{-1}) a concentração de equilíbrio. K_F é a constante de Freundlich relacionada à capacidade de

adsorção, $1/n$ é o índice de heterogeneidade que varia de 0 até 1, e b ($L\ mg^{-1}$) é a constante relacionada à média da afinidade do adsorvato pela superfície do adsorvente.

Na Tabela 3 são apresentados os parâmetros obtidos para cada isoterma de adsorção dos compostos fenólicos com o 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50. Os resultados mostram que o modelo de Langmuir-Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para a adsorção dos compostos fenólicos, pois apresentou $R^2 > 0,99$. Valores de $1/n < 1$ confirmam a heterogeneidade da superfície do adsorvente. Logo, este modelo prediz que para altas concentrações de adsorvato, a adsorção ocorre preferencialmente em monocamada na superfície heterogênea do adsorvente. Como o valor de b praticamente não se alterou, a energia de ligação soluto-superfície do adsorvente é pouco dependente da temperatura. Valores baixos de b ($L\ mg^{-1}$) indicam uma maior tendência de formação do complexo adsorvente-adsorvato, ou seja, a formação do 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50/fenóis é muito favorável (Gonçalves et al., 2008). O 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50 teve uma alta capacidade de adsorção, ou seja, $216,08\ mg\ g^{-1}$, $255,63\ mg\ g^{-1}$ e $272,48\ mg\ g^{-1}$ para FEN, PNF e PCS, respectivamente a $25\ ^\circ C$, pH 6,0 e dosagem $1,5\ g\ L^{-1}$. Estes valores aumentam com a elevação da temperatura. Isso indica que a adsorção dos compostos fenólicos por 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50 é um processo endotérmico. 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50, quando comparado com outros materiais compósitos, apresenta desempenho satisfatório (Tabela 4).

Tabela 3. Parâmetros calculados pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para a adsorção de compostos fenólicos no 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50.

Composto fenólico	Temperatura (°C)	Modelo Langmuir ^a			Modelo Freundlich ^a			Modelo Langmuir-Freundlich ^a			
		q_{\max} (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2	K_F	1/n	R^2	q_{\max} (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	1/n	R^2
FEN	25	268,42	0,0394	0,9126	30,8269	0,4092	0,7730	216,08	0,0633	0,4424	0,9926
	30	279,19	0,0393	0,9222	31,2487	0,4175	0,7846	224,31	0,0628	0,4665	0,9942
	35	288,29	0,0391	0,9256	31,6646	0,4233	0,7878	230,85	0,0622	0,4787	0,9934
	40	295,79	0,0390	0,9239	33,0429	0,4219	0,7795	237,42	0,0621	0,4826	0,9910
PNF	25	275,13	0,0441	0,9281	26,3923	0,4090	0,8255	255,63	0,0767	0,4675	0,9946
	30	291,37	0,0436	0,9222	33,9310	0,4182	0,7855	264,02	0,0698	0,4739	0,9973
	35	295,32	0,0432	0,9216	33,6744	0,4230	0,7888	267,68	0,0685	0,4860	0,9917
	40	316,33	0,0417	0,9301	34,6949	0,4337	0,7871	270,79	0,0665	0,4959	0,9929
PCS	25	387,10	0,0363	0,9360	24,7570	0,5398	0,8536	272,48	0,0917	0,4818	0,9939
	30	390,36	0,0356	0,9573	26,0318	0,5489	0,8871	277,89	0,0793	0,5528	0,9996
	35	446,77	0,0348	0,9627	26,7236	0,6231	0,9247	290,53	0,0731	0,5603	0,9939
	40	484,33	0,0339	0,9465	27,9596	0,6436	0,9059	291,76	0,0639	0,5862	0,9910

^a Condições: dose = 1,5 g L⁻¹, tempo = 180 min e pH = 6,0.

Tabela 4. Capacidade de adsorção (q_{\max}) de FEN, PNF e PCS por vários adsorventes.

Adsorventes	Adsorvatos	Condições experimentais					q_{\max} (mg g ⁻¹)	Referências
		Dosagem (g L ⁻¹)	pH	Temperatura (°C)	Concentração (mg L ⁻¹)			
MWCNTs ^a	FEN	5,0	7,0	25	25-100	32,23	(Abdel-Ghani et al., 2015)	
AC ^b	FEN	10,0	-	25	200-1400	144,93	(Zhang et al., 2016)	
<i>Citrullus colocynthis</i>	FEN	3,0	2,0	50	10-100	173,20	(Qasemi et al., 2018)	
EDAR ^c	PNF	0,8	6,0	20	2-200	82,00	(Liu et al., 2019)	
NiAl-LDH ^d	PNF	0,1	7,0	30	5-40	77,70	(Sun et al., 2015)	
HJ-1 resin ^e	PNF	2,0	-	27	100-600	179,40	(Huang et al., 2009)	
CAB-MOACs ^f	PCS	5,0	7,0	28	0-400	128,69	(Shim et al., 2019)	
CSAC ^g	PCS	10,0	-	40	25-500	32,77	(Zhu and Kolar, 2014)	
RL-LDH ^h	PCS	1,0	5,5	20	5-40	37,63	(Li et al., 2017)	
10-Fe/HT-DS/ β -CD-50	FEN	1,5	6,0	25	10-500	216,08	Este estudo	
	PNF	1,5	6,0	25	10-500	255,63	Este estudo	
	PCS	1,5	6,0	25	10-500	272,48	Este estudo	

^a Nanotubos de carbono de paredes múltiplas.

^b Carbono ativado.

^c Resina à base de etilenodiamina.

^d Nanopartículas duplas de hidróxido de níquel e alumínio.

^e Resina hiper-reticulada funcionalizada com grupos carbonila de formaldeído.

^f Compósito de grânulos de alginato-carbono ativado por MnO₂.

^g Carvão ativado por casca de coco.

^h Nanocompósito de camada dupla de hidróxido de ramnolipídeo.

Para calcular os parâmetros termodinâmicos, como energia de Gibbs (ΔG°), variação de entalpia (ΔH°) e variação de entropia (ΔS°) foram utilizados os dados experimentais obtidos para a adsorção dos compostos fenólicos pelo adsorvente 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50 em diferentes temperaturas. Considerando-se a equação de Van't Hoff, a determinação de ΔH° , ΔS° e ΔG° foi feita através das Equações (7) e (8) (Kara et al., 2015; Marques Neto et al., 2019).

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (7)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (8)$$

Onde R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T a temperatura (K). Ao plotar $\ln K_L$ versus $1/T$, os valores de ΔH° e ΔS° foram determinados a partir dos coeficientes angular e linear, respectivamente, e mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros termodinâmicos para a adsorção dos compostos fenólicos no 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50.

Composto fenólico	Temperatura /K	ΔG° /kJ mol ⁻¹	ΔH° /kJ mol ⁻¹	ΔS° /kJ mol ⁻¹ K ⁻¹
FEN	298,15	- 61,16	62,27	0,414
	303,15	- 63,23		
	308,15	- 65,30		
	313,15	- 67,37		
PNF	298,15	- 63,95	70,81	0,452
	303,15	- 66,21		
	308,15	- 68,47		
	313,15	- 70,73		
PCS	298,15	- 69,69	85,94	0,522
	303,15	- 72,30		
	308,15	- 74,91		
	313,15	- 77,52		

A diminuição dos valores de energia de Gibbs (ΔG°) com o aumento da temperatura e o fato destes valores serem negativos para a remoção de compostos fenólicos indicam que o processo de adsorção é espontâneo e termodinamicamente favorável para o 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50 (Cheng et al., 2016). Como o valor de ΔH° foi positivo e superior a 20 kJ mol^{-1} , a interação entre o adsorvato e o 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50 é um processo endotérmico (Zhu et al., 2018). O valor positivo de ΔS° demonstra o aumento da aleatoriedade na interface sólido-soluto e da afinidade do organocompósito pelo adsorvato (Qasemi et al., 2018).

3.11. Reuso do adsorvente

Os experimentos de adsorção/dessorção dos compostos fenólicos foram realizados em ciclos para avaliar a reciclagem do 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50 como mostrado na Figura 11. A Figura 11a mostra que a eficiência de adsorção do FEN no primeiro ciclo foi de 88,1% (45,3 mg L⁻¹) e no quinto ciclo diminuiu para 65,7% (33,8 mg L⁻¹). Na Figura 11b a eficiência de adsorção do PNF no primeiro ciclo foi de 92,6% (43,3 mg L⁻¹) e no quinto ciclo reduziu para 55,8% (27,9 mg L⁻¹). Na Figura 11c a eficiência de adsorção do PCS no primeiro ciclo foi de 96,8% (41,9 mg L⁻¹) e no quinto ciclo diminuiu para 50,5% (25,3 mg L⁻¹). Embora diminua a remoção até o quinto ciclo, a quantidade removida em mg g⁻¹ ainda é significativa. Isso ocorre devido ao composto fenólico residual retido fortemente no adsorvente em cada ciclo que ocupa os sítios de adsorção que não estão mais disponíveis. A quantidade de composto fenólico dessorvido foi quantificada em cada ciclo de reutilização. Uma média de ~66% de recuperação de compostos fenólicos foi obtida no primeiro ciclo e ~35% no quinto ciclo de reutilização usando etanol como dessorvente. A integridade do material recuperado após cinco ciclos de reutilização foi verificada por espectroscopia no infravermelho e difração de Raios-X e não houve alteração, mantendo as mesmas características mostradas nas Figuras 1i e 2i. Assim, o 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50 pode ser reutilizado como um adsorvente eficiente para o tratamento de águas residuais que contêm compostos fenólicos.

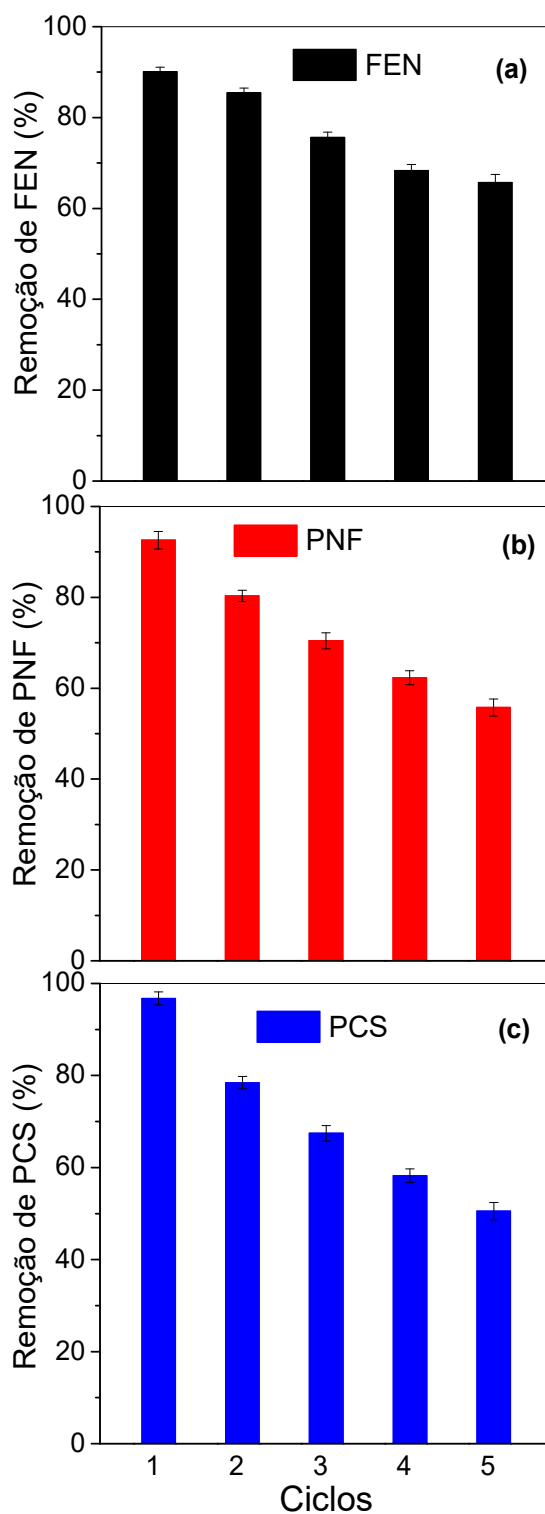


Figura 11. Performance do 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50 em cinco ciclos consecutivos de adsorção/dessorção: (a) FEN, (b) PNF, (c) PCS. Condições: $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, tempo = 180 min, dose = $1,5 \text{ g L}^{-1}$ e pH = 6,0.

3.12 Aplicação em efluentes de indústria de papel e celulose e água de rio

Após avaliar as condições ideais de adsorção dos compostos fenólicos, o 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50 foi aplicado no efluente da indústria de papel e celulose e na água de rio. Na Tabela 6, são apresentados os parâmetros físico-químicos obtidos para o efluente de indústria de papel e celulose e água de rio. As estruturas químicas do FEN, PNF e PCS e o mecanismo de interação são mostrados na Figura 7.

Foi avaliado o desempenho do 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50 na remoção simultânea de compostos fenólicos (FEN, PNF e PCS) em amostras de efluentes de indústria de papel e celulose e água de rio (Figura 12). O adsorvente 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50 permite remover 57,1% dos compostos fenólicos naturalmente contidos ($2,4 \text{ mg L}^{-1}$) no efluente industrial. No efluente industrial fortificado com a mistura de compostos fenólicos (FEN, PNF e PCS) de $12,0$ e $52,8 \text{ mg L}^{-1}$, foram removidos 63,5 e 70,3%, respectivamente. O adsorvente quando aplicado na amostra de água de rio fortificada com a mistura de compostos fenólicos (FEN, PNF e PCS) foi obtido nas concentrações $2,4$, $12,0$ e $52,8 \text{ mg L}^{-1}$ uma remoção de 60,1, 65,5 e 72,9%, respectivamente. Portanto, o adsorvente (10-Fe/HT-DS/ β -CD-50) apresentou valores próximos da remoção de compostos fenólicos para efluentes industriais e água de rio. Isso indica que a β -CD contida no adsorvente magnético permite a remoção de compostos hidrofóbicos de baixo peso molecular, como FEN, PNF e PCS, mesmo quando presentes em amostras de composição altamente diferenciadas.

Na Figura 12, o adsorvente (10-Fe/HT-DS/ β -CD-50), quando aplicado em amostras de água de rio fortificadas com cada composto fenólico, obteve uma remoção de 80,6, 85,1 e 88,9% para a concentração de $2,4 \text{ mg L}^{-1}$, uma remoção de 85,1, 89,5 e 90,6% para $12,0 \text{ mg L}^{-1}$ e uma remoção de 87,1, 91,9 e 93,5% para $52,8 \text{ mg L}^{-1}$ de FEN, PNF e PCS, respectivamente. A remoção média obtida com as três concentrações ($2,4$, $12,0$ e $52,8 \text{ mg L}^{-1}$) foi de 84,3% FEN, 88,8% PNF e 91,0% PCS. Portanto, 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50 foi eficiente e seletivo na remoção de compostos fenólicos (FEN, PNF e PCS). Não houve grandes variações no valor de COT da amostra real após a adsorção. Isso ocorre devido à seletividade da forma da cavidade β -CD que realiza ligações de hidrogênio e interação hidrofóbica entre hóspedes (compostos fenólicos) e hospedeiro (β -CD), o que tornou possível uma interação seletiva com compostos fenólicos para formar um complexo de inclusão hospedeiro-hóspede estável (Gong et al., 2014), mesmo quando presente em amostras contendo diferentes quantidades de outros compostos orgânicos, como efluente de indústria de papel e celulose ou água de rio.

Tabela 6. Caracterização físico-química do efluente de indústria de papel e celulose (etapa de pré-deslignificação) e da água de rio.

Parâmetros	ECP ^{ac}	AR ^{bc}
pH	9,4 ± 0,0	7,7 ± 0,0
Fenóis totais	2,53 mg L ⁻¹ ± 0,04	< 0,004 ^d mg L ⁻¹
Fenol	0,54 mg L ⁻¹ ± 0,01	< 0,003 ^d mg L ⁻¹
p-nitrofenol	1,16 mg L ⁻¹ ± 0,03	< 0,004 ^d mg L ⁻¹
p-cresol	0,70 mg L ⁻¹ ± 0,02	< 0,003 ^d mg L ⁻¹
COT ^e	5155 mg L ⁻¹ ± 1,2	13,0 mg L ⁻¹ ± 0,5
Oxigênio Dissolvido	0,0 mg L ⁻¹ ± 0,0	6,1 mg L ⁻¹ ± 0,0
Condutividade Elétrica	16,88 mS cm ⁻¹ ± 0,0	0,11 mS cm ⁻¹ ± 0,0
Sólidos totais dissolvidos	25500 mg L ⁻¹ ± 0,0	106,0 mg L ⁻¹ ± 0,0
Salinidade	10092,2 mg L ⁻¹ ± 0,0	0,0 mg L ⁻¹ ± 0,0

^a Efluente de Celulose e Papel

^b Água de Rio

^c Média de 3 repetições ± desvio padrão

^d Limite de detecção

^e Carbono Orgânico Total

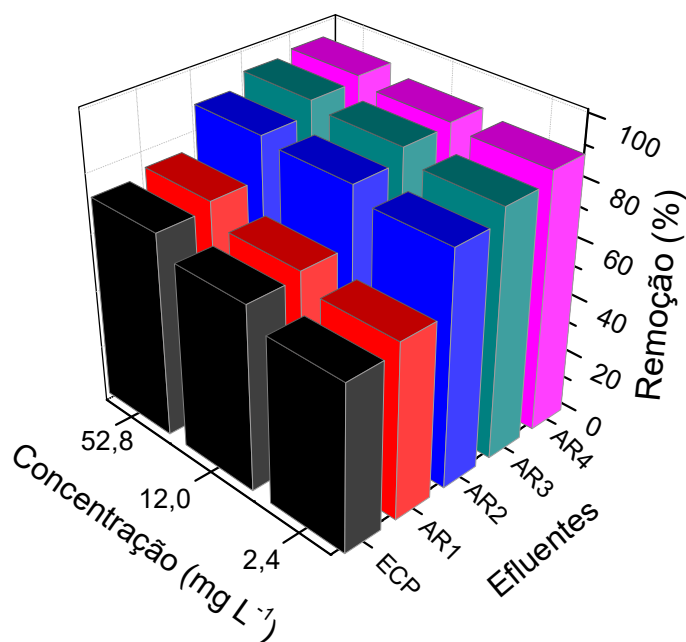


Figura 12. Adsorção de compostos fenólicos em amostras de efluentes de celulose e papel (ECP) e água de rio fortificadas com: mistura de compostos fenólicos (AR1), solução individual de FEN (AR2), PNF (AR3) e PCS (AR4) por 10-Fe/HT-DS/β-CD-50. Condições: Tempo = 180 min e dose = 1,5 g L⁻¹.

4. Conclusão

A presença do surfactante dodecilsulfato (DS) ligado à β -ciclodextrina (β -CD) no 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50 permitiu uma boa eficiência na adsorção dos compostos fenólicos no intervalo de pH 3 a 10. Isto indica que o 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50 pode ser usado para remoção de compostos fenólicos (FEN, PNF e PCS) em um amplo intervalo de pH. A cinética de adsorção dos compostos fenólicos foi bem descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem ($R^2 > 0,99$) e as isotermas seguiram o modelo de Langmuir-Freundlich ($R^2 > 0,99$). Os resultados mostraram que a capacidade de adsorção para os compostos fenólicos foram PCS (272,48 mg g⁻¹) > PNF (255,63 mg g⁻¹) > FEN (216,08 mg g⁻¹). Os parâmetros termodinâmicos foram determinados e indicaram adsorção espontânea e endotérmica. Os resultados dos ciclos de adsorção/dessorção mostraram uma remoção satisfatória no quinto ciclo de reutilização, ou seja, 65,7% FEN, 55,8% PNF e 50,5% PCS, com uma concentração de 50 mg L⁻¹ para cada um. O adsorvente magnético pode ser removido da solução por um campo magnético, o que o torna economicamente viável em aplicações práticas. O 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50, quando aplicado no efluente de indústria de celulose e papel (2,4 mg L⁻¹), removeu 57,1% dos compostos fenólicos e em uma amostra de água de rio fortificada com uma mistura de 2,4 mg L⁻¹ removeu 60,1% dos compostos fenólicos. Estes resultados mostraram que o 10-Fe/HT-DS/ β -CD-50 pode ser usado satisfatoriamente para a remoção seletiva dos compostos fenólicos quando presente em amostras contendo diferentes quantidades de outros compostos orgânicos como efluente de indústria de papel e celulose ou água de rio.

Referências Bibliográficas

- Abdel-Ghani, N.T., El-Chaghaby, G.A., Helal, F.S., 2015. Individual and competitive adsorption of phenol and nickel onto multiwalled carbon nanotubes. *J. Adv. Res.* 6, 405–415. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2014.06.001>
- Bayazit, S., Kerkez, Ö., 2014. Hexavalent chromium adsorption on superparamagnetic multi-wall carbon nanotubes. *Chem. Eng. Res. Des.* 92, 2725–2733. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.02.007>
- Benkő, M., Király, Z., 2012. Thermodynamics of inclusion complex formation of β -cyclodextrin with a variety of surfactants differing in the nature of headgroup. *J. Chem. Thermodyn.* 54, 211–216. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.03.033>
- Bruna, F., Celis, R., Real, M., Cornejo, J., 2012. Organo/LDH nanocomposite as an adsorbent of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and soil-water systems. *J. Hazard. Mater.* 225–226, 74–80. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.064>
- Burrueco, M.I., Mora, M., Jiménez-sanchidrián, C., Ruiz, J.R., 2013. Raman microspectroscopy of hydrotalcite-like compounds modified with sulphate and sulphonate organic anions. *J. Mol. Struct.* 1034, 38–42. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.09.006>
- Chaar, D., Pavlovic, I., Bruna, F., Ulibarri, M.A., Draoui, K., Barriga, C., 2010. Removal of nitrophenol pesticides from aqueous solutions by layered double hydroxides and their calcined products. *Appl. Clay Sci.* 50, 292–298. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.08.002>
- Chauke, V.P., Maity, A., Chetty, A., 2015. High-performance towards removal of toxic hexavalent chromium from aqueous solution using graphene oxide-alpha cyclodextrin-polypyrrole nanocomposites. *J. Mol. Liq.* 211, 71–77. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.06.044>
- Chen, Q., Zhang, R., Wang, J., Li, L., Guo, X., 2012. Spherical particles of α -, β - and γ -cyclodextrin polymers and their capability for phenol removal. *Mater. Lett.* 79, 156–158. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.03.106>
- Cheng, W.P., Gao, W., Cui, X., Ma, J.H., Li, R.F., 2016. Phenol adsorption equilibrium and kinetics on zeolite X/activated carbon composite. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 62, 192–198. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.02.004>
- Chung, H.K., Kim, W.H., Park, J., Cho, J., Jeong, T.Y., Park, P.K., 2015. Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required

- amount of adsorbent. *J. Ind. Eng. Chem.* 28, 241–246.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.02.021>
- De Almeida, M.F., Bellato, C.R., Miranda, L.D.L., Milagres, J.L., 2017. Preparation of calcined hydrotalcite/TiO₂-Ag composite and enhanced photocatalytic properties. *Ceram. Int.* 43, 1843–1852. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.143>
- De Almeida, M.F., Bellato, C.R., Mounteer, A.H., Ferreira, S.O., Milagres, J.L., Miranda, L.D.L., 2015. Enhanced photocatalytic activity of TiO₂-impregnated with MgZnAl mixed oxides obtained from layered double hydroxides for phenol degradation. *Appl. Surf. Sci.* 357, 1765–1775. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.009>
- Dolaksiz, Y.E., Temel, F., Tabakci, M., 2018. Adsorption of phenolic compounds onto calix[4]arene-bonded silica gels from aqueous solutions. *React. Funct. Polym.* 126, 27–35. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.03.003>
- Eskandari, M., Najdian, A., Soleyman, R., 2016. Investigation on the interactions between fullerene and β -CD-g-hyperbranched polyglycerol to produce water-soluble fullerene. *Chem. Phys.* 472, 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2016.03.001>
- Extremera, R., Pavlovic, I., Pérez, M.R., Barriga, C., 2012. Removal of acid orange 10 by calcined Mg/Al layered double hydroxides from water and recovery of the adsorbed dye. *Chem. Eng. J.* 213, 392–400. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.042>
- Fan, S., Huang, Z., Zhang, Y., Hu, H., Liang, X., Gong, S., Zhou, J., Ru, T., 2019. Magnetic chitosan-hydroxyapatite composite microspheres: Preparation, characterization, and application for the adsorption of phenolic substances. *Bioresour. Technol.* 274, 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.11.078>
- Golob, V., Vinder, A., Simonič, M., 2005. Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents. *Dye. Pigment.* 67, 93–97. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.11.003>
- Gonçalves, M., Carlos, L., Oliveira, A., Guerreiro, C., 2008. Nióbia magnética como adsorvente de contaminantes orgânicos em meio aquoso: Efeito da temperatura e do pH. *Quim. Nova* 31, 518–522.
- Gong, J., Han, X., Zhu, X., Guan, Z., 2014. Layer-by-layer assembled multilayer films of exfoliated layered double hydroxide and carboxymethyl- β -cyclodextrin for selective capacitive sensing of acephatemet. *Biosens. Bioelectron.* 61, 379–385. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.05.044>
- Greenberg, A.E., Clesceri, L.S., Eaton, A.D., 1992. *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, Washington DC.

- Han, J., Xie, K., Du, Z., Zou, W., Zhang, C., 2015. B-Cyclodextrin functionalized polystyrene porous monoliths for separating phenol from wastewater. *Carbohydr. Polym.* 120, 85–91. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.12.011>
- Heydaripour, J., Gazi, M., Oladipo, A.A., Gulcan, H.O., 2019. Porous magnetic resin-g-chitosan beads for adsorptive removal of phenolic compounds. *Int. J. Biol. Macromol.* 123, 1125–1131. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.168>
- Huang, J., Yan, C., Huang, K., 2009. Removal of p -nitrophenol by a water-compatible hypercrosslinked resin functionalized with formaldehyde carbonyl groups and XAD-4 in aqueous solution: A comparative study. *J. Colloid Interface Sci.* 332, 60–64. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.12.039>
- Huang, Z., Wu, P., Lu, Y., Wang, X., Zhu, N., Dang, Z., 2013. Enhancement of photocatalytic degradation of dimethyl phthalate with nano-TiO₂ immobilized onto hydrophobic layered double hydroxides: A mechanism study. *J. Hazard. Mater.* 246–247, 70–78. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.12.016>
- Jiao, F., Song, H., Yang, W., Jiang, X., Chen, X., Yu, J., 2013. Enantioselective separation of tryptophan by Mg – Al layered double hydroxides intercalated with tartaric acid derivative. *Appl. Clay Sci.* 76, 92–99. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.02.016>
- Kara, A., Demirbel, E., Tekin, N., Osman, B., Beşirli, N., 2015. Magnetic vinylphenyl boronic acid microparticles for Cr(VI) adsorption: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *J. Hazard. Mater.* 286, 612–623. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.011>
- Kumar, A.S.K., Jiang, S.J., 2017. Synthesis of magnetically separable and recyclable magnetic nanoparticles decorated with β -cyclodextrin functionalized graphene oxide an excellent adsorption of As(V)/(III). *J. Mol. Liq.* 237, 387–401. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.04.093>
- Kuwahara, Y., Tamagawa, S., Fujitani, T., Yamashita, H., 2013. A novel conversion process for waste slag: Synthesis of calcium silicate hydrate from blast furnace slag and its application as a versatile adsorbent for water purification. *J. Mater. Chem. A* 1, 7199–7210. <https://doi.org/10.1039/c3ta11064h>
- Kyzas, G.Z., Matis, K.A., 2015. Nanoadsorbents for pollutants removal: A review. *J. Mol. Liq.* 203, 159–168. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.01.004>
- Li, Y., Bi, H.Y., Jin, Y.S., 2017. Facile preparation of rhamnolipid-layered double hydroxide nanocomposite for simultaneous adsorption of p-cresol and copper ions from water. *Chem. Eng. J.* 308, 78–88. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.030>
- Li, Y., Bi, H.Y., Mao, X.M., Liang, Y.Q., Li, H., 2018. Adsorption behavior and mechanism of

- core-shell magnetic rhamnolipid-layered double hydroxide nanohybrid for phenolic compounds from heavy metal-phenolic pollutants. *Appl. Clay Sci.* 162, 230–238. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.06.013>
- Li, Z., Li, H., Wang, C., Xu, J., 2016. Sodium dodecyl sulfate/ β -cyclodextrin vesicles embedded in chitosan gel for insulin delivery with pH-selective release. *Acta Pharm. Sin. B* 6, 344–351. <https://doi.org/10.1016/j.apsb.2016.03.003>
- Liao, X., Wu, Z., Li, Y., Luo, J., Su, C., 2018. Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by indigenous microbes combined with chemical oxidation. *Chemosphere* 213, 551–558. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.092>
- Liu, S., Wang, J., Huang, W., Tan, X., Dong, H., Goodman, B.A., Du, H., Lei, F., Diao, K., 2019. Adsorption of phenolic compounds from water by a novel ethylenediamine rosin-based resin: Interaction models and adsorption mechanisms. *Chemosphere* 214, 821–829. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.141>
- Liu, W., Jiang, X., Chen, X., 2014. A novel method of synthesizing cyclodextrin grafted multiwall carbon nanotubes/iron oxides and its adsorption of organic pollutant. *Appl. Surf. Sci.* 320, 764–771. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.09.165>
- Luo, C., Tian, Z., Yang, B., Zhang, L., Yan, S., 2013. Manganese dioxide / iron oxide / acid oxidized multi-walled carbon nanotube magnetic nanocomposite for enhanced hexavalent chromium removal. *Chem. Eng. J.* 234, 256–265. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.084>
- Lv, L., Wang, Y., Wei, M., Cheng, J., 2008. Bromide ion removal from contaminated water by calcined and uncalcined MgAl-CO₃ layered double hydroxides. *J. Hazard. Mater.* 152, 1130–1137. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.117>
- Marques Neto, J., Bellato, C., de Souza, C., da Silva, R., Rocha, P., 2017. Synthesis, Characterization and Enhanced Photocatalytic Activity of Iron Oxide/Carbon Nanotube/Ag-doped TiO₂ Nanocomposites. *J. Braz. Chem. Soc.* 28, 2301–2312. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20170081>
- Marques Neto, J. de O., Bellato, C.R., Silva, D. de C., 2019. Iron oxide/carbon nanotubes/chitosan magnetic composite film for chromium species removal. *Chemosphere* 218, 391–401. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.080>
- Milagres, J.L., Bellato, C.R., Ferreira, S.O., de Moura Guimarães, L., 2020. Preparation and evaluation of hydrocalumite-iron oxide magnetic intercalated with dodecyl sulfate for removal of agrichemicals. *J. Environ. Manage.* 255. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109845>

- Milagres, J.L., Bellato, C.R., Vieira, R.S., Ferreira, S.O., Reis, C., 2017. Preparation and evaluation of the Ca-Al layered double hydroxide for removal of copper(II), nickel(II), zinc(II), chromium(VI) and phosphate from aqueous solutions. *J. Environ. Chem. Eng.* 5, 5469–5480. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.10.013>
- Miranda, L.D.L., Bellato, C.R., Fontes, M.P.F., de Almeida, M.F., Milagres, J.L., Minim, L.A., 2014. Preparation and evaluation of hydrotalcite-iron oxide magnetic organocomposite intercalated with surfactants for cationic methylene blue dye removal. *Chem. Eng. J.* 254, 88–97. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.094>
- Miranda, L.D.L., Bellato, C.R., Milagres, J.L., Moura, L.G., Mounteer, A.H., Almeida, M.F. De, 2015. Hydrotalcite-TiO₂ magnetic iron oxide intercalated with the anionic surfactant dodecylsulfate in the photocatalytic degradation of methylene blue dye. *J. Environ. Manage.* 156, 225–235. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.03.051>
- Mishra, S., Yadav, S.S., Rawat, S., Singh, J., Koduru, J.R., 2019. Corn husk derived magnetized activated carbon for the removal of phenol and para-nitrophenol from aqueous solution: Interaction mechanism, insights on adsorbent characteristics, and isothermal, kinetic and thermodynamic properties. *J. Environ. Manage.* 246, 362–373. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.06.013>
- Pacholczyk, A., Terzyk, A.P., Wis, M., Wesółowski, R.P., Gauden, P.A., Furmaniak, S., Szczes, A., Chibowski, E., Kruszka, B., 2011. Phenol adsorption on closed carbon nanotubes. *J. Colloid Interface Sci.* 361, 288–292. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.05.032>
- Qasemi, M., Afsharnia, M., Zarei, A., Najafpoor, A.A., Salari, S., Shams, M., 2018. Phenol removal from aqueous solution using *Citrullus colocynthis* waste ash. *Data Br.* 18, 620–628. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.03.049>
- Quiñones, D.H., Rey, A., Álvarez, P.M., Beltrán, F.J., Plucinski, P.K., 2014. Enhanced activity and reusability of TiO₂ loaded magnetic activated carbon for solar photocatalytic ozonation. *Appl. Catal. B Environ.* 144, 96–106. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.07.005>
- Salari, M., Dehghani, M.H., Azari, A., Motevalli, M.D., Shabanloo, A., Ali, I., 2019. High performance removal of phenol from aqueous solution by magnetic chitosan based on response surface methodology and genetic algorithm. *J. Mol. Liq.* 285, 146–157. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.065>
- Saleh, T.A., Adio, S.O., Asif, M., Dafalla, H., 2018. Statistical analysis of phenols adsorption on diethylenetriamine-modified activated carbon. *J. Clean. Prod.* 182, 960–968.

- <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.242>
- Santosa, S.J., Fitriani, D., Hidayat, N., Rusdiarso, B., 2020. Gallic and salicylic acid-functionalized Mg/Al hydrotalcite as highly effective materials for reductive adsorption of AuCl₄⁻. *Appl. Surf. Sci.* 507, 145115. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145115>
- Shim, J., Kumar, M., Goswami, R., Mazumder, P., Oh, B.T., Shea, P.J., 2019. Removal of p-cresol and tylosin from water using a novel composite of alginate, recycled MnO₂ and activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 364, 419–428. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.065>
- Song, W., Gao, B., Zhang, T., Xu, X., Huang, X., Yu, H., Yue, Q., 2015. High-capacity adsorption of dissolved hexavalent chromium using amine-functionalized magnetic corn stalk composites. *Bioresour. Technol.* 190, 550–557. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.01.103>
- Sun, Y., Zhou, J., Cai, W., Zhao, R., Yuan, J., 2015. Hierarchically porous NiAl-LDH nanoparticles as highly efficient adsorbent for p-nitrophenol from water. *Appl. Surf. Sci.* 349, 897–903. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.041>
- Thang, P.Q., Jitae, K., Giang, B.L., Viet, N.M., Huong, P.T., 2019. Potential application of chicken manure biochar towards toxic phenol and 2,4-dinitrophenol in wastewaters. *J. Environ. Manage.* 251, 109556. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109556>
- Tijunelyte, I., Dupont, N., Milosevic, I., Barbey, C., Rinnert, E., Lidgi-Guigui, N., Guenin, E., de la Chapelle, M.L., 2017. Investigation of aromatic hydrocarbon inclusion into cyclodextrins by Raman spectroscopy and thermal analysis. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 27077–27089. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4361-6>
- Toledo, T.V., Bellato, C.R., Pessoa, K.D., Fontes, M.P.F., 2013. Remoção de Cromo (VI) de soluções aquosas utilizando o compósito magnético calcinado Hidrotalcita- Óxido De Ferro: Estudo cinético e de Equilíbrio Termodinâmico. *Quim. Nova* 36, 419–425. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000300012>
- Toledo, T. V., Bellato, C.R., Do Rosário, R.H., Marques Neto, J. de O., 2011. Adsorção De Arsênio(V) pelo compósito magnético hidrotalcita - Óxido de ferro. *Quim. Nova* 34, 561–567.
- Travlou, N.A., Kyzas, G.Z., Lazaridis, N.K., Deliyanni, E.A., 2013. Functionalization of Graphite Oxide with Magnetic Chitosan for the Preparation of a Nanocomposite Dye Adsorbent. *Langmuir* 29, 1657–1668. <https://doi.org/10.1021/la304696y>
- Triki, M., Tanazefi, H., Kochkar, H., 2017. Design of β -cyclodextrin modified TiO₂nanotubes for the adsorption of Cu(II): Isotherms and kinetics study. *J. Colloid Interface Sci.* 493,

- 77–84. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.028>
- Usman, M., Hanna, K., Faure, P., 2018. Remediation of oil-contaminated harbor sediments by chemical oxidation. *Sci. Total Environ.* 634, 1100–1107. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.092>
- Van de Manakker, F., Vermonden, T., Van Nostrum, C.F., Hennink, W.E., 2009. Cyclodextrin-based polymeric materials: synthesis, properties, and pharmaceutical/biomedical application. *Biomacromolecules* 10, 3157–3175. <https://doi.org/10.1021/bm901065f>
- Vieira, R.S., Meneghetti, E., Baroni, P., Guibal, E., González De La Cruz, V.M., Caballero, A., Rodríguez-Castellón, E., Beppu, M.M., 2014. Chromium removal on chitosan-based sorbents - An EXAFS/XANES investigation of mechanism. *Mater. Chem. Phys.* 146, 412–417. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.03.046>
- Wang, C., Shi, Z. hai, Peng, L., He, W. min, Li, B. liang, Li, K. zhi, 2017. Preparation of carbon foam-loaded nano-TiO₂ photocatalyst and its degradation on methyl orange. *Surfaces and Interfaces* 7, 116–124. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2017.03.007>
- Yang, S., Li, L., Pei, Z., Li, C., Lv, J., Xie, J., Wen, B., Zhang, S., 2014. Adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics of Cr(III) on graphene oxide. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 457, 100–106. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.05.062>
- Zhang, D., Huo, P., Liu, W., 2016. Behavior of phenol adsorption on thermal modified activated carbon. *Chinese J. Chem. Eng.* 24, 446–452. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2015.11.022>
- Zhu, F., Wang, L., Liao, S., Zhu, Y., Luo, W., Huang, X., Jiao, F., Chen, X., 2018. Co-assembly of exfoliated Mg/Al layered double hydroxides nanosheets with sulfobutyl ether- β -cyclodextrin for enantioseparation of racemic propranolol. *Appl. Clay Sci.* 162, 138–145. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.05.031>
- Zhu, Y., Kolar, P., 2014. Adsorptive removal of p-cresol using coconut shell-activated char. *J. Environ. Chem. Eng.* 2, 2050–2058. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.08.022>
- Zümreoglu-Karan, B., Ay, A.N., 2012. Layered double hydroxides - Multifunctional nanomaterials. *Chem. Pap.* 66, 1–10. <https://doi.org/10.2478/s11696-011-0100-8>

CAPÍTULO II

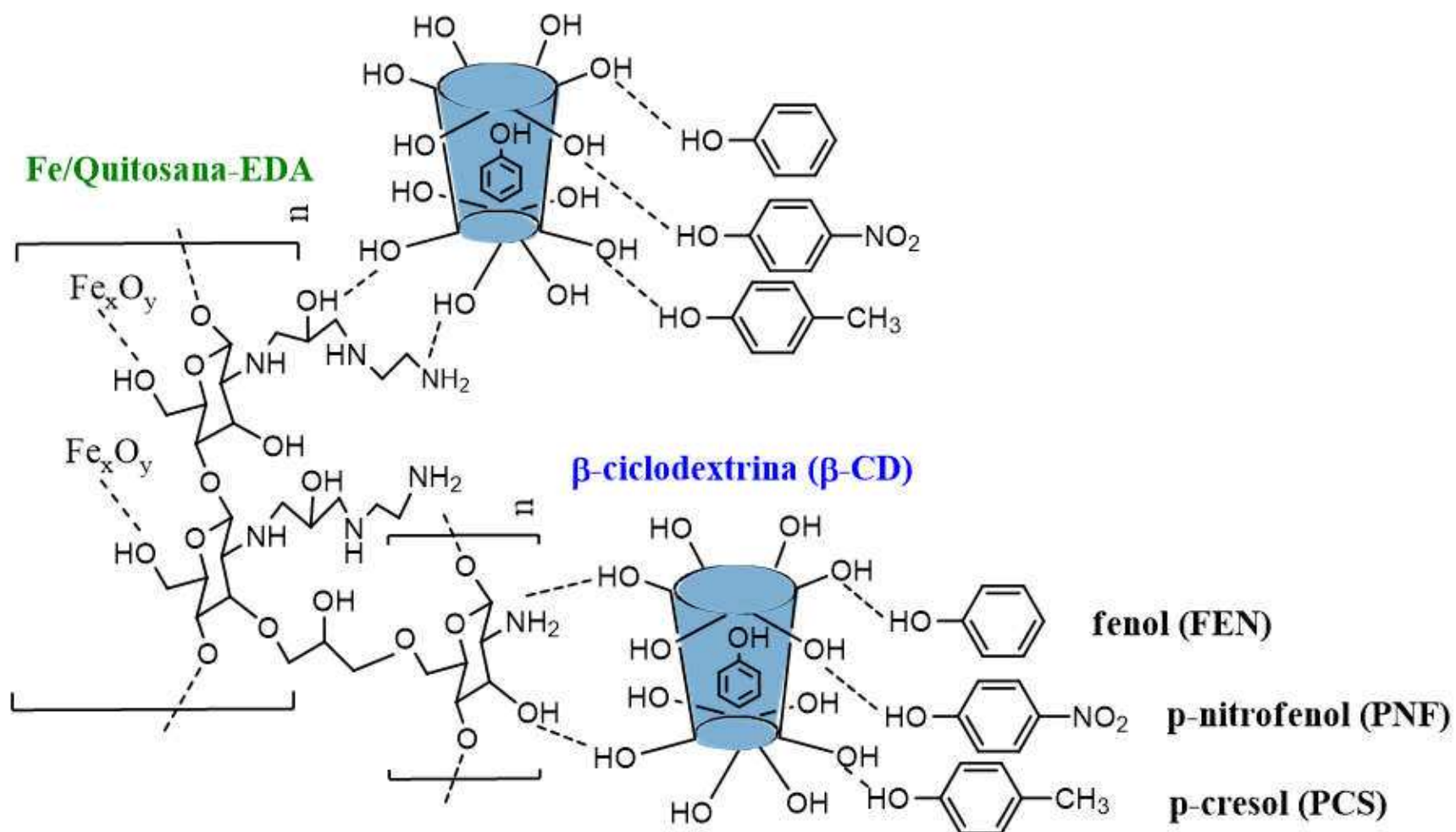
QUITOSANA RETICULADA MAGNÉTICA MODIFICADA COM ETILENODIAMINA E β -CICLODEXTRINA PARA REMOÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS

Resumo

O adsorvente Fe/QTR-EDA/ β -CD foi preparado usando quitosana reticulada (QTR) contendo óxido de ferro magnético e modificado com etilenodiamina (EDA) e β -ciclodextrina (β -CD). Este adsorvente foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho (IV), Difractometria de Raios-X (DRX), Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), potencial zeta e análise elementar (CHN). O efeito da dosagem do adsorvente, tempo de contato, pH, cinética, temperatura e termodinâmica de adsorção foram avaliados na remoção de fenol (FEN), p-nitrofenol (PNF) e p-cresol (PCS) de solução aquosa. O Fe/QTR-EDA/ β -CD apresentou uma capacidade máxima de adsorção para FEN de 243,08 mg g⁻¹, PNF de 274,24 mg g⁻¹ e PCS de 298,35 mg g⁻¹ (120 min) a pH 6 e 25 °C. O Fe/QTR-EDA/ β -CD pode ser facilmente removido da solução aquosa por magnetização, devido a suas propriedades magnéticas. Os parâmetros termodinâmicos indicam que a adsorção é espontânea e exotérmica. Este adsorvente apresentou resultados satisfatórios quando aplicado no tratamento de efluentes de indústria de papel e celulose que contém naturalmente fenol, p-nitrofenol e p-cresol e amostras de água de rio fortificada.

Palavras-Chave: Quitosana modificada; β -ciclodextrina; Isotermas de adsorção; Compostos fenólicos; Separação magnética.

Resumo Gráfico



1. Introdução

O tratamento da água contaminada com compostos fenólicos resultantes de várias atividades industriais é essencial para preservar a qualidade da água e controlar a poluição (Zümreoglu-Karan and Ay, 2012). Esses compostos podem se acumular no ambiente, são difíceis de degradar e tóxicos, mesmo em baixas concentrações (Beker et al., 2010).

Os compostos fenólicos são muito utilizados na indústria química como solventes e precursores, explosivos, corantes, pesticidas e na produção de resinas fenólicas, desinfetantes e antioxidantes (Liu et al., 2019; Romo et al., 2008). Existem vários métodos para a remoção de compostos fenólicos como degradação fotocatalítica (Wang et al., 2017), precipitação química (Milagres et al., 2017), oxidação química (Liao et al., 2018; Usman et al., 2018) e adsorção (Travlou et al., 2013; Vieira et al., 2014). Dentre os adsorventes utilizados na remoção dos compostos fenólicos estão as resinas poliméricas (Liu et al., 2019), hidróxidos duplos laminares (Lupa et al., 2018; He et al., 2019), carvão ativado (Saleh et al., 2018; Zhang et al., 2016) e nanotubos de carbono (Abdel-Ghani et al., 2015; Pacholczyk et al., 2011).

A quitosana (QT) é um biopolímero obtido a partir da desacetilação da quitina e pode ser facilmente encontrada como subproduto da indústria pesqueira em exoesqueletos de insetos, crustáceos e alguns fungos, além de ser biodegradável e não tóxica. Também tem sido muito utilizada em tratamento de águas, devido a seu alto poder de adsorção (Jiang et al., 2018; You et al., 2018; Heydaripour et al., 2019). A quitosana apresenta sítios reativos versáteis, como os grupos aminos e hidroxilas, para modificações químicas e físicas, a fim de adquirir propriedades funcionais adicionais ou melhorar suas características (Pereira et al., 2020).

A modificação química da quitosana pode ser realizada para prevenir sua dissolução em meio ácido e melhorar suas propriedades, tamanho de poros, resistência à degradação, estabilidade química, hidroflicidade e biocompatibilidade, assim como aumenta a sua seletividade e capacidade de adsorção (Qu and Luo, 2020). A reticulação das cadeias de quitosana pode ser realizada com agentes monofuncionais como a epícloridrina (Negm et al., 2020). O método de aminação com etilenodiamina (EDA) tem sido utilizado na preparação de adsorventes como a quitosana a fim de aumentar a quantidade de grupos amino (Toledo et al., 2014; Chethan e Vishalakshi, 2015). Assim, a modificação química da quitosana pela etilenodiamina em sua estrutura é uma alternativa promissora no desenvolvimento de um adsorvente mais eficiente.

As β -ciclodextrinas (β -CD) são oligossacarídeos cíclicos solúveis em água que consistem em sete unidades de glicose conectadas através de ligações α -(1,4) (Han et al., 2015; Kyzas et al., 2013). Têm um formato característico de cone truncado e são caracterizados por um exterior hidrofílico e um interior hidrofóbico (Eskandari et al., 2016; Triki et al., 2017; Wang et al., 2015). A formação de complexos de inclusão, entre a ciclodextrina e fenóis, envolve várias interações intermoleculares como interações hidrofóbicas e ligações de hidrogênio (Benkő and Király, 2012; Chen et al., 2012).

As propriedades magnéticas do óxido de ferro podem ser inseridas na quitosana para produção de adsorventes que podem ser facilmente removidos da solução aquosa aplicando um campo magnético externo (Luo et al., 2013; Bayazit e Kerkez, 2014).

A síntese de quitosana magnética reticulada com epiclorigrina (QTR) e modificada com etilenodiamina e β -ciclodextrina (Fe/QTR-EDA/ β -CD) ainda não foi relatada na literatura. O organocompósito magnético Fe/QTR-EDA/ β -CD foi avaliado quanto à remoção de fenol (FEN), p-nitrofenol (PNF) e p-cresol (PCS) de solução aquosa. Foi estudado neste trabalho: (1) a síntese do organocompósito de quitosana reticulada com epiclorigrina modificada com etilenodiamina e β -ciclodextrina, que contém as propriedades magnéticas do óxido de ferro, (2) o mecanismo de interação entre Fe/QTR-EDA/ β -CD e compostos fenólicos e (3) o desempenho de adsorção de Fe/QTR-EDA/ β -CD para remover FEN, PNF e PCS de efluente de indústria de papel e celulose que naturalmente contém esses compostos fenólicos e água de rio fortificada.

2. Experimentos

2.1. Materiais

Os reagentes NaOH, a epiclorigrina e a etilenodiamina foram obtidos da Vetec (Rio de Janeiro, Brasil). O $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, o $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, a β -ciclodextrina (β -CD), quitosana, fenol, p-nitrofenol e p-cresol utilizados foram obtidos da Sigma-Aldrich. Todas as soluções foram preparadas com os reagentes de grau analítico e de elevada pureza preparadas com água deionizada de um sistema Milli-Q[®] (Millipore, Bedford, MA, EUA).

2.2. Síntese do Fe/QTR-EDA e do Fe/QTR-EDA/ β -CD

A quitosana utilizada no preparo do material adsorvente apresenta baixo peso molecular e grau de desacetilação entre 75 e 85%. O óxido de ferro foi preparado conforme

descrito por Toledo et al. (2014). Na preparação do Fe/QT adicionou-se 2,0 g de quitosana em 50 mL de ácido acético 5% (m/v). O gel formado ficou sob agitação durante 24 h até a completa solubilização do polímero. Após este período, foi adicionado óxido de ferro magnético em diferentes quantidades na mistura que foi deixada em agitação por mais 60 min para completa homogeneização. O gel obtido (X-Fe/QT, onde X = 1, 5, 10, 15 e 20% m/m de óxido de ferro) foi gotejado (2 mL min^{-1}), através de uma bomba peristáltica Masterflex®, em uma solução de 500 mL de NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ formando-se esferas magnéticas a partir do contato das gotas do gel com a solução alcalina pelo princípio da coervação. Tais esferas permaneceram em contato com a solução de NaOH após o gotejamento por 30 min. Decorrido este tempo, as esferas foram lavadas com água deionizada até a água de lavagem apresentar pH 7,0 (Hu et al., 2011; Marques Neto et al., 2013; Toledo et al., 2014). O Fe/QT foi produzido por interações entre o óxido de ferro e grupos -OH e -NH₂ da superfície da quitosana (Wysokowski et al., 2015).

As esferas obtidas na etapa anterior foram suspensas em 300 mL de uma mistura de etanol e água deionizada (1:1 v/v) e 6 mL de epícloridrina. A mistura foi mantida sob agitação a 60 °C por 16 h e então resfriada. Posteriormente, as partículas foram lavadas por três vezes com a mistura de água destilada e etanol para remover o excesso de epícloridrina (Huang et al., 2011). As partículas obtidas foram suspensas em 300 mL de uma mistura de etanol e água deionizada (1:1 v/v) e 5,0 mL de etilenodiamina. O sistema permaneceu sob agitação por 24 h a 60 °C, sendo lavado posteriormente com a mistura de água e etanol por três vezes, em seguida, o material foi seco em estufa a 60 °C por 18 h. O material obtido foi triturado e passado por peneira granulométrica de 150 mesh para obtenção de partículas com diâmetros menores que 0,106 mm. Após o preparo, o Fe/QTR-EDA apresentou propriedades magnéticas quando testado com um ímã de 0,3 T e todo material foi atraído pelo ímã (Toledo et al., 2014).

Na síntese do Fe/QTR-EDA/ β -CD, 20 g de Fe/QTR-EDA foram dispersos em 100 mL de água Milli-Q a pH 6,0 e agitada por 30 min. Depois foi adicionada β -ciclodextrina em diferentes quantidades com agitação por 24 h. O material obtido (X-Fe/QTR-EDA/ β -CD-Y, onde Y = 10, 25, 50, 75 e 90% m/m de β -ciclodextrina) foi separado magneticamente e seco a 60 °C. Na Fe/QTR-EDA/ β -CD, a β -CD interage com os grupos -OH e -NH₂ presentes na QTR-EDA através de ligações de hidrogênio (Gong et al., 2014; Higuera et al., 2015).

2.3. Caracterização dos materiais

As análises por espectroscopia no infravermelho (IV) foram realizadas diretamente sobre a amostra em um espectrofotômetro Infravermelho VARIAN 660-IR com acessório de reflectância atenuada PIKE GladiATR na região de 400 a 4000 cm^{-1} . As análises de difração de Raios-X (DRX) foram realizadas em difratômetro de Raios-X modelo D8 Discover BRUKER utilizando radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e variação angular de 5-70° (2θ). A fim de detectar a presença de β -CD e óxido de ferro na quitosana, também foram feitas análises por espalhamento Raman utilizando o espectrômetro micro Raman InVia da Renishaw, laser de argônio (514.5 nm) e objetiva de 50x (N.A. = 0.75), o que corresponde a um spot de aproximadamente 1 μm de diâmetro. A análise elementar (CHN) foi verificada com o instrumento da Leco® TruSpec Micro e a quantificação de óxido de ferro foi realizada por Espectroscopia de Absorção Atômica. Nas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizado o microscópio eletrônico JEOL JSM-6010LA com filamento de tungstênio. O potencial zeta dos adsorventes foi medido em valores de pH entre 3 e 10 com o instrumento Zetasizer Nano ZS.

2.4. Experimentos de adsorção

O efeito do pH foi avaliado utilizando-se 50 mg dos adsorventes QTR-EDA, Fe/QTR-EDA, QTR-EDA/ β -CD e Fe/QTR-EDA/ β -CD para 50 mL de solução dos compostos fenólicos a 50 mg L^{-1} e o pH foi ajustado entre 3,0 e 10,0. Foi avaliado o efeito da dose dos adsorventes (doses de 0,25 a 3,0 g L^{-1}) sobre a capacidade de adsorção dos compostos fenólicos utilizando pH ótimo. Os estudos foram realizados em batelada com agitação por 24 h à temperatura de 25 °C. O efeito do tempo de contato foi investigado no processo de remoção em diferentes períodos de tempo (5-300 minutos). Nos estudos das isotermas, o Fe/QTR-EDA/ β -CD foi mantido em contato com soluções de FEN, PNF e PCS em diferentes concentrações (10-500 mg L^{-1}). O efeito da temperatura no processo de adsorção foi avaliado de 25 a 40 °C. As soluções foram ajustadas para o pH 6,0 (pH ótimo), dose de 1,5 g L^{-1} do adsorvente e agitação por 120 min. Os ensaios foram realizados em triplicatas e as amostras filtradas através de uma membrana de 0,45 μm (Millipore) para quantificação dos compostos fenólicos.

As concentrações dos compostos fenólicos foram determinadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) utilizando um sistema 1260 Infinity com um detector de arranjo linear de fotodiodos (DAD) (Agilent Technologies). Para a quantificação dos compostos fenólicos por CLAE-DAD foram utilizadas condições cromatográficas conforme

descritas por De Almeida et al. (2015). As concentrações de FEN, PNF e PCS foram determinadas a 270, 270 e 277 nm no tempo de retenção de 4,5; 5,5 e 7,0 min, respectivamente, no modo isocrático. Também foi determinado o teor de Carbono Orgânico Total (COT) usando um Analisador TOC-LCSH Shimadzu para confirmar a eficiência do adsorvente em remover os compostos fenólicos da solução aquosa. Os experimentos de adsorção para avaliar a remoção de COT foram realizados com soluções individuais contendo 50 mg L^{-1} de FEN, PNF e PCS, e as mesmas condições experimentais foram mantidas.

O efeito do tempo de contato do Fe/QTR-EDA/ β -CD com uma mistura contendo 50 mg L^{-1} de cada um dos compostos fenólicos foi avaliado sob condições ótimas obtidas. A reutilização do Fe/QTR-EDA/ β -CD foi estudada durante cinco ciclos consecutivos de adsorção/dessorção para o FEN, PNF e PCS. Em cada ciclo, 150 mg do adsorvente foram adicionados à 100 mL de solução do composto fenólico a 50 mg L^{-1} a pH 6,0 e agitou-se durante 120 min. Em seguida, o adsorvente foi totalmente removido da solução por um campo magnético usando um ímã de 0,3 T e lavado com água deionizada. Foram adicionados 5 mL da solução dessorvente de etanol P.A. no adsorvente sendo mantido sob agitação por mais 120 min. Foi quantificada em cada ciclo a quantidade de composto fenólico dessorvida.

O adsorvente foi aplicado em amostras reais de efluentes de indústria de papel e celulose e água de rio. A amostra de água foi coletada no Rio Carmo, localizado na região do Quadrilátero Ferrífero - MG. O efluente foi obtido de uma indústria de celulose e papel (etapa de deslignificação) localizada em Minas Gerais, Brasil. O efluente de indústria de papel e celulose e água de rio foram caracterizados físico-quimicamente por análises de pH, oxigênio dissolvido, sólidos dissolvidos totais, condutividade elétrica, salinidade, carbono orgânico total (COT) e fenóis totais, de acordo com o procedimento descrito por APHA (Greenberg et al. 1992). A determinação de FEN, PNF e PCS em amostras de efluentes de indústria de papel e celulose e água de rio foi realizada por CLAE-DAD (De Almeida et al., 2015). A concentração encontrada naturalmente de FEN, PNF e PCS no efluente industrial foi de $0,54 \pm 0,01$, $1,16 \pm 0,03$ e $0,70 \pm 0,02 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente, totalizando uma concentração próxima a $2,4 \text{ mg L}^{-1}$ de compostos fenólicos. A adsorção foi realizada primeiramente com o efluente industrial na concentração de compostos fenólicos encontrados naturalmente ($2,4 \text{ mg L}^{-1}$). Os estudos de adsorção também foram realizados utilizando o efluente industrial fortificado pela adição de compostos fenólicos para obter uma concentração final próxima a 12,0 e 48,0 mg L^{-1} , ou seja, cinco e vinte vezes a concentração inicial de cada composto fenólico no efluente industrial. Da mesma forma, a água de rio também foi fortificada com a mistura de FEN, PNF e PCS e individualmente para dar uma concentração total de 2,4, 12,0 e 48,0 mg L^{-1} .

3. Resultados e discussão

3.1. Espectroscopia no Infravermelho

Na Figura 1 encontram-se os espectros no infravermelho obtidos após a síntese dos diferentes materiais. Nos espectros são apresentadas bandas em 3368 e 3280 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento vibracional de N-H e O-H (Huang et al., 2011) da estrutura dos compósitos (Figuras 1a, 1d-1f). Nos espectros que se referem à quitosana modificada (Figura 1a) são encontradas bandas em 2875 e 2016 cm^{-1} , características de estiramento das ligações C-H (ν C-H) de CH_3 e CH_2 (Zhou et al., 2016) e ligações C-H de grupos amino (Toledo et al., 2014), respectivamente. As bandas em 1640 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento da ligação C=O de amida primária da parte acetilada da quitosana (Vieira et al., 2014; Zhou et al., 2014). Em 1570 cm^{-1} ocorrem as bandas características de estiramento de NH_2 de grupo amida (Vieira et al., 2014; Zhou et al., 2014) e em 1384 cm^{-1} de C-N de amina (Huang et al., 2011; Zhou et al., 2016). As bandas em 1147 cm^{-1} são características de ligações C-O (Jiang et al., 2018; Zhou et al., 2014) e em 1019 cm^{-1} de ligações C-N de amina primária (Vieira et al., 2014; Zhou et al., 2016).

A Figura 1b mostra o espectro da β -CD e a modificação da QTR-EDA pela β -CD é evidenciada pelos espectros de IV nas Figuras 1e e 1f. A presença da β -CD pode ser confirmada pelas bandas em 3292 cm^{-1} características de vibrações de estiramento da ligação O-H (Kumar and Jiang, 2017), em 2926 cm^{-1} características de estiramento das ligações C-H (ν C-H) de CH_3 e CH_2 (Kumar and Jiang, 2017) e em 1147 cm^{-1} de ligações C-O de C-2/C-3 (Jiang et al., 2018). Na Figura 1b as bandas em 1075, 1031 e 937 cm^{-1} são atribuídas à ligações C-O-C de glucopiranoose, ao estiramento vibracional das ligações C-O de C-6 e C-H de anel de seis membros, respectivamente (Jiang et al., 2018). No espectro de IV, a estrutura da quitosana e da β -CD são muito semelhantes e por isso, algumas bandas no 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25 (Figura 1f) coincidem.

Para o organocompósito 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25, Figura 1f, o espectro mostra a banda das ligações Fe-O e Fe-N evidenciada em torno de 601 cm^{-1} (Marques Neto et al., 2013), também vista na Figura 1c referente ao óxido de ferro. Isto significa que a incorporação de óxido de ferro foi bem sucedida. Na Figura 1g, as bandas em 3292, 2926, 1147 e 937 cm^{-1} são encontradas referentes à β -CD que permaneceu no adsorvente após cinco ciclos de reutilização. Isso indica que a β -CD não é degradada nem removida do adsorvente para a solução durante o

processo de adsorção. Então, o espectro da Figura 1g mostra a integridade do adsorvente após a remoção de FEN, ou seja, não houve modificação em sua estrutura. A β -CD retém compostos fenólicos em sua cavidade, formando complexos de inclusão (Chen et al., 2012; Gong et al., 2014).

Os espectros de infravermelho da Figura 1 são semelhantes aos relatados na literatura para a β -CD (Kumar and Jiang, 2017), óxido de ferro (Miranda et al., 2014) e QTR-EDA e Fe/QTR-EDA (Toledo et al., 2014).

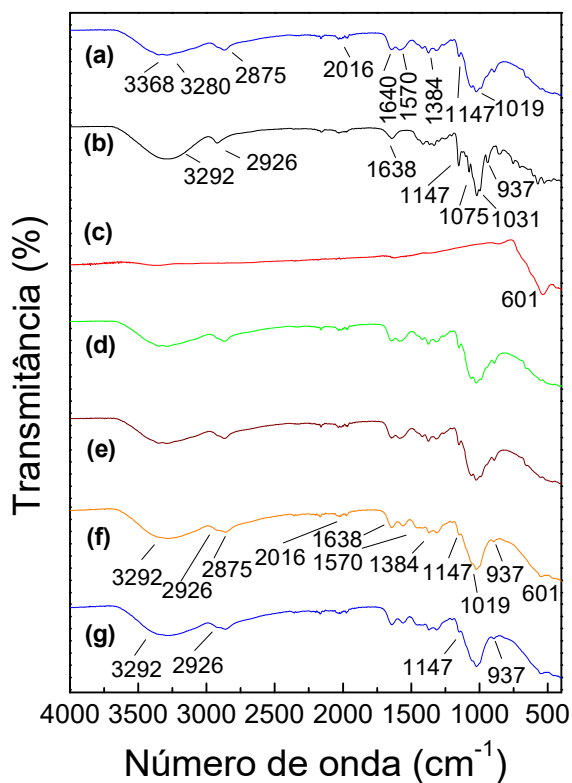


Figura 1. Espectros Infravermelhos de (a) QTR-EDA, (b) β -CD, (c) óxido de ferro, (d) 10-Fe/QTR-EDA, (e) QTR-EDA/ β -CD-25, (f) 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25, (g) 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25 (reuso).

3.2. Difração de Raios-X

Na Figura 2 encontram-se os difratogramas de Raios-X obtidos após a síntese dos materiais. De acordo com a Figura 2a, a QTR-EDA apresentou dois picos característicos com valores de 2θ próximos a 10 e 25°. Picos entre 9 e 13° referem-se à estrutura da porção amorfa da quitosana, devido à presença aleatória de grupos amino (NH_2). Os picos entre 15 e 25°

referem-se à porção cristalina da estrutura do biopolímero, que resulta do acúmulo de cadeias poliméricas bem como suas interações (Toledo et al., 2014; You et al., 2018). A β -CD (Figura 2b) causa o alargamento/amorficidade dos picos, conforme mostrado nas Figuras 2e, 2f e 2g, apesar da quitosana também ter esta característica.

No difratograma de Raios-X da Figura 2c, são apresentadas as distâncias interplanares e os índices de Miller (hkl) correspondentes ao óxido de ferro em 2,93 Å d(220), 2,50 Å d(311), 2,07 Å d(400), 1,68 Å d(422), 1,58 Å d(511) e 1,48 Å d(440), os quais são característicos da maghemita e da magnetita (Donescu et al., 2012; Quiñones et al., 2014). Picos referentes ao óxido de ferro em d(311), d(400) e d(440) também apareceram no difratograma do 10-Fe/QTR-EDA (Figura 2d). Assim, o óxido de ferro presente na superfície do adsorvente confere a ele propriedades magnéticas, o que faz com que o adsorvente seja facilmente removido da solução aquosa após a adsorção (Miranda et al., 2014). Nas Figuras 2f e 2g, o índice de cristalinidade diminui causando o alargamento/amorficidade dos picos devido à presença dos biopolímeros nas interações entre quitosana/óxido de ferro, quitosana/ β -CD e β -CD/óxido de ferro (You et al., 2018).

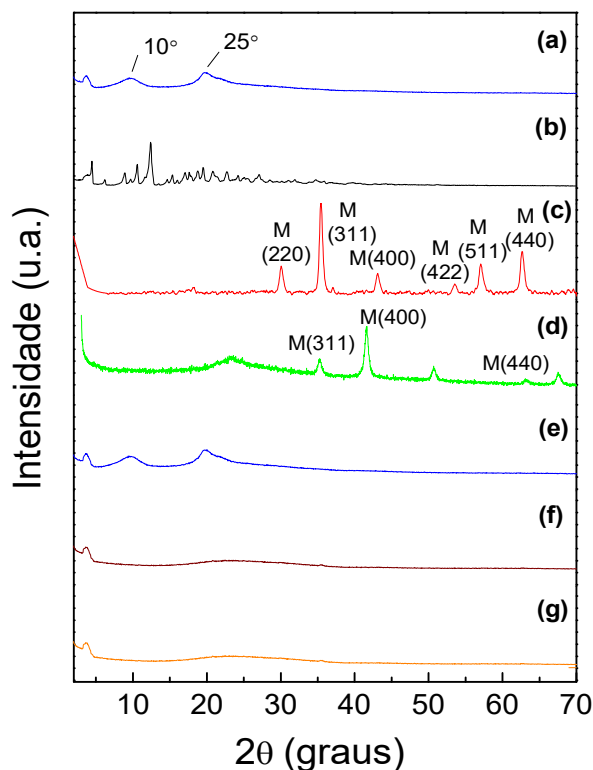


Figura 2. Difração de Raios-X de (a) QTR-EDA, (b) β -CD, (c) óxido de ferro, (d) 10-Fe/QTR-EDA, (e) QTR-EDA/ β -CD-25, (f) 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25, (g) 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25/FEN (M = maghemita + magnetita).

3.3. Espectroscopia Raman

A Figura 3 mostra o espectro de Raman entre 100 e 1600 cm^{-1} para os compósitos. As Figura 3a e 3d não apresentam bandas devido à fluorescência referente a interligação das cadeias principais dos monômeros que compõem o polímero de quitosana (Xiao et al., 2013).

Figura 3b mostra as bandas em 862, 1053, 1126 e 1254 cm^{-1} referentes à β -CD (Iliescu et al., 2004; Moyers-Montoya et al., 2016; Tijunelyte et al., 2017) e na Figura 3c a banda em 670 cm^{-1} referente ao óxido de ferro (Marques Neto et al., 2017). No espectro do 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25 (Figura 3e) nota-se que houve aumento na fluorescência causada pela interação entre a quitosana e a β -CD. Assim, pode-se inferir que a β -CD e o óxido de ferro estão presentes na estrutura da quitosana reticulada.

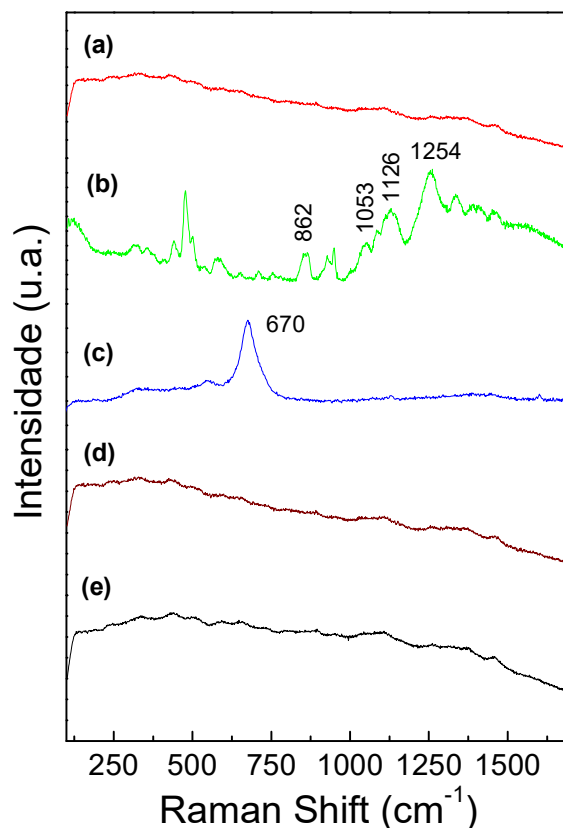


Figura 3. Espectros Raman de (a) QTR-EDA, (b) β -CD, (c) óxido de ferro, (d) 10-Fe/QTR-EDA, (e) 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25.

3.4. Análise microscópica, elementar e textural

A Tabela 1 contém informações elementares dos adsorventes QTR-EDA, 10-Fe/QTR-EDA, QTR-EDA/ β -CD-25 e 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25.

Tabela 1. Composição química elementar dos adsorventes sintetizados.

Adsorventes	Composição química (%)				
	Óxido de ferro (m/m)		C	H	N
	Inicial ^a	Final ^b			
QTR-EDA	-	-	41,2560	7,6410	9,9573
10-Fe/QTR-EDA	10,0	9,8	40,7540	7,1196	9,2842
QTR-EDA/ β -CD-25	-	-	42,6940	7,7616	7,4616
10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25	9,9	9,7	42,3670	7,1199	7,3871

^a Inicial: Adicionado no preparo do adsorvente.

^b Final: Obtido no adsorvente.

Para determinar a composição química dos materiais sintetizados foram realizadas análise elementar CHN e a quantificação de óxido de ferro por Espectroscopia de Absorção Atômica (Tabela 1). As quantidades de óxido de ferro após a síntese dos materiais são próximas aos valores calculados para o seu preparo, o que comprova o sucesso no preparo dos adsorventes. A inserção de β -CD na estrutura da quitosana reticulada praticamente manteve o percentual de carbono e de hidrogênio devido à substituição dos monômeros da quitosana pela β -CD. Porém ocorreu a diminuição do percentual de nitrogênio devido à ligação entre a β -CD e a quitosana reticulada e consequente perda de alguns grupos amino $-NH_2$ para formar estas ligações.

A Figura 4 mostra a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos materiais. As Figuras 4a e 4b apresentam imagens da quitosana e da Fe/quitosana-reticulada, respectivamente. A superfície da quitosana é mais rugosa e a superfície da quitosana-reticulada é mais lisa, devido a reticulação com epícloridrina, o que permite seu uso em meios ácidos e básicos (Huang et al., 2011). Nas Figuras 4b e 4c observa-se pequenos aglomerados aparentemente esponjosos e pequenos cristais indicando a deposição de óxido de ferro na superfície do 10-Fe/QTR-EDA e do 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25, respectivamente, o que aumenta sua heterogeneidade (Gonçalves et al., 2008). Para o 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25 (Figura 4c), os aglomerados parecem ser um pouco maiores em comparação com o 10-Fe/QTR-EDA (Figura 4b), devido a presença da β -CD. Regiões esbranquiçadas aparecem nas imagens de MEV, devido ao grande acúmulo de carga que ocorre nos materiais.

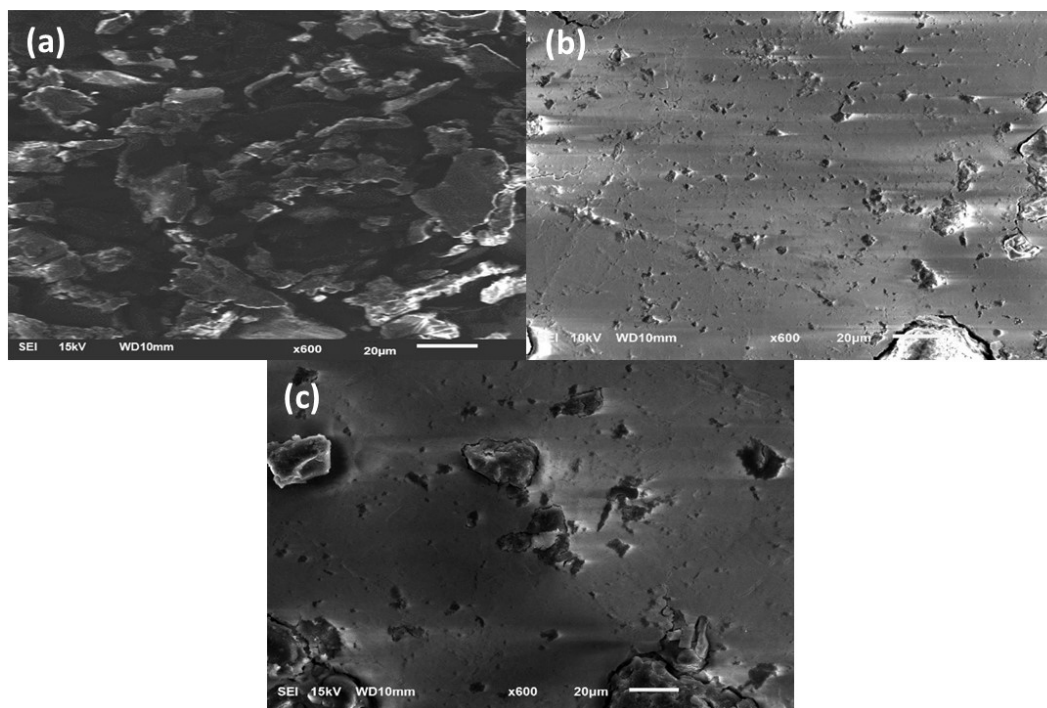


Figura 4. Imagens MEV de (a) QT, (b) 10-Fe/QTR-EDA, (c) 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25.

3.5. Estudo da adsorção por diferentes materiais

A Figura 5 mostra a variação da quantidade de β -CD e de óxido de ferro no preparo do adsorvente. Na Figura 5a observa-se que ao variar a quantidade de β -CD de 10 a 25% (m/m), a remoção do FEN aumentou. Na Figura 5b pode-se observar que houve um aumento na remoção de FEN até a quantidade de 10% (m/m) de óxido de ferro. Quantidades maiores que 25% (m/m) de β -CD e 10% (m/m) de óxido de ferro devem desestabilizar a estrutura do adsorvente, o que proporciona uma menor remoção de FEN. Assim, o 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25 foi fixado para os próximos estudos de adsorção, apresentando propriedades magnéticas necessárias para ser removido da solução aplicando um campo magnético (Kyzas e Matis, 2015).

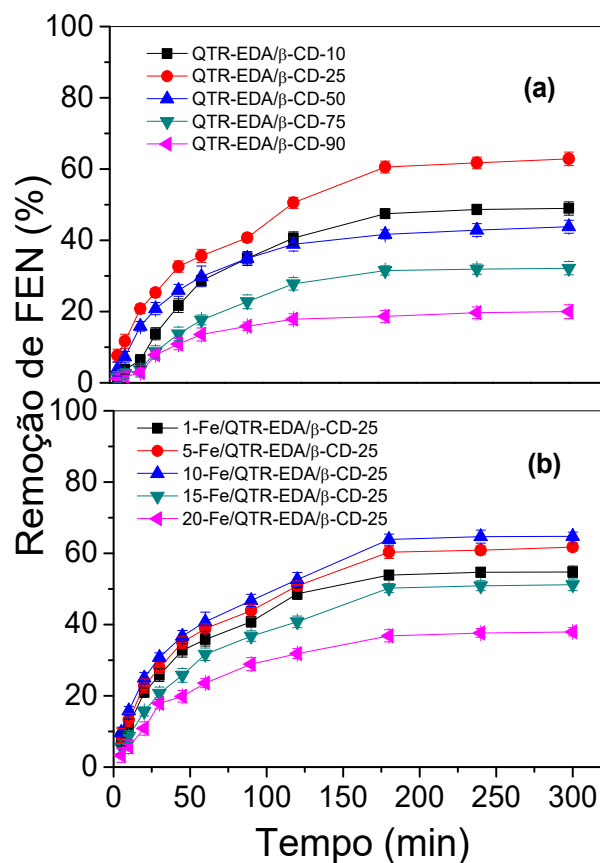


Figura 5. Variação da quantidade dos componentes no adsorvente: (a) com diferentes quantidades de β -CD na QTR-EDA, (b) com diferentes quantidades de óxido de ferro no QTR-EDA/ β -CD-25. Condições: $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, dose = $1,0 \text{ g L}^{-1}$ e $\text{pH} = 6,0$.

3.6. Efeito do pH

A Figura 6 mostra os resultados de adsorção de fenóis e as medidas do potencial zeta dos adsorventes ao variar os valores de pH da solução entre 3,0 e 10,0. A Figura 6a apresenta os valores de pH_{PCZ} dos adsorventes QTR-EDA ($\text{pH}_{\text{PCZ}} = 6,3$), 10-Fe/QTR-EDA ($\text{pH}_{\text{PCZ}} = 6,6$), QTR-EDA/ β -CD-25 ($\text{pH}_{\text{PCZ}} = 5,3$) e 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25 ($\text{pH}_{\text{PCZ}} = 5,7$). Observa-se que o pH_{PCZ} do adsorvente diminuiu de 6,3 para 5,7 ao adicionar a β -CD e o óxido de ferro na quitosana reticulada. Assim, em valores de $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ ($\text{pH} = 5,7$) a superfície do adsorvente é positivamente carregada e para $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ negativamente carregada.

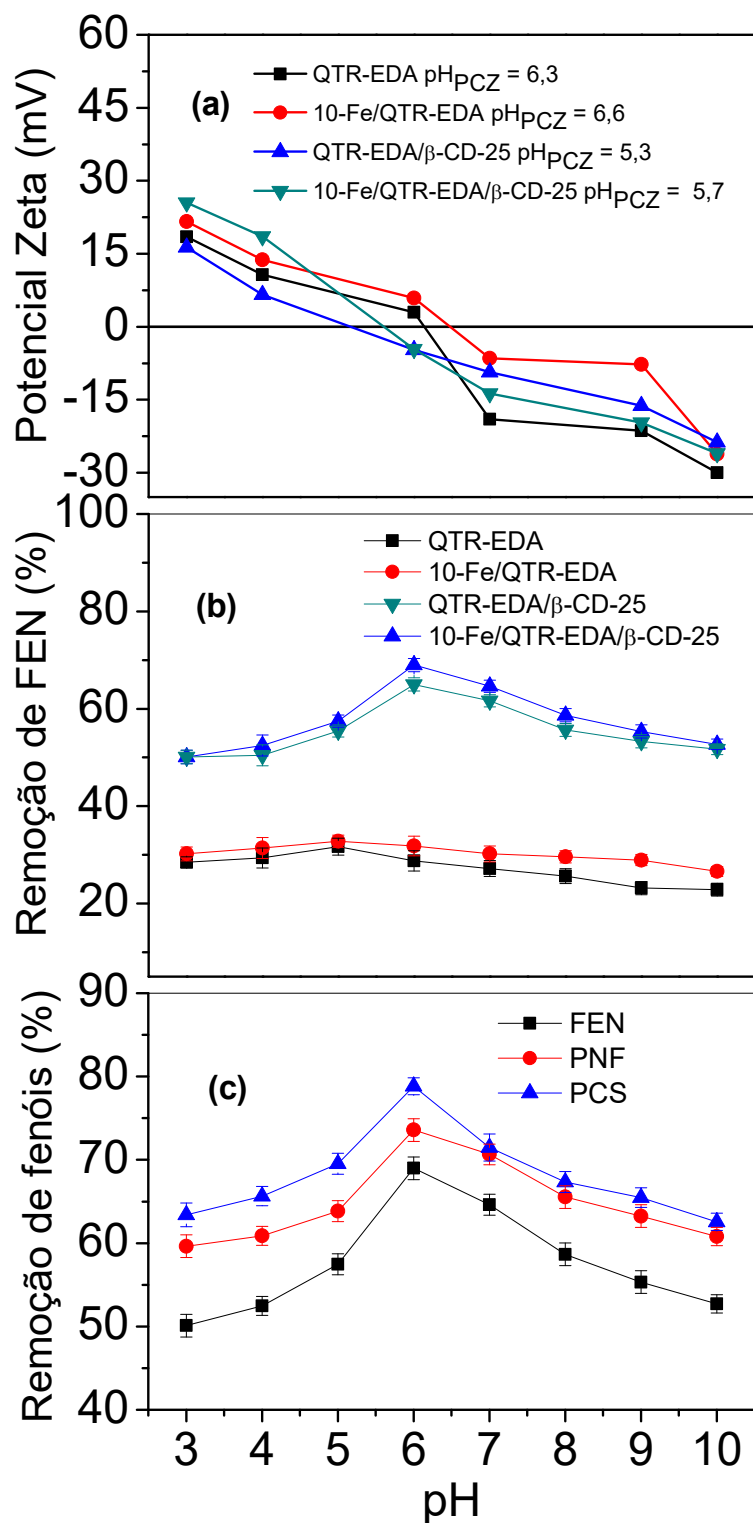


Figura 6. (a) Medidas de potencial zeta dos adsorventes, (b) Efeito do pH na adsorção de FEN pelos compósitos, (c) Efeito do pH na adsorção de FEN, PNF e PCS pelo 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25. Condições: Dose = $1,0 \text{ g L}^{-1}$, $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ e tempo = 24 h.

FEN ($pK_a = 9,9$), PNF ($pK_a = 7,1$) e PCS ($pK_a = 10,3$) em $pH < pK_a$ existem em sua maioria na forma neutra. Em $pH > pK_a$ ionizam-se gradualmente contendo grupos fenóxido ($C_6H_5O^-$), os quais devem ser repelidos pelas cargas da superfície do adsorvente ($pH > pH_{PCZ}$) (Heydaripour et al., 2019; Marques Neto et al., 2017). Portanto, a remoção dos compostos fenólicos em $pH < pK_a$ se deve à interações do tipo ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas (complexos de inclusão), que ocorrem entre a β -CD e os compostos fenólicos e entre a quitosana e os compostos fenólicos (Chen et al., 2012; Yudiarto et al., 2001).

A Figura 6b mostra as porcentagens de adsorção de FEN obtidas em cada pH pelos adsorventes. A remoção de FEN variou pouco no intervalo de pH 3 a 10. O aumento do valor de pH promove uma melhora na remoção do FEN, devido à menor competição de H^+ entre as ligações de hidrogênio FEN-CD (Han et al., 2015). Em pH 6,0, QTR-EDA/ β -CD-25 e 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25 removeram 65,0 e 69,0% de FEN, respectivamente. Em $pH > 6$, a diminuição na remoção de FEN torna-se mais acentuada, devido a repulsão das cargas negativas do adsorvente pelo íon fenóxido. Os ânions fenóxido são mais solúveis que os fenóis em água, por isso interações fenolato-água mais intensas devem ser rompidas para que ocorra a adsorção (Cunha and Aguiar, 2014; Han et al., 2015).

Na Figura 6b verifica-se que no intervalo de pH estudado, os adsorventes que não contêm a β -CD na estrutura da quitosana reticulada apresentam baixa remoção de FEN. Na estrutura do 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25 (Figura 7), o óxido de ferro realiza ligações de hidrogênio com os grupos -OH e -NH₂ da quitosana (Wysokowski et al., 2015). Os grupos -OH da β -CD também realizam ligações de hidrogênio com estes grupos -OH e -NH₂ da quitosana reticulada (Higuera et al., 2015), o que proporciona a formação de complexos de inclusão estáveis com os compostos fenólicos por hidrofobicidade e ligações de hidrogênio entre grupos -OH da β -CD e compostos fenólicos (Benkő and Király, 2012; Yudiarto et al., 2001). A seletividade da cavidade da β -CD realiza ligação de hidrogênio e interação hidrofóbica entre hóspedes (compostos fenólicos) e hospedeiro (β -CD) que permite uma interação seletiva com compostos fenólicos formando um complexo de inclusão (Gong et al., 2014). Assim, a estrutura do 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25 contribui para o seu bom desempenho em remover elevadas porcentagens de compostos fenólicos. A Figura 6c mostra as porcentagens de adsorção individuais de compostos fenólicos obtidas em cada pH pelo 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25. Este adsorvente foi mais eficiente em pH 6,0 removendo 69,0% de FEN, 73,6% de PNF e 78,8% de PCS. A fim de obter a melhor eficiência de remoção, os estudos posteriores de adsorção de fenóis pelo 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25 foram realizados em pH 6.

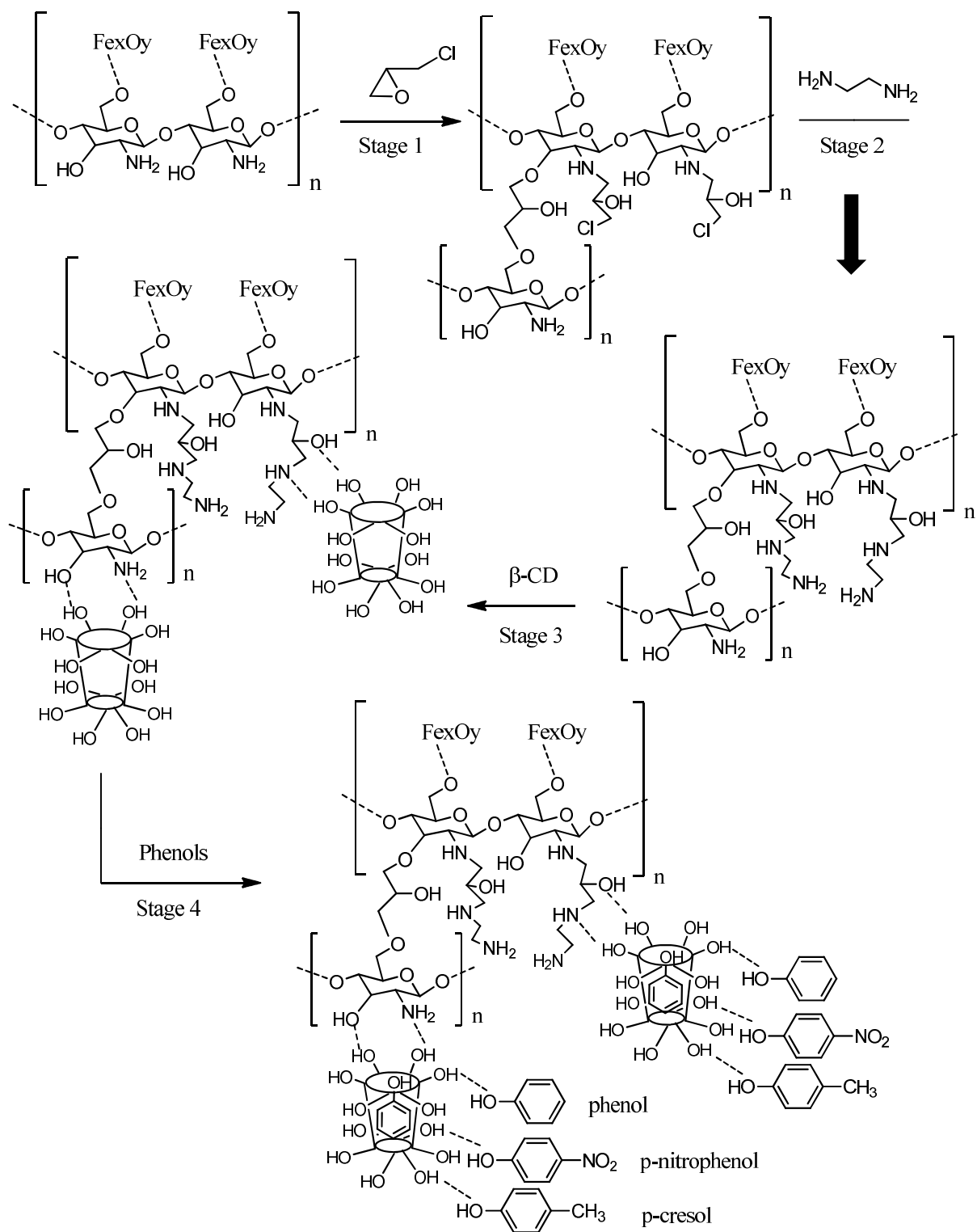


Figura 7. Estrutura do 10-Fe/QTR-EDA/β-CD-25 e mecanismo de interação com os compostos fenólicos.

3.7. Dose do adsorvente

O efeito da dosagem dos adsorventes sobre a remoção de FEN (50 mg L^{-1}) pelos compósitos em pH 6,0 é mostrado na Figura 8a. O aumento da dose de QTR-EDA/ β -CD-25 e 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25 para $1,5 \text{ g L}^{-1}$ eleva a percentagem de remoção de FEN para 88,8% e 90,8%, respectivamente, devido à maior quantidade de sítios de adsorção disponíveis nos adsorventes. Os demais adsorventes que não contêm a β -CD em sua estrutura, não foram eficientes na remoção de FEN. A Figura 8b mostra o efeito da dose de adsorvente na remoção de compostos fenólicos pelo 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25. Com o aumento da dose para $1,5 \text{ g L}^{-1}$, o adsorvente removeu 90,8% de FEN, 93,1% de PNF e 97,2% de PCS. Contudo, para valores de dosagem acima de $1,5 \text{ g L}^{-1}$, ocorrem pequenas variações nas percentagens de remoção. Assim, a dosagem de $1,5 \text{ g L}^{-1}$ foi mantida para os demais estudos.

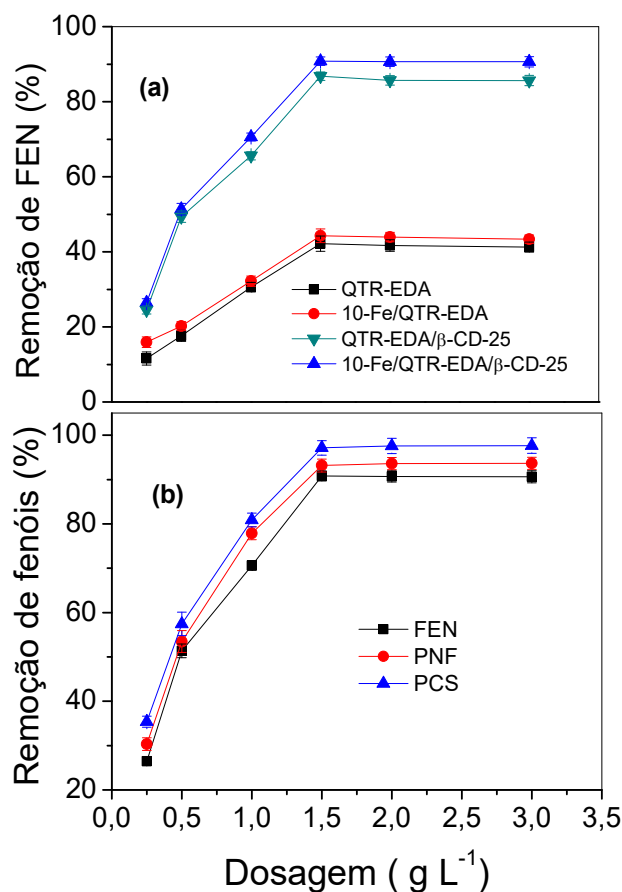


Figura 8. (a) Efeito da dose na adsorção de FEN pelos compósitos, (b) Efeito da dose na adsorção de FEN, PNF e PCS pelo 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25. Condições: pH = 6,0, $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ e tempo = 24 h.

3.8. Efeito do tempo de contato

A Figura 9a mostra o efeito do tempo de contato na remoção de FEN pelos compósitos. A remoção foi inicialmente rápida e o equilíbrio de adsorção foi alcançado por QTR-EDA/ β -CD-25 e 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25 em aproximadamente 120 min. As percentagens de remoção de FEN (50 mg L^{-1}) obtidas por QTR-EDA/ β -CD-25 e 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25 foram cerca de 87,7% e 90,5%, respectivamente, o que sugere alta afinidade entre FEN e estes materiais. A Figura 9b mostra o efeito do tempo de contato na remoção de cada composto fenólico (50 mg L^{-1}) pelo 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25. O equilíbrio de adsorção foi atingido em aproximadamente 120 min e o adsorvente removeu 90,4% de FEN, 93,8% de PNF e 97,6% de PCS.

A Figura 9c mostra a determinação do tempo de equilíbrio de adsorção utilizando a mistura dos três compostos fenólicos (FEN, PNF e PCS) com uma concentração de 50 mg L^{-1} de cada. A remoção dos compostos fenólicos permaneceu praticamente constante em 120 min, e a remoção de FEN, PNF e PCS foi de 68,9, 71,0 e 78,0%, respectivamente. Ao comparar a remoção dos compostos fenólicos na mistura com a sua solução individual (Figura 9b), há uma redução de 21,5% de FEN, 22,8% de PNF e 19,6% de PCS na sua remoção pelo adsorvente. Quando FEN, PNF e PCS estão presentes na mesma solução, a adsorção diminui devido à competição pela superfície dos sítios de adsorção do 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25. A remoção seguiu a ordem de preferência $\text{PCS} > \text{PNF} > \text{FEN}$. Os três compostos fenólicos têm o grupo -OH que pode realizar ligações de hidrogênio com os grupos -OH do adsorvente (Shim et al., 2019; Li et al., 2017; Zhu and Kolar, 2014). O grupo -NO₂ do PNF também pode realizar ligações de hidrogênio com grupos -OH do adsorvente, além da interação hidrofóbica entre seu anel aromático e a cavidade da β -CD (Dolaksiz et al., 2018; Huang et al., 2009). O PCS possui o grupo -CH₃ ligado ao anel aromático que pode interagir com a cavidade da β -CD, formando complexos de inclusão mais estáveis e ocasionando uma maior interação hidrofóbica entre o PCS e o 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25.

A análise de Carbono Orgânico Total (COT) foi utilizada para avaliar a eficiência do adsorvente 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25 na remoção de FEN, PNF e PCS. O adsorvente removeu 90,2, 93,4 e 97,5% de COT para soluções individuais contendo 50 mg L^{-1} de FEN, PNF e PCS, respectivamente. Estes resultados confirmam que o 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25 é eficiente na remoção de compostos fenólicos.

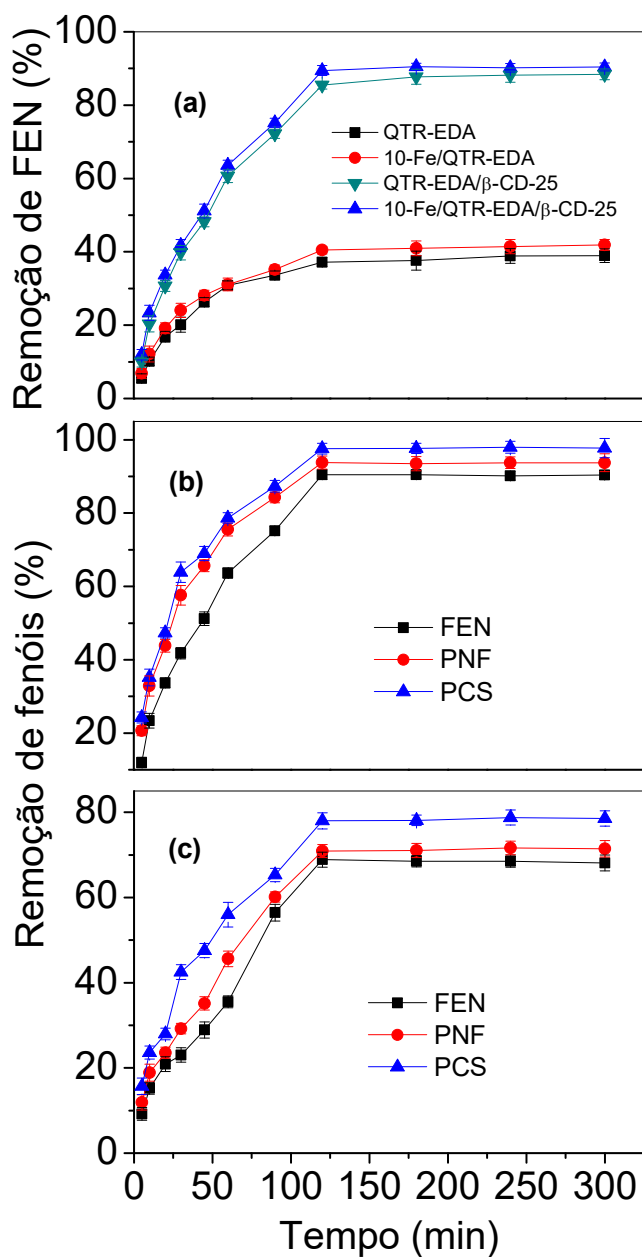


Figura 9. Efeito do tempo de contato: (a) adsorção de FEN pelos compósitos, (b) adsorção das soluções individuais de FEN, PNF e PCS pelo 10-Fe/QTR-EDA/β-CD-25, (c) adsorção da mistura de FEN, PNF e PCS (50 mg L⁻¹ de cada) por 10-Fe/QTR-EDA/β-CD-25. Condições: pH = 6,0, dose = 1,5 g L⁻¹ e C₀ = 50 mg L⁻¹.

3.9. Cinética de adsorção

Os modelos cinéticos estudados neste trabalho foram o de pseudo-primeira ordem de Lagergren, pseudo-segunda ordem de Ho e McKay e difusão intrapartícula de Weber e Morris

que são mostrados nas Equações (1) – (3), respectivamente (Song et al., 2015; Yang et al., 2014).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{K_2 q_e^2} \quad (2)$$

$$q_t = K_i t^{1/2} + C \quad (3)$$

Onde q_e e q_t (mg g^{-1}) é a quantidade de composto fenólico adsorvido por unidade de massa em um tempo t e no equilíbrio, respectivamente, K_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de adsorção de primeira ordem, K_2 é a constante de velocidade de adsorção de segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}$), K_i é a constante de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{1/2}$) e C é a constante de adsorção.

A Tabela 2 mostra boa correlação entre os dados experimentais e o modelo cinético pseudo-segunda ordem ($R^2 > 0,99$) para o adsorvente 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25. Os valores de $q_e(\text{exp})$ e $q_e(\text{cal})$ para a capacidade de adsorção de equilíbrio foram próximos, o que sugere que o modelo de pseudo-segunda ordem é o mais adequado para descrever os dados cinéticos para adsorção dos compostos fenólicos no 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25 (Song et al., 2015). O modelo de difusão intrapartícula apresentou duas regiões lineares, portanto dois valores de K_i e R^2 (Figura 10). Isso indica que a adsorção dos compostos fenólicos ocorre em duas fases. A primeira porção linear representa a transferência de massa da solução para a superfície do 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25 e a segunda porção descreve a adsorção intrapartícula nos poros adsorventes (Yang et al., 2014; Marques Neto et al., 2019).

Tabela 2. Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula para a adsorção dos compostos fenólicos.

Composto fenólico	C _i (mg L ⁻¹)	q _e (exp) (mg g ⁻¹)	Pseudo-primeira ordem ^a			Pseudo-segunda ordem ^a			Difusão Intrapartícula ^a			
			q _e (cal) (mg g ⁻¹)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _e (cal) (mg g ⁻¹)	K ₂ (g mg ⁻¹ min)	R ²	K _{i1} (mg g ⁻¹ min ^{0,5})	R ² ₁	K _{i2} (mg g ⁻¹ min ^{0,5})	R ² ₂
FEN	10	5,72	7,08	2,30 x 10 ⁻³	0,5830	6,32	7,41 x 10 ⁻³	0,9966	0,6888	0,9364	0,0140	0,8347
	25	14,64	19,28	2,76 x 10 ⁻³	0,7484	17,73	1,24 x 10 ⁻³	0,9906	1,3993	0,9771	0,0618	0,8199
	50	29,82	38,07	2,76 x 10 ⁻³	0,7408	34,96	7,48 x 10 ⁻⁴	0,9930	2,9835	0,9926	0,0509	0,9840
	75	42,67	58,64	2,53 x 10 ⁻³	0,7452	49,28	4,27 x 10 ⁻⁴	0,9955	4,1392	0,9917	0,0807	0,1476
	100	50,23	81,71	2,29 x 10 ⁻³	0,7303	56,97	3,53 x 10 ⁻⁴	0,9929	5,2207	0,9927	0,1282	0,3526
	200	91,52	171,20	2,07 x 10 ⁻³	0,7487	103,63	1,43 x 10 ⁻⁴	0,9972	9,1210	0,9933	0,1599	0,4110
	300	119,69	265,83	1,75 x 10 ⁻³	0,7499	128,73	7,82 x 10 ⁻⁵	0,9957	12,2891	0,9947	0,3103	0,9838
PNF	10	7,25	8,32	2,32 x 10 ⁻³	0,7632	7,36	7,25 x 10 ⁻³	0,9986	0,6387	0,9375	0,1552	0,9835
	25	16,64	18,93	2,30 x 10 ⁻³	0,6265	17,26	4,25 x 10 ⁻³	0,9982	1,5242	0,9471	0,2047	0,8926
	50	31,43	35,85	2,51 x 10 ⁻³	0,6904	33,57	3,72 x 10 ⁻³	0,9993	2,9573	0,9572	0,2518	0,8528
	75	48,87	51,42	2,25 x 10 ⁻³	0,6153	50,24	1,34 x 10 ⁻³	0,9991	4,3374	0,9624	0,6193	0,8628
	100	63,96	65,64	2,20 x 10 ⁻³	0,6276	64,73	9,82 x 10 ⁻⁴	0,9984	5,8264	0,9523	0,5284	0,7163
	200	124,45	126,38	2,09 x 10 ⁻³	0,5829	125,15	6,31 x 10 ⁻⁴	0,9990	10,5328	0,9638	0,6293	0,7825
	300	187,24	184,25	1,83 x 10 ⁻³	0,5148	185,84	5,63 x 10 ⁻⁴	0,9987	18,3644	0,9428	0,5132	0,7712
PCS	10	8,52	9,67	2,57 x 10 ⁻³	0,7482	8,84	7,37 x 10 ⁻³	0,9991	0,7837	0,9636	0,1639	0,9628
	25	18,23	20,37	2,30 x 10 ⁻³	0,7253	19,38	5,28 x 10 ⁻³	0,9989	1,7294	0,9548	0,3075	0,9768
	50	33,72	36,83	2,76 x 10 ⁻³	0,6473	35,27	4,25 x 10 ⁻³	0,9992	2,9625	0,9574	0,5263	0,8625
	75	50,93	54,34	2,54 x 10 ⁻³	0,6836	52,33	3,63 x 10 ⁻³	0,9991	4,4782	0,9676	0,6386	0,8936
	100	65,85	70,12	2,28 x 10 ⁻³	0,7152	67,29	1,35 x 10 ⁻³	0,9993	5,9354	0,9565	0,5593	0,7283
	200	126,34	131,45	2,05 x 10 ⁻³	0,6292	128,45	6,66 x 10 ⁻⁴	0,9987	11,4728	0,9671	0,6687	0,8834
	300	189,96	192,76	1,94 x 10 ⁻³	0,6830	190,75	5,75 x 10 ⁻⁴	0,9989	18,6284	0,9588	0,5859	0,8757

^a Condições: dose = 1,5 g L⁻¹ e pH = 6,0.

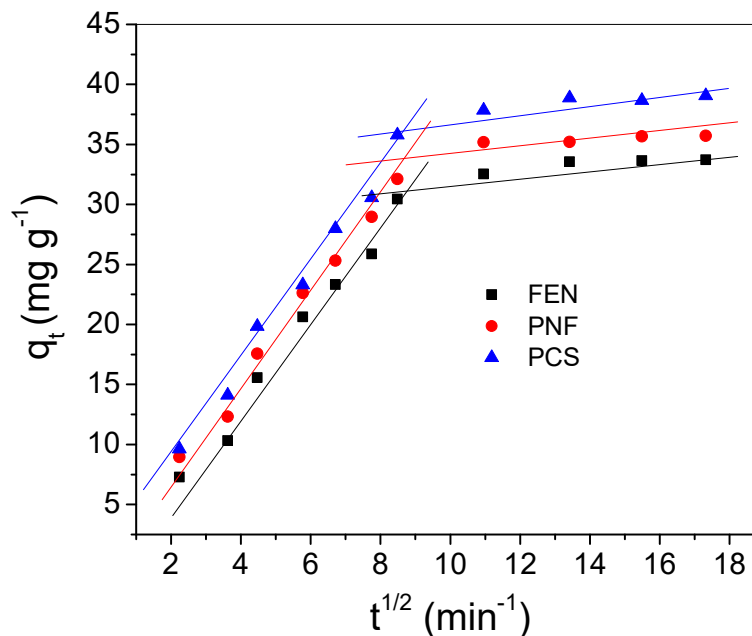


Figura 10. Modelo de difusão intrapartícula para a adsorção de compostos fenólicos. Condições: $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, dose = $1,5 \text{ g L}^{-1}$ e $\text{pH} = 6,0$.

3.10. Isotermas e termodinâmica de adsorção

Os dados experimentais adquiridos para a adsorção de FEN, PNF e PCS foram avaliados utilizando os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich que são apresentados nas Equações (4) – (6), respectivamente (Chung et al., 2015; Toledo et al., 2013).

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (5)$$

$$q_e = q_{\max} \frac{(bC_e)^{1/n}}{1 + (bC_e)^{1/n}} \quad (6)$$

Onde q_e (mg g^{-1}) é a quantidade do composto fenólico adsorvido, q_{\max} (mg g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção, K_L (L mg^{-1}) é a constante de adsorção de Langmuir e C_e

(mg L^{-1}) a concentração de equilíbrio. O valor de K_F é a constante de Freundlich relacionada à capacidade de adsorção, $1/n$ é o índice de heterogeneidade que varia de 0 até 1 e b (L mg^{-1}) é a constante relacionada à média da afinidade do adsorvato pela superfície do adsorvente.

A Tabela 3 mostra os parâmetros obtidos para cada isoterma de adsorção dos compostos fenólicos com o 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25. Os resultados indicam que o modelo de Langmuir-Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para a adsorção dos compostos fenólicos ($R^2 > 0,99$). Valores de $1/n < 1$ confirmam a heterogeneidade da superfície do adsorvente. Este modelo prediz que para altas concentrações de FEN, PNF e PCS, a adsorção ocorre preferencialmente em monocamada na superfície heterogênea do adsorvente. Ocorreram pequenas alterações no valor de b ao variar a temperatura, sugerindo que a energia de ligação soluto-superfície do adsorvente depende da temperatura (Gonçalves et al., 2008). O 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25 obteve uma elevada capacidade de adsorção de FEN ($243,08 \text{ mg g}^{-1}$), PNF ($274,24 \text{ mg g}^{-1}$) e PCS ($298,35 \text{ mg g}^{-1}$) a 25°C , pH 6,0 e dose $1,5 \text{ g L}^{-1}$. Estes valores diminuem com o aumento da temperatura, indicando que a adsorção dos compostos fenólicos por 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25 é um processo exotérmico. Na Tabela 4, o 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25, quando comparado com outros materiais compósitos, apresenta desempenho satisfatório.

Tabela 3. Parâmetros calculados pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para a adsorção dos compostos fenólicos no 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25.

Composto fenólico	Temperatura (°C)	Modelo Langmuir ^a			Modelo Freundlich ^a			Modelo Langmuir-Freundlich ^a			
		q_{\max} (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2	K_F	1/n	R^2	q_{\max} (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	1/n	R^2
FEN	25	295,27	0,0574	0,9088	41,9869	0,3876	0,7419	243,08	0,0864	0,4569	0,9920
	30	284,55	0,0572	0,9074	40,5145	0,3848	0,7465	233,01	0,0909	0,4419	0,9941
	35	282,08	0,0360	0,9403	27,8090	0,4437	0,8340	222,16	0,0620	0,4815	0,9943
	40	268,57	0,0285	0,9367	24,0183	0,4452	0,8216	209,82	0,0482	0,4758	0,9960
PNF	25	327,15	0,0485	0,9392	30,5832	0,4267	0,8628	274,24	0,0693	0,4728	0,9963
	30	298,54	0,0467	0,9274	34,3243	0,4383	0,8025	258,38	0,0682	0,4819	0,9982
	35	289,32	0,0446	0,9385	37,3873	0,4474	0,8162	240,65	0,0674	0,4837	0,9925
	40	272,79	0,0432	0,9372	39,5781	0,4586	0,7929	221,30	0,0669	0,4927	0,9937
PCS	25	358,52	0,0385	0,9492	26,4567	0,5839	0,8839	298,35	0,0825	0,5482	0,9948
	30	320,61	0,0363	0,9651	27,7382	0,6037	0,8947	276,76	0,0781	0,5573	0,9981
	35	300,39	0,0351	0,9748	28,5427	0,6382	0,9427	255,62	0,0752	0,5638	0,9953
	40	289,48	0,0342	0,9682	29,8475	0,6529	0,9274	232,28	0,0718	0,5729	0,9927

^a Condições: dose = 1,5 g L⁻¹, tempo = 120 min e pH = 6,0.

Tabela 4. Capacidade de adsorção (q_{\max}) de FEN, PNF e PCS por vários adsorventes.

Adsorventes	Adsorbatos	Condições experimentais					Referências
		Dosagem (g L ⁻¹)	pH	Temperatura (°C)	Concentração (mg L ⁻¹)	q_{\max} (mg g ⁻¹)	
MWNTs	FEN	5,0	7,0	25	20-100	32,23	(Abdel-Ghani et al., 2015)
R-g-Ch ^a	FEN	20,0	9,0	25	10-200	188,60	(Heydaripour et al., 2019)
NaY ^b	FEN	6,5	5,5	25	10-80	78,00	(Ba Mohammed et al., 2019)
AC ^c	FEN	1,0	6,5	55	50-500	98,57	(Lütke et al., 2019)
EDAR ^d	PNF	0,8	6,0	20	2-200	82,00	(Liu et al., 2019)
PAN ^e	PNF	0,25	7,0	15	20-100	25,50	(Nthunya et al., 2019)
PC ^f	PNF	1,0	-	25	50-600	192,13	(Yang et al., 2019)
Al ₂ O ₃ /MWNTs ^g	PCS	1,6	5,4	25	25-200	54,05	(Jaafari et al., 2018)
CSAC-SH ^h	PCS	5,0	-	25	50-1000	256,90	(Zhu and Kolar, 2016)
RL-LDH ⁱ	PCS	1,0	5,5	20	5-40	37,63	(Li et al., 2017)
10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25	FEN	1,5	6,0	25	10-500	243,08	Este estudo
	PNF	1,5	6,0	25	10-500	274,24	Este estudo
	PCS	1,5	6,0	25	10-500	298,35	Este estudo

^a Quitosana grafitada com resina magnética porosa.

^b Zeólita Y do tipo faujasita.

^c Carvão ativado.

^d Resina à base de resina de etilenodiamina.

^e Nanofibra de poliácridonitrila.

^f Carvão poroso hierárquico.

^g Nanotubos de carbono de paredes múltiplas revestidos com Al₂O₃.

^h Carvão ativado por casca de coco.

ⁱ Nanocompósito de hidróxido duplo lamelar de ramnolipídeo.

Para calcular os parâmetros termodinâmicos como energia de Gibbs (ΔG°), variação de entalpia (ΔH°) e variação de entropia (ΔS°) foram utilizados os dados experimentais obtidos para a adsorção dos compostos fenólicos pelo adsorvente 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25 em diferentes temperaturas. Considerando-se a equação de Van't Hoff, a determinação de ΔH° , ΔS° e ΔG° foi feita através das Equações (7) e (8) (Kara et al., 2015).

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (7)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (8)$$

Onde R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T a temperatura (K). Ao plotar $\ln K_L$ versus $1/T$, os valores de ΔH° e ΔS° foram determinados a partir dos coeficientes angular e linear, respectivamente, e mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros termodinâmicos de adsorção dos compostos fenólicos no 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25.

Composto fenólico	Temperatura /K	ΔG° /kJ mol ⁻¹	ΔH° /kJ mol ⁻¹	ΔS° /kJ mol ⁻¹ K ⁻¹
FEN	298,15	- 70,77	- 32,39	0,129
	303,15	- 71,42		
	308,15	- 72,06		
	313,15	- 72,71		
PNF	298,15	- 98,70	- 45,63	0,178
	303,15	- 99,59		
	308,15	- 100,48		
	313,15	- 101,37		
PCS	298,15	- 126,55	- 59,47	0,225
	303,15	- 127,68		
	308,15	- 128,80		
	313,15	- 129,93		

A diminuição dos valores de variação de energia de Gibbs (ΔG°) com o aumento da temperatura e o fato destes valores serem negativos para a remoção de compostos fenólicos indicam que o processo de adsorção é espontâneo e termodinamicamente favorável para o 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25 (Cheng et al., 2016). Como o valor de ΔH° foi negativo, a interação entre os compostos fenólicos e o adsorvente é um processo exotérmico (Venugopal and Mohanty, 2011). O valor positivo de ΔS° confirma o aumento da aleatoriedade na interface sólido-soluto e da afinidade do organocompósito pelo adsorvato (Qasemi et al., 2018).

3.11. Reuso do adsorvente

Os experimentos de adsorção/dessorção dos compostos fenólicos foram realizados durante cinco ciclos para avaliar a reutilização do 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25 (Figura 11). A Figura 11a mostra que a eficiência de adsorção e dessorção de FEN no primeiro ciclo foi de 90,1% e 65,6% ($30,1 \text{ mg g}^{-1}$ e $19,7 \text{ mg g}^{-1}$) e no quinto ciclo diminuiu para 55,7% e 38,4% ($18,6 \text{ mg g}^{-1}$ e $7,1 \text{ mg g}^{-1}$), respectivamente. Na Figura 11b, a eficiência de adsorção e dessorção de PNF no primeiro ciclo foi de 93,8% e 62,7% ($31,3 \text{ mg g}^{-1}$ e $19,6 \text{ mg g}^{-1}$) e no quinto ciclo diminuiu para 52,8% e 34,5% ($17,6 \text{ mg g}^{-1}$ e $6,1 \text{ mg g}^{-1}$), respectivamente. Na Figura 11c, a eficiência de adsorção e dessorção de PCS no primeiro ciclo foi de 97,7% e 60,6% ($32,5 \text{ mg g}^{-1}$ e $19,7 \text{ mg g}^{-1}$) e no quinto ciclo diminuiu para 45,3% e 30,7% ($15,1 \text{ mg g}^{-1}$ e $4,6 \text{ mg g}^{-1}$), respectivamente. Portanto, há uma diminuição na eficiência de adsorção e dessorção de 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25 ao longo dos ciclos. Isso ocorre devido ao composto fenólico residual retido no adsorvente em cada ciclo que ocupa os locais de adsorção que não estão mais disponíveis. A integridade do adsorvente após cinco ciclos de reutilização foi confirmada por espectroscopia no infravermelho, mantendo as mesmas características mostradas na Figura 1g. Outros trabalhos anteriores que relatam ciclos de adsorção de compostos fenólicos mostram capacidade de adsorção de 17 mg g^{-1} (primeiro ciclo) e 12 mg g^{-1} (quinto ciclo) (Liu et al., 2019) e 27 mg g^{-1} (primeiro ciclo) e 15 mg g^{-1} (quinto ciclo) (Nthunya et al., 2019). Portanto, sugere-se, a partir dos estudos de reutilização, que 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25 pode ser usado efetivamente no tratamento de águas residuais contendo compostos fenólicos.

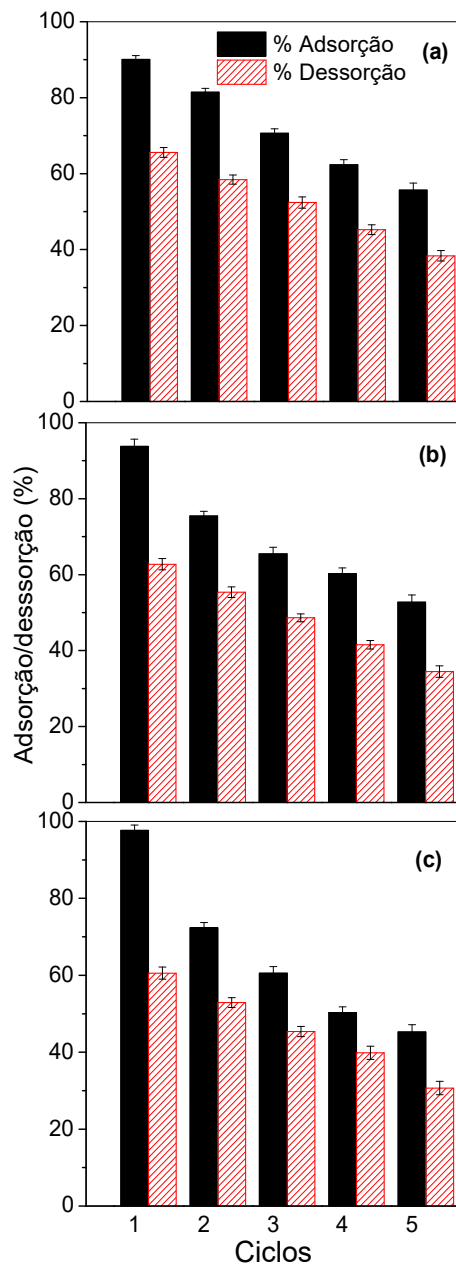


Figura 11. Performance do 10-Fe/QTR-EDA/β-CD-25 durante cinco ciclos consecutivos de adsorção/dessorção: (a) FEN, (b) PNF, (c) PCS. Condições: $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, tempo = 120 min, dose = $1,5 \text{ g L}^{-1}$ e pH = 6,0.

3.12 Aplicação em amostras reais

Após avaliar as condições ideais de adsorção de FEN, PNF e PCS, o 10-Fe/QTR-EDA/β-CD-25 foi aplicado no efluente de indústria de celulose e papel e na água de rio. A

Tabela 6 contém os parâmetros físico-químicos obtidos para o efluente de indústria de papel e celulose e a água de rio.

Tabela 6. Caracterização físico-química do efluente de indústria de papel e celulose (etapa de pré-deslignificação) e da água de rio.

Parâmetros	ECP ^{ac}	AR ^{bc}
pH	9,4 ± 0,0	7,7 ± 0,0
Fenóis totais	2,53 mg L ⁻¹ ± 0,04	< 0,004 ^d mg L ⁻¹
Fenol	0,54 mg L ⁻¹ ± 0,01	< 0,003 ^d mg L ⁻¹
p-nitrofenol	1,16 mg L ⁻¹ ± 0,03	< 0,004 ^d mg L ⁻¹
p-cresol	0,70 mg L ⁻¹ ± 0,02	< 0,003 ^d mg L ⁻¹
COT ^e	5155 mg L ⁻¹ ± 1,2	13,0 mg L ⁻¹ ± 0,5
Oxigênio Dissolvido	0,0 mg L ⁻¹ ± 0,0	6,1 mg L ⁻¹ ± 0,0
Condutividade Elétrica	16,88 mS cm ⁻¹ ± 0,0	0,11 mS cm ⁻¹ ± 0,0
Sólidos totais dissolvidos	25500 mg L ⁻¹ ± 0,0	106,0 mg L ⁻¹ ± 0,0
Salinidade	10092,2 mg L ⁻¹ ± 0,0	0,0 mg L ⁻¹ ± 0,0

^a Efluente de Celulose e Papel

^b Água de Rio

^c Média de 3 repetições ± desvio padrão

^d Limite de detecção

^e Carbono Orgânico Total

A Figura 12 mostra a eficiência do 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25 na remoção simultânea de FEN, PNF e PCS em amostras de efluentes de indústria de papel e celulose e água de rio. O adsorvente 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25 permite remover 63,1% dos compostos fenólicos naturalmente contidos (2,4 mg L⁻¹) no efluente. No efluente fortificado com a mistura de compostos fenólicos de 12,0 e 48,0 mg L⁻¹ foram removidos 70,6 e 78,3%, respectivamente. 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25, quando aplicado na água de rio fortificada com a mistura de FEN, PNF e PCS, foi obtido nas concentrações 2,4, 12,0 e 48,0 mg L⁻¹ uma remoção de 68,1, 75,7 e 82,8 %, respectivamente. Portanto, o 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25 mostrou valores próximos de remoção de compostos fenólicos para água de rio e o efluente industrial. A β -CD contida no adsorvente permite a remoção de compostos hidrofóbicos de baixo peso molecular (FEN, PNF e PCS), mesmo quando coexistem em amostras de composição muito diferentes.

Na Figura 12, verifica-se que o 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25, quando aplicado em água de rio fortificada com compostos fenólicos, obteve uma remoção de 82,6, 89,1 e 90,9% para a concentração de 2,4 mg L⁻¹, uma remoção de 88,1, 92,6 e 95,6% para 12,0 mg L⁻¹ e uma remoção de 91,1, 94,9 e 98,5% para 48,0 mg L⁻¹ de FEN, PNF e PCS, respectivamente. A remoção média obtida com as três concentrações (2,4, 12,0 e 48,0 mg L⁻¹) foi de 87,3% de FEN, 92,2% de PNF e 95,0% de PCS. Os compostos fenólicos têm valores de remoção próximos

porque são retidos de maneira semelhante no adsorvente por meio de ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas (complexos de inclusão) com a β -CD (Chen et al., 2012). Em comparação, a Tabela 4 mostra artigos que também aplicaram adsorventes em água para remover compostos fenólicos. Abdel-Ghani et al. (2015) relataram remoção de fenol por nanotubos de carbono de paredes múltiplas de 70% (concentração inicial de 25 mg L^{-1}) de fenol. Li et al. (2017) mostraram remoção de p-cresol por nanocompósito de hidróxido duplo lamelar de ramnolipídeos de cerca de 67% (concentração inicial de 40 mg L^{-1}) de p-cresol. As vantagens do uso da quitosana incluem sua biodegradabilidade e não toxicidade em relação ao nanotubo de carbono (Franchi et al., 2012). A quitosana também pode ser reutilizada em outros ciclos de adsorção, o que é difícil de ocorrer usando carvão ativado devido à baixa dessorção (Li et al., 2011; Zhu and Kolar, 2016). Além disso, o compósito de quitosana reticulada preparado neste trabalho pode ser aplicado em meio ácido devido sua estabilidade, o que não ocorre com o HDL que degrada em valores extremos de pH (Santosa et al., 2020). Neste estudo, a quitosana magnética também tem a vantagem de ser removida da solução aquosa aplicando um campo magnético, reduzindo custos e tempo na extração do adsorvente de águas. Não houve grandes variações no valor de COT da amostra real após a adsorção. Portanto, 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25 provou ser adequado e promissor para a remoção seletiva de compostos fenólicos (FEN, PNF e PCS), mesmo em amostras de composição muito diferentes como água de rio e efluente de indústria de celulose e papel.

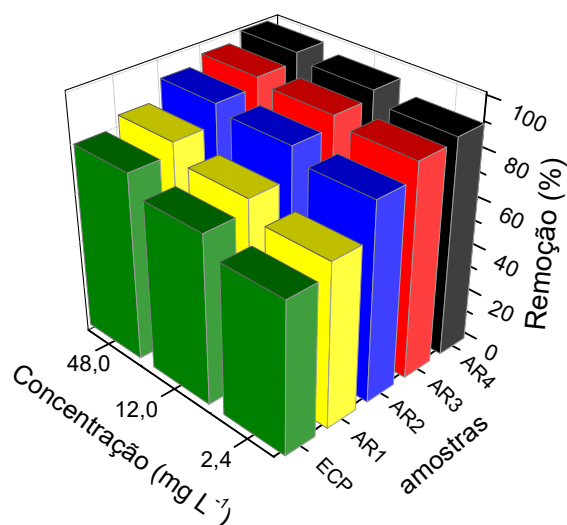


Figura 12. Adsorção de compostos fenólicos no efluente de celulose e papel (ECP) e água de rio fortificada com: mistura de compostos fenólicos (AR1), solução individual de FEN (AR2), PNF (AR3) e PCS (AR4) por 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25. Condições: Tempo = 120 min e dose = $1,5 \text{ g L}^{-1}$.

4. Conclusão

O 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25 apresentou uma boa eficiência na adsorção de compostos fenólicos em uma ampla faixa de pH (pH 3-10). A cinética de adsorção dos compostos fenólicos foi bem descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem e as isotermas seguiram o modelo de Langmuir-Freundlich. A capacidade máxima de adsorção obtida pelo 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25 para o FEN, PNF e PCS foi de 243,08 mg g⁻¹, 274,24 mg g⁻¹ e 298,35 mg g⁻¹, respectivamente. Os parâmetros termodinâmicos indicaram uma adsorção espontânea e exotérmica. Os resultados dos ciclos de adsorção/dessorção mostraram uma remoção de 90,1% FEN, 93,8% PNF e 97,7% PCS no primeiro ciclo e 55,7% FEN, 52,8% PNF e 45,3% PCS no quinto ciclo, com uma concentração de 50 mg L⁻¹ para cada um. O 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25, quando aplicado em efluente de indústria de celulose e papel (2,4 mg L⁻¹) removeu 63,1% dos compostos fenólicos e em água de rio fortificada com a mistura de 2,4 mg L⁻¹ removeu 68,1% dos compostos fenólicos. Estes resultados indicam que o 10-Fe/QTR-EDA/ β -CD-25 é eficiente na remoção seletiva dos compostos fenólicos quando presente em amostras de composição muito diferentes como água de rio e efluente de indústria de celulose e papel.

Referências Bibliográficas

- Abdel-Ghani, N.T., El-Chaghaby, G.A., Helal, F.S., 2015. Individual and competitive adsorption of phenol and nickel onto multiwalled carbon nanotubes. *J. Adv. Res.* 6, 405–415. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2014.06.001>
- Ba Mohammed, B., Yamni, K., Tijani, N., Alrashdi, A.A., Zouihri, H., Dehmani, Y., Chung, I.-M., Kim, S.-H., Lgaz, H., 2019. Adsorptive removal of phenol using faujasite-type Y zeolite: Adsorption isotherms, kinetics and grand canonical Monte Carlo simulation studies. *J. Mol. Liq.* 111997. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111997>
- Bayazit, S., Kerkez, Ö., 2014. Hexavalent chromium adsorption on superparamagnetic multi-wall carbon nanotubes. *Chem. Eng. Res. Des.* 92, 2725–2733. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.02.007>
- Beker, U., Ganbold, B., Dertli, H., Gülbayir, D.D., 2010. Adsorption of phenol by activated carbon: Influence of activation methods and solution pH. *Energy Convers. Manag.* 51,

- 235–240. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.08.035>
- Benkő, M., Király, Z., 2012. Thermodynamics of inclusion complex formation of β -cyclodextrin with a variety of surfactants differing in the nature of headgroup. *J. Chem. Thermodyn.* 54, 211–216. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.03.033>
- Chen, Q., Zhang, R., Wang, J., Li, L., Guo, X., 2012. Spherical particles of α -, β - and γ -cyclodextrin polymers and their capability for phenol removal. *Mater. Lett.* 79, 156–158. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.03.106>
- Cheng, W.P., Gao, W., Cui, X., Ma, J.H., Li, R.F., 2016. Phenol adsorption equilibrium and kinetics on zeolite X/activated carbon composite. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 62, 192–198. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.02.004>
- Chethan, P.D., Vishalakshi, B., 2015. Synthesis of ethylenediamine modified chitosan microspheres for removal of divalent and hexavalent ions. *Int. J. Biol. Macromol.* 75, 179–185. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.01.032>
- Chung, H.K., Kim, W.H., Park, J., Cho, J., Jeong, T.Y., Park, P.K., 2015. Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent. *J. Ind. Eng. Chem.* 28, 241–246. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.02.021>
- Cunha, F.S., Aguiar, A.P., 2014. Methods for the Removal of Phenolic Derivatives from Aqueous Effluents. *Rev. Virtual Química* 6, 844–865. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140052>
- De Almeida, M.F., Bellato, C.R., Mounteer, A.H., Ferreira, S.O., Milagres, J.L., Miranda, L.D.L., 2015. Enhanced photocatalytic activity of TiO₂-impregnated with MgZnAl mixed oxides obtained from layered double hydroxides for phenol degradation. *Appl. Surf. Sci.* 357, 1765–1775. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.009>
- Dolaksiz, Y.E., Temel, F., Tabakci, M., 2018. Adsorption of phenolic compounds onto calix[4]arene-bonded silica gels from aqueous solutions. *React. Funct. Polym.* 126, 27–35. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.03.003>
- Donescu, D., Raditoiu, V., Spataru, C.I., Somoghi, R., Ghiurea, M., Radovici, C., Fierascu, R.C., Schinteie, G., Leca, A., Kuncser, V., 2012. Superparamagnetic magnetite-

- divinylbenzene-maleic anhydride copolymer nanocomposites obtained by dispersion polymerization. *Eur. Polym. J.* 48, 1709–1716. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.07.012>
- Eskandari, M., Najdian, A., Soleyman, R., 2016. Investigation on the interactions between fullerene and β -CD-g-hyperbranched polyglycerol to produce water-soluble fullerene. *Chem. Phys.* 472, 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2016.03.001>
- Franchi, L.P., Santos, R.A., Matsubara, E.Y., De Lima, J.C., Rosolen, M.J., Takahashi, C.S., 2012. Citotoxicidade e genotoxicidade de nanotubos de carbono. *Quim. Nova* 35, 571–580.
- Gonçalves, M., Carlos, L., Oliveira, A., Guerreiro, C., 2008. Nióbia magnética como adsorvente de contaminantes orgânicos em meio aquoso: Efeito da temperatura e do pH. *Quim. Nova* 31, 518–522.
- Gong, J., Han, X., Zhu, X., Guan, Z., 2014. Layer-by-layer assembled multilayer films of exfoliated layered double hydroxide and carboxymethyl- β -cyclodextrin for selective capacitive sensing of acephatemet. *Biosens. Bioelectron.* 61, 379–385. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.05.044>
- Greenberg, A.E., Clesceri, L.S., Eaton, A.D., 1992. *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, Washington DC.
- Han, J., Xie, K., Du, Z., Zou, W., Zhang, C., 2015. β -Cyclodextrin functionalized polystyrene porous monoliths for separating phenol from wastewater. *Carbohydr. Polym.* 120, 85–91. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.12.011>
- He, X., Wang, B., Zhang, Q., 2019. Phenols removal from water by precursor preparation for Mg Al layered double hydroxide: Isotherm, kinetic and mechanism. *Mater. Chem. Phys.* 221, 108–117. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.09.046>
- Heydaripour, J., Gazi, M., Oladipo, A.A., Gulcan, H.O., 2019. Porous magnetic resin-g-chitosan beads for adsorptive removal of phenolic compounds. *Int. J. Biol. Macromol.* 123, 1125–1131. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.168>
- Higuera, L., López-Carballo, G., Gavara, R., Hernández-Muñoz, P., 2015. Incorporation of hydroxypropyl- β -cyclodextrins into chitosan films to tailor loading capacity for active

- aroma compound carvacrol. *Food Hydrocoll.* 43, 603–611. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.07.017>
- Hu, X., Wang, J., Liu, Y., Li, X., Zeng, G., Bao, Z., Zeng, X., Chen, A., Long, F., 2011. Adsorption of chromium (VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: Isotherms, kinetics and thermodynamics. *J. Hazard. Mater.* 185, 306–314. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.034>
- Huang, J., Yan, C., Huang, K., 2009. Removal of p -nitrophenol by a water-compatible hypercrosslinked resin functionalized with formaldehyde carbonyl groups and XAD-4 in aqueous solution: A comparative study. *J. Colloid Interface Sci.* 332, 60–64. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.12.039>
- Huang, X.Y., Bin, J.P., Bu, H.T., Jiang, G.B., Zeng, M.H., 2011. Removal of anionic dye eosin y from aqueous solution using ethylenediamine modified chitosan. *Carbohydr. Polym.* 84, 1350–1356. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.01.033>
- Iliescu, T., Baia, M., Miclăuş, V., 2004. A Raman spectroscopic study of the diclofenac sodium- β -cyclodextrin interaction. *Eur. J. Pharm. Sci.* 22, 487–495. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2004.05.003>
- Jaafari, J., Ghozikali, M.G., Azari, A., Delkhosh, M.B., Javid, A.B., Mohammadi, A.A., Agarwal, S., Gupta, V.K., Sillanpää, M., Tkachev, A.G., Burakov, A.E., 2018. Adsorption of p-Cresol on Al₂O₃ coated multi-walled carbon nanotubes: Response surface methodology and isotherm study. *J. Ind. Eng. Chem.* 57, 396–404. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.08.048>
- Jiang, Y., Liu, B., Xu, J., Pan, K., Hou, H., Hu, J., Yang, J., 2018. Cross-linked chitosan/ β -cyclodextrin composite for selective removal of methyl orange: Adsorption performance and mechanism. *Carbohydr. Polym.* 182, 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.097>
- Kara, A., Demirbel, E., Tekin, N., Osman, B., Beşirli, N., 2015. Magnetic vinylphenyl boronic acid microparticles for Cr(VI) adsorption: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *J. Hazard. Mater.* 286, 612–623. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.011>
- Kumar, A.S.K., Jiang, S.J., 2017. Synthesis of magnetically separable and recyclable magnetic nanoparticles decorated with β -cyclodextrin functionalized graphene oxide an excellent

- adsorption of As(V)/(III). *J. Mol. Liq.* 237, 387–401. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.04.093>
- Kyzas, G.Z., Lazaridis, N.K., Bikiaris, D.N., 2013. Optimization of chitosan and β -cyclodextrin molecularly imprinted polymer synthesis for dye adsorption. *Carbohydr. Polym.* 91, 198–208. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.08.016>
- Kyzas, G.Z., Matis, K.A., 2015. Nanoadsorbents for pollutants removal: A review. *J. Mol. Liq.* 203, 159–168. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.01.004>
- Li, W., Yue, Q., Gao, B., Ma, Z., Li, Y., Zhao, H., 2011. Preparation and utilization of sludge-based activated carbon for the adsorption of dyes from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* 171, 320–327. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.04.012>
- Li, Y., Bi, H.Y., Jin, Y.S., 2017. Facile preparation of rhamnolipid-layered double hydroxide nanocomposite for simultaneous adsorption of p-cresol and copper ions from water. *Chem. Eng. J.* 308, 78–88. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.030>
- Liao, X., Wu, Z., Li, Y., Luo, J., Su, C., 2018. Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by indigenous microbes combined with chemical oxidation. *Chemosphere* 213, 551–558. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.092>
- Liu, S., Wang, J., Huang, W., Tan, X., Dong, H., Goodman, B.A., Du, H., Lei, F., Diao, K., 2019. Adsorption of phenolic compounds from water by a novel ethylenediamine rosin-based resin: Interaction models and adsorption mechanisms. *Chemosphere* 214, 821–829. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.141>
- Luo, C., Tian, Z., Yang, B., Zhang, L., Yan, S., 2013. Manganese dioxide / iron oxide / acid oxidized multi-walled carbon nanotube magnetic nanocomposite for enhanced hexavalent chromium removal. *Chem. Eng. J.* 234, 256–265. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.084>
- Lupa, L., Coheci, L., Pode, R., Hulka, I., 2018. Phenol adsorption using Aliquat 336 functionalized Zn-Al layered double hydroxide. *Sep. Purif. Technol.* 196, 82–95. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.10.003>
- Lütke, S.F., Igansi, A. V., Pegoraro, L., Dotto, G.L., Pinto, L.A.A., Cadaval, T.R.S., 2019. Preparation of activated carbon from black wattle bark waste and its application for phenol

- adsorption. *J. Environ. Chem. Eng.* 7, 103396. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103396>
- Marques Neto, J., Bellato, C., de Souza, C., da Silva, R., Rocha, P., 2017. Synthesis, Characterization and Enhanced Photocatalytic Activity of Iron Oxide/Carbon Nanotube/Ag-doped TiO₂ Nanocomposites. *J. Braz. Chem. Soc.* 28, 2301–2312. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20170081>
- Marques Neto, J. de O., Bellato, C.R., Milagres, J.L., Pessoa, K.D., de Alvarenga, E., 2013. Preparation and evaluation of chitosan beads immobilized with Iron (III) for the removal of As (III) and As (V) from water. *J. Braz. Chem. Soc.* 24, 121–132.
- Marques Neto, J. de O., Bellato, C.R., Silva, D. de C., 2019. Iron oxide/carbon nanotubes/chitosan magnetic composite film for chromium species removal. *Chemosphere* 218, 391–401. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.080>
- Milagres, J.L., Bellato, C.R., Vieira, R.S., Ferreira, S.O., Reis, C., 2017. Preparation and evaluation of the Ca-Al layered double hydroxide for removal of copper(II), nickel(II), zinc(II), chromium(VI) and phosphate from aqueous solutions. *J. Environ. Chem. Eng.* 5, 5469–5480. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.10.013>
- Miranda, L.D.L., Bellato, C.R., Fontes, M.P.F., de Almeida, M.F., Milagres, J.L., Minim, L.A., 2014. Preparation and evaluation of hydrotalcite-iron oxide magnetic organocomposite intercalated with surfactants for cationic methylene blue dye removal. *Chem. Eng. J.* 254, 88–97. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.094>
- Moyers-Montoya, E., García-Casillas, P., Vargas-Requena, C., Escobedo-González, R., Martel-Estrada, S.-A., Martínez-Pérez, C., 2016. Polycaprolactone/Amino-β-Cyclodextrin Inclusion Complex Prepared by an Electrospinning Technique. *Polymers (Basel)*. 8, 395. <https://doi.org/10.3390/polym8110395>
- Negm, N.A., Hefni, H.H.H., Abd-Elaal, A.A., Badr, E.A., Abou Kana, M.T.H., 2020. Advancement on modification of chitosan biopolymer and its potential applications. *Int. J. Biol. Macromol.* <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.196>
- Nthunya, L.N., Gutierrez, L., Derese, S., Mamba, B.B., Verliefde, A.R., Mhlanga, S.D., 2019. Adsorption of phenolic compounds by polyacrylonitrile nanofibre membranes: A pretreatment for the removal of hydrophobic bearing compounds from water. *J. Environ. Chem. Eng.* 7, 103254. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103254>

- Pacholczyk, A., Terzyk, A.P., Wis, M., Wesołowski, R.P., Gauden, P.A., Furmaniak, S., Szczes, A., Chibowski, E., Kruszka, B., 2011. Phenol adsorption on closed carbon nanotubes. *J. Colloid Interface Sci.* 361, 288–292. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.05.032>
- Pereira, M.B.B., França, D.B., Araújo, R.C., Silva Filho, E.C., Rigaud, B., Fonseca, M.G., Jaber, M., 2020. Amino hydroxyapatite/chitosan hybrids reticulated with glutaraldehyde at different pH values and their use for diclofenac removal. *Carbohydr. Polym.* 236, 116036. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116036>
- Qasemi, M., Afsharnia, M., Zarei, A., Najafpoor, A.A., Salari, S., Shams, M., 2018. Phenol removal from aqueous solution using *Citrullus colocynthis* waste ash. *Data Br.* 18, 620–628. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.03.049>
- Qu, B., Luo, Y., 2020. Chitosan-based hydrogel beads: Preparations, modifications and applications in food and agriculture sectors – A review. *Int. J. Biol. Macromol.* 152, 437–448. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.240>
- Quiñones, D.H., Rey, A., Álvarez, P.M., Beltrán, F.J., Plucinski, P.K., 2014. Enhanced activity and reusability of TiO₂ loaded magnetic activated carbon for solar photocatalytic ozonation. *Appl. Catal. B Environ.* 144, 96–106. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.07.005>
- Romo, A., Peñas, F.J., Isasi, J.R., García-Zubiri, I.X., González-Gaitano, G., 2008. Extraction of phenols from aqueous solutions by β -cyclodextrin polymers. Comparison of sorptive capacities with other sorbents. *React. Funct. Polym.* 68, 406–413. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2007.07.005>
- Saleh, T.A., Adio, S.O., Asif, M., Dafalla, H., 2018. Statistical analysis of phenols adsorption on diethylenetriamine-modified activated carbon. *J. Clean. Prod.* 182, 960–968. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.242>
- Santosa, S.J., Fitriani, D., Hidayat, N., Rusdiarso, B., 2020. Gallic and salicylic acid-functionalized Mg/Al hydrotalcite as highly effective materials for reductive adsorption of AuCl₄⁻. *Appl. Surf. Sci.* 507, 145115. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145115>
- Shim, J., Kumar, M., Goswami, R., Mazumder, P., Oh, B.T., Shea, P.J., 2019. Removal of p-cresol and tylosin from water using a novel composite of alginate, recycled MnO₂ and

- activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 364, 419–428. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.065>
- Song, W., Gao, B., Zhang, T., Xu, X., Huang, X., Yu, H., Yue, Q., 2015. High-capacity adsorption of dissolved hexavalent chromium using amine-functionalized magnetic corn stalk composites. *Bioresour. Technol.* 190, 550–557. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.01.103>
- Tijunelyte, I., Dupont, N., Milosevic, I., Barbey, C., Rinnert, E., Lidgi-Guigui, N., Guenin, E., de la Chapelle, M.L., 2017. Investigation of aromatic hydrocarbon inclusion into cyclodextrins by Raman spectroscopy and thermal analysis. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 27077–27089. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4361-6>
- Toledo, T.V., Bellato, C.R., Pessoa, K.D., Fontes, M.P.F., 2013. Remoção de Cromo (VI) de soluções aquosas utilizando o composto magnético calcinado Hidrotalcita- Óxido De Ferro: Estudo cinético e de Equilíbrio Termodinâmico. *Quim. Nova* 36, 419–425. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000300012>
- Toledo, T. V, Bellato, C.R., Ferreira, C.H., Souza, D., Domingues, J.T., Silva, D.D.C., 2014. Preparation and Evaluation of Magnetic Chitosan Particles Modified With Ethylenodiamine and Fe(III) for the removal of Cr(VI) from aqueous solutions. *Quim. Nova* 37, 1610–1617.
- Travlou, N.A., Kyzas, G.Z., Lazaridis, N.K., Deliyanni, E.A., 2013. Functionalization of Graphite Oxide with Magnetic Chitosan for the Preparation of a Nanocomposite Dye Adsorbent. *Langmuir* 29, 1657–1668. <https://doi.org/10.1021/la304696y>
- Triki, M., Tanazefiti, H., Kochkar, H., 2017. Design of β -cyclodextrin modified TiO₂nanotubes for the adsorption of Cu(II): Isotherms and kinetics study. *J. Colloid Interface Sci.* 493, 77–84. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.028>
- Usman, M., Hanna, K., Faure, P., 2018. Remediation of oil-contaminated harbor sediments by chemical oxidation. *Sci. Total Environ.* 634, 1100–1107. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.092>
- Venugopal, V., Mohanty, K., 2011. Biosorptive uptake of Cr(VI) from aqueous solutions by *Parthenium hysterophorus* weed: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. *Chem. Eng. J.* 174, 151–158. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.068>

- Vieira, R.S., Meneghetti, E., Baroni, P., Guibal, E., González De La Cruz, V.M., Caballero, A., Rodríguez-Castellón, E., Beppu, M.M., 2014. Chromium removal on chitosan-based sorbents - An EXAFS/XANES investigation of mechanism. *Mater. Chem. Phys.* 146, 412–417. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.03.046>
- Wang, C., Shi, Z. hai, Peng, L., He, W. min, Li, B. liang, Li, K. zhi, 2017. Preparation of carbon foam-loaded nano-TiO₂ photocatalyst and its degradation on methyl orange. *Surfaces and Interfaces* 7, 116–124. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2017.03.007>
- Wang, D., Liu, L., Jiang, X., Yu, J., Chen, X., 2015. Adsorption and removal of malachite green from aqueous solution using magnetic β -cyclodextrin-graphene oxide nanocomposites as adsorbents. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 466, 166–173. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.11.021>
- Wysokowski, M., Petrenko, I., Motylenko, M., Langer, E., Bazhenov, V. V, Galli, R., Stelling, A.L., Kljajić, Z., Szatkowski, T., Kutsova, V.Z., Stawski, D., Jesionowski, T., 2015. Renewable chitin from marine sponge as a thermostable biological template for hydrothermal synthesis of hematite nanospheres using principles of extreme biomimetics. *Bioinspired Mater.* 1, 12–22. <https://doi.org/10.1515/bima-2015-0001>
- Xiao, X., Fahl, K., Stein, R., 2013. Biomarker distributions in surface sediments from the Kara and Laptev seas (Arctic Ocean): Indicators for organic-carbon sources and sea-ice coverage. *Quat. Sci. Rev.* 79, 40–52. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2012.11.028>
- Yang, S., Li, L., Pei, Z., Li, C., Lv, J., Xie, J., Wen, B., Zhang, S., 2014. Adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics of Cr(III) on graphene oxide. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 457, 100–106. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.05.062>
- Yang, X. xia, Hou, X. fang, Gao, X. ming, Fu, F., 2019. Hierarchical porous carbon from semi-coke via a facile preparation method for p-nitrophenol adsorption. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 563, 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.11.018>
- You, L., Huang, C., Lu, F., Wang, A., Liu, X., Zhang, Q., 2018. Facile synthesis of high performance porous magnetic chitosan - polyethylenimine polymer composite for Congo red removal. *Int. J. Biol. Macromol.* 107, 1620–1628. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.10.025>
- Yudiarto, A., Kashiwabara, S., Tashiro, Y., Kokugan, T., 2001. Separation of structural isomers

- using soluble β -cyclodextrin polymer by ultrafiltration. *Sep. Purif. Technol.* 24, 243–253. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(01\)00126-5](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(01)00126-5)
- Zhang, D., Huo, P., Liu, W., 2016. Behavior of phenol adsorption on thermal modified activated carbon. *Chinese J. Chem. Eng.* 24, 446–452. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2015.11.022>
- Zhou, S.F., Han, X.J., Liu, Y.Q., 2016. SWASV performance toward heavy metal ions based on a high-activity and simple magnetic chitosan sensing nanomaterials. *J. Alloys Compd.* 684, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.152>
- Zhou, Z., Lin, S., Yue, T., Lee, T.C., 2014. Adsorption of food dyes from aqueous solution by glutaraldehyde cross-linked magnetic chitosan nanoparticles. *J. Food Eng.* 126, 133–141. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.11.014>
- Zhu, Y., Kolar, P., 2016. Investigation of adsorption of p-cresol on coconut shell-derived activated carbon. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 68, 138–146. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.07.044>
- Zhu, Y., Kolar, P., 2014. Adsorptive removal of p-cresol using coconut shell-activated char. *J. Environ. Chem. Eng.* 2, 2050–2058. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.08.022>
- Zümreoglu-Karan, B., Ay, A.N., 2012. Layered double hydroxides - Multifunctional nanomaterials. *Chem. Pap.* 66, 1–10. <https://doi.org/10.2478/s11696-011-0100-8>

CAPÍTULO III

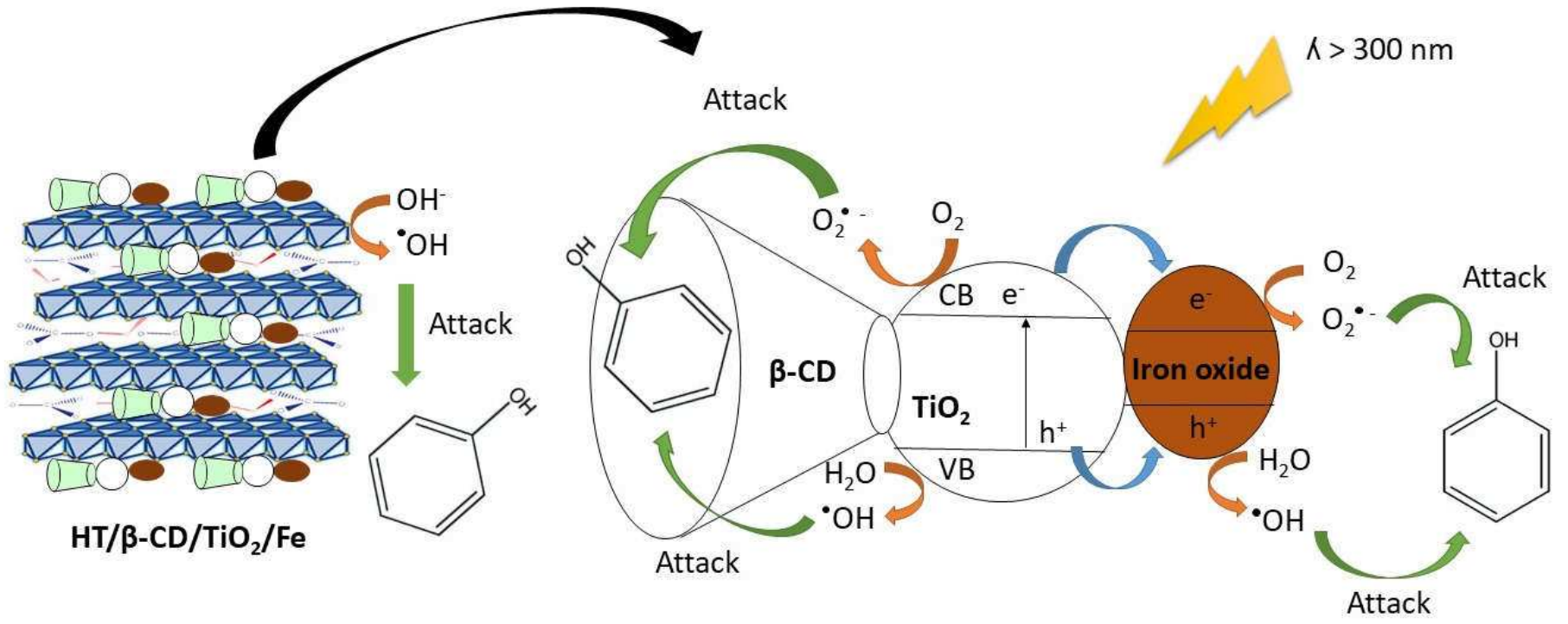
PREPARO E AVALIAÇÃO DE HIDROTALCITA MODIFICADA COM β -CICLODEXTRINA/TiO₂/ÓXIDO DE FERRO PARA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE FENOL

Resumo

Um novo catalisador magneticamente recuperável (HT/ β -CD/TiO₂/Fe) foi preparado neste estudo e sua eficiência foi investigada na fotodegradação de fenol com luz UV-Vis ($\lambda > 300$ nm). A β -ciclodextrina (β -CD) ligada ao TiO₂ foram inseridos na hidrotalcita. O catalisador foi caracterizado por Espectroscopia no Infravermelho (IV), Difratomia de Raio-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA), Reflectância difusa e potencial zeta. O catalisador mais eficiente foi obtido com a relação molar β -CD:TiO₂ de 1:1. O HT/ β -CD/TiO₂-11/Fe-23 mostrou alta atividade fotocatalítica com remoção de 95% de fenol (50 mg L⁻¹) e 70% do Carbono Orgânico Total (COT) após o tratamento fotocatalítico, em um tempo de 180 min. Este catalisador possui a vantagem de ser facilmente removido da solução aquosa através da aplicação de um campo magnético. A reutilização do catalisador, HT/ β -CD/TiO₂-11/Fe-23, mostrou ser viável e esse apresentou ser estável por cinco ciclos fotocatalíticos. O compósito foi aplicado no tratamento de efluente de indústria de celulose e papel que contém naturalmente fenol, p-nitrofenol e p-cresol e em amostras de água de rio fortificadas.

Palavras Chave: Hidróxido duplo lamelar; β -ciclodextrina; fotocatalise com TiO₂; degradação de fenol; separação magnética.

Resumo Gráfico



1. Introdução

O fenol é um poluente orgânico comum no meio ambiente com alta toxicidade e carcinogenicidade, estabilidade estrutural e resistência à biodegradação (Yin et al., 2015). Portanto, vários métodos têm sido desenvolvidos para eliminar os poluentes orgânicos, tais como, oxidação química (Liao et al., 2018; Usman et al., 2018), floculação (Golob et al., 2005), adsorção (Awad et al., 2019), degradação microbiana (Haritash and Kaushik, 2009) e degradação fotocatalítica (Wang et al., 2017). Dentre esses, o método de degradação fotocatalítica tem sido considerado como uma técnica promissora (Chala et al., 2014).

A fotodegradação é um processo de decomposição ou dissociação química por meio da exposição do material à luz visível ou ultravioleta. Geralmente, utiliza-se como fotocatalisador um semicondutor inorgânico como o TiO_2 que, irradiado com fótons de comprimento de onda adequados, sofre processos de excitação eletrônica promovendo elétrons de sua banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) (Miranda et al., 2015). Neste processo de fotoexcitação eletrônica, o fotocatalisador torna-se um agente oxidante ou redutor eficiente. O dióxido de titânio (TiO_2) é um fotocatalisador muito utilizado devido seu alto potencial de oxidação, fotoestabilidade, não-toxicidade e baixo custo (De Almeida et al., 2017).

As argilas aniônicas conhecidas como hidróxidos duplos lamelares (HDLs) tem se mostrado como um material adequado para a imobilização de nanopartículas de TiO_2 (Jácome-acatitla et al., 2014; Prince et al., 2015). A principal classe dos HDLs são as hidrotalcitas (HT), que são representadas pela fórmula geral $[\text{Mg}^{2+}_{1-x}\text{Al}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}_{x/n}^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}]^{x-}$, onde x pode ter o valor entre 0,17 e 0,33. As hidrotalcitas são boas trocadoras aniônicas, pois os ânions (A^{n-}) e as moléculas de água interlamelares podem ser trocados por outros ânions (Miranda et al., 2014). HDLs são materiais porosos com grande área de superfície e muitos grupos hidroxila, o que os tornam bons dispersores para nanopartículas de TiO_2 (Sahu et al., 2013; Toledo et al., 2013). Os grupos hidroxila presentes na estrutura do HDL podem reagir com as lacunas fotogeradas na BV do TiO_2 , e assim promover a produção de $\bullet\text{OH}$ e a degradação do fenol (Paredes et al., 2011; Huang et al., 2013).

As β -ciclodextrinas (β -CDs) são oligossacarídeos cíclicos solúveis em água que consistem em sete unidades de glicose conectadas por meio de ligações α -(1,4) (Han et al., 2015). Elas têm uma forma de cone truncado e são caracterizadas por um exterior hidrofílico e um interior hidrofóbico. A cavidade da ciclodextrina favorece a interação com compostos hidrofóbicos de baixo peso molecular como o fenol, formando complexos de inclusão (Triki et

al., 2017). A imobilização de nanopartículas de TiO_2 sobre HDLs modificados com β -CD, enriquecem a superfície dos catalisadores hidrofobicamente, aumentando a eficiência da degradação fotocatalítica de compostos orgânicos (Huang et al., 2013; Rudic et al., 2014). A β -CD e o óxido de ferro recebem elétrons da banda de condução do TiO_2 evitando a recombinação, o que aumenta a degradação do fenol. A β -CD quando ligada ao TiO_2 auxilia na transferência de elétrons para moléculas de água, produzindo radicais oxidantes que promovem a degradação de fenol na cavidade da β -CD (Zhang et al., 2011; Zhang et al., 2009; Chen et al., 2018). Além disso, a combinação do óxido de ferro e HT é uma solução promissora por facilitar a remoção dos materiais da solução aquosa através da aplicação de campo magnético, o que diminui os custos e o tempo gastos na extração do material (Toledo et al., 2011, 2013). O óxido de ferro presente no catalisador auxilia na atividade fotocatalítica, pois desloca a absorção de luz do compósito para a região do visível, ou seja, maior comprimento de onda. Esse deslocamento ocorre devido a interação eletrônica dos orbitais moleculares entre o óxido de ferro (que possui abertura estreita de banda, 0,1 eV para magnetita e 2,2 eV para maghemita) e o TiO_2 (3,2-3,3 eV) construindo um novo orbital molecular e reduzindo a diferença de banda (Marques Neto et al., 2017).

Vários catalisadores com TiO_2 têm sido relatados na literatura no estudo da fotodegradação do fenol e outros poluentes (Zhou et al., 2011; Aysin et al., 2013; Rudic et al., 2014; Aguilar et al., 2015; Zheng et al., 2015). Porém, o catalisador sintetizado neste trabalho, 23-Fe/HT- β -CD/ TiO_2 -11, não foi relatado na literatura como agente de fotodegradação de compostos orgânicos em solução aquosa. Foram avaliados neste estudo: (1) o sinergismo do efeito proporcionado pela β -CD ligada ao TiO_2 na hidrotalcita (HT), fotoatividade do TiO_2 e características magnéticas do óxido de ferro nos catalisadores, (2) as quantidades de óxido de ferro, TiO_2 e β -CD adicionadas aos catalisadores foram avaliadas por ensaios fotocatalíticos de degradação do fenol em reator sob irradiação UV-vis, (3) propor um mecanismo de interação entre HT/ β -CD/ TiO_2 -11/Fe-23 e compostos fenólicos e (4) avaliar a performance do HT/ β -CD/ TiO_2 -11/Fe-23 na degradação de fenol, p-nitrofenol e p-cresol de efluente de indústria de celulose e papel que contém naturalmente estes compostos fenólicos e em amostras de água de rio fortificadas.

2. Experimentos

2.1. Materiais e reagentes

Os sais $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e o NaOH foram obtidos da Vetec (Rio de Janeiro, Brasil). O $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, a β -ciclodextrina (β -CD), o fenol, p-nitrofenol, p-cresol e o dióxido de titânio (tamanho de partícula 25 nm, 99,7 %) com estrutura cristalina da anatásio utilizados foram obtidos da Sigma-Aldrich. Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água deionizada de elevada pureza produzida por um sistema Milli-Q® (Millipore, Bedford, MA, USA).

2.2. Síntese do HT/ β -CD/TiO₂/Fe

O organocompósito HT/ β -CD/TiO₂ foi obtido pelo método de co-precipitação em atmosfera de N₂. Uma solução aquosa (100 mL) contendo 0,04 mol de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0,02 mol de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (razão Mg/Al = 2) foi adicionada, gota a gota, a uma solução alcalina (500 mL) contendo NaOH (0,16 mol), TiO₂ (0,5; 1; 2 e 3 mol) em relação ao Al e $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol de β -ciclodextrina. As suspensões obtidas foram tratadas hidrotêrmicamente a 80 °C durante 24 h e os precipitados lavados com água Milli-Q até pH 7,0, filtrados e secos a 60 °C (Miranda et al., 2015; De Almeida et al., 2017). Os catalisadores foram nomeados como HT/ β -CD/TiO₂-0,5; HT/ β -CD/TiO₂-1; HT/ β -CD/TiO₂-2 e HT/ β -CD/TiO₂-3. Para comparação, preparou-se a hidrotalcita (HT-Cl) pelo método de coprecipitação em pH variável, conforme descrito na literatura por Toledo et al. (2013).

Para se obter o organocompósito magnético, as suspensões foram aquecidas até 70 °C e acrescentou-se 20 mL de soluções de diferentes quantidades em mol de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($4,2 \cdot 10^{-4}$ e $8,3 \cdot 10^{-4}$; $5,6 \cdot 10^{-4}$ e $1,1 \cdot 10^{-3}$; $8,3 \cdot 10^{-4}$ e $1,7 \cdot 10^{-3}$ e $1,7 \cdot 10^{-3}$ e $3,3 \cdot 10^{-3}$) respectivamente, a uma razão molar fixa de $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+} = 0,5$. A precipitação do óxido de ferro foi obtida pela adição de NaOH 5 mol L⁻¹, até que o pH 10 fosse atingido. Os catalisadores foram tratados hidrotêrmicamente a 80 °C durante 24 h, e os precipitados lavados com água destilada e secos a 60 °C (Bruna et al., 2012; Huang et al., 2013). Os catalisadores magnéticos foram nomeados como HT/ β -CD/TiO₂/Fe-12, HT/ β -CD/TiO₂/Fe-23, HT/ β -CD/TiO₂/Fe-11 e HT/ β -CD/TiO₂/Fe-21, de acordo com as relações molares de Fe:Ti. Os catalisadores sintetizados mostraram propriedades magnéticas quando testados com um ímã de 0,3 T, sendo que todo material foi atraído pelo ímã.

As quantidades de β -ciclodextrina foram variadas (0,5; 1; 2 e 3 mol) em relação ao Ti e os catalisadores magnéticos foram nomeados como HT/ β -CD/TiO₂-12/Fe-23, HT/ β -CD/TiO₂-11/Fe-23, HT/ β -CD/TiO₂-21/Fe-23 e HT/ β -CD/TiO₂-31/Fe-23, de acordo com as relações molares de β -CD:TiO₂ e Fe:Ti, respectivamente.

2.3. Caracterização dos catalisadores

As análises por espectroscopia no infravermelho (IV) foram realizadas diretamente sobre a amostra em um espectrofotômetro Infravermelho VARIAN 660-IR com acessório de reflectância atenuada PIKE GladiATR na região de 400 a 4000 cm⁻¹ com resolução espectral de 2 cm⁻¹. As análises de difração de Raios-X (DRX) foram realizadas em difratômetro de Raios-X modelo D8 Discover BRUKER utilizando radiação Cu- α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e variação angular de 5-70° (2 θ). Foram feitas análises por espalhamento Raman utilizando o espectrômetro micro Raman InVia da Renishaw, laser de argônio (514.5 nm) e objetiva de 50x (N.A. = 0.75, o que corresponde a um spot de aproximadamente 1 μm de diâmetro) com resolução espectral de 1 cm⁻¹. As concentrações dos metais foram determinadas por Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA), marca Agilent, modelo SpectrAA-240FS. Os espectros de reflectância difusa foram adquiridos em um espectrofotômetro UV-vis da Thermo Scientific Evolution Array, na região de 300-700 nm do espectro eletromagnético. As medidas foram adquiridas com resolução de 0,5 nm e com uma fenda de espessura de 2 nm. As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram obtidas por um microscópio eletrônico JEOL JSM-6010LA com filamento de tungstênio e sistema de espectroscopia de dispersão de energia (EDS) para análise da composição da amostra. O potencial zeta dos catalisadores foi medido em valores de pH entre 3 e 10 com o instrumento Zetasizer Nano ZS. A degradação do fenol foi avaliada pela determinação do carbono orgânico total (COT) usando um analisador TOC-5000A SHIMADZU.

2.4. Experimentos fotocatalíticos

Os experimentos de adsorção-fotodegradação foram realizados em um fotorreator esquematizado na Figura 1. O sistema é constituído de uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W sem o bulbo protetor, envolta por um cilindro de vidro de 70,0 cm de altura e 4 cm de diâmetro (Filtro de corte para $\lambda > 300 \text{ nm}$). O cilindro contendo a lâmpada foi introduzido em

outro cilindro de vidro (diâmetro de 7 cm, altura de 60 centímetros e capacidade total de 1000 mL) contendo 300 mL de solução de fenol de 50 mg L⁻¹ (pH 5,2) e 300 mg de catalisador que foram agitados no escuro durante 30 min para atingir o equilíbrio de adsorção e depois expostos à fonte de luz, recebendo irradiação UV-Visível.



Figura 1. Ilustração do fotoreator utilizado nos ensaios fotocatalíticos.

Para evitar aquecimento excessivo causado pela lâmpada de vapor de mercúrio, o reator contendo a amostra foi recirculado por um fluxo de água mantendo-se a temperatura de $30\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Em diferentes períodos de tempo (5-300 min) retirou-se 3 mL da solução de reação por meio de uma seringa, o que permitiu avaliar as características cinéticas. O catalisador foi separado magneticamente da solução de fenol. A solução foi filtrada e a concentração de fenol foi determinada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) utilizando um sistema 1260 Infinity com um detector de arranjo linear de fotodiodos (DAD) (Agilent Technologies). As condições cromatográficas utilizadas para a quantificação do fenol por CLAE-DAD foram feitas conforme descrito por De Almeida et al. (2015). A degradação do fenol também foi avaliada pela determinação do teor de Carbono Orgânico Total (COT) usando um analisador TOC-5000A SHIMADZU.

A fotólise foi avaliada nas mesmas condições sem a presença do catalisador e apenas luz UV-Vis. Todos os estudos foram realizados em triplicata.

A atividade fotocatalítica do catalisador reciclado também foi investigada. O catalisador Fe/HT- β -CD/TiO₂ foi removido da solução por magnetização após a fotodegradação do fenol, lavado com água deionizada e seco a 60 °C antes da reutilização. Foi caracterizado por técnicas

de difração de raios X e espectroscopia no infravermelho antes e após cada ciclo de fotodegradação para verificar sua estabilidade em cada ciclo.

A eficiência do fotocatalisador para degradação de fenol foi avaliada em amostras de efluente de indústria de celulose e papel (etapa de pré-deslignificação) localizada em Minas Gerais, Brasil e de águas de rio coletadas no Rio do Carmo, localizada na região do Quadrilátero Ferrífero - MG. A água de rio e o efluente da indústria de papel e celulose foram caracterizados físico-quimicamente de acordo com o procedimento descrito por APHA (Greenberg et al., 1992). A determinação dos compostos fenólicos em águas de rios e amostras de efluentes da indústria de papel e celulose foi realizada por CLAE-DAD (De Almeida et al., 2015). A concentração encontrada naturalmente de fenol, p-nitrofenol e p-cresol no efluente industrial foi de $0,54 \pm 0,01$, $1,16 \pm 0,03$ e $0,70 \pm 0,02$ mg L⁻¹, respectivamente, totalizando uma concentração próxima a 2,4 mg L⁻¹ de compostos fenólicos. Experimentos fotocatalíticos foram realizados inicialmente com o efluente industrial na concentração de compostos fenólicos encontrados naturalmente (2,4 mg L⁻¹). O efluente industrial também foi fortificado com a adição de compostos fenólicos para obter uma concentração final próxima a 12,0 e 48,0 mg L⁻¹, ou seja, cinco e vinte vezes a concentração inicial de cada composto fenólico no efluente industrial. Da mesma forma, a água de rio também foi fortificada com a mistura de fenol, p-nitrofenol e p-cresol e individualmente para dar uma concentração total de 2,4, 12,0 e 48,0 mg L⁻¹.

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização dos fotocatalisadores

3.1.1. Difração de Raio-X

Os espectros obtidos para o padrão de difração de raio-X das amostras estão apresentados na Figura 2.

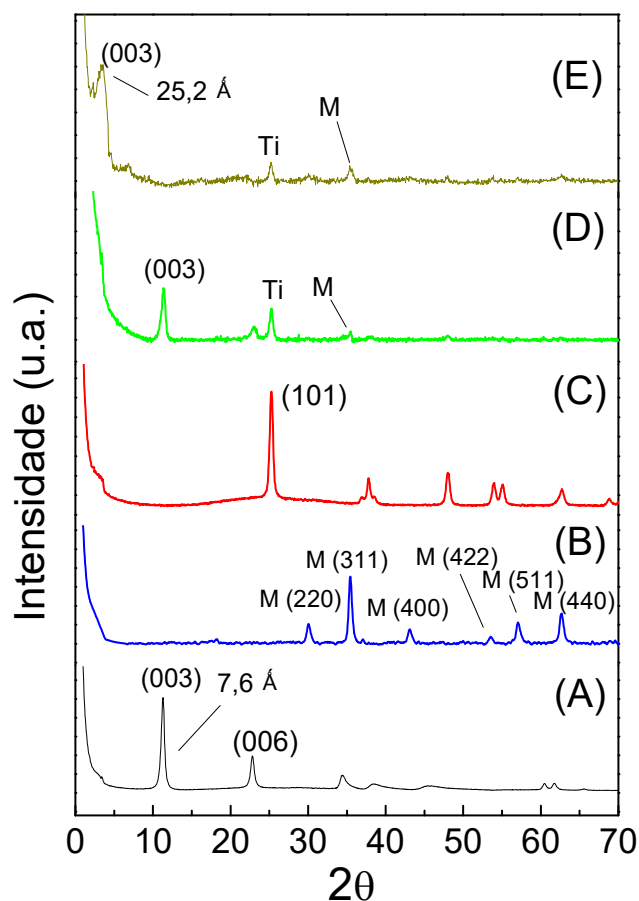


Figura 2. Padrões de difração de raio-X: (A) HT-Cl, (B) óxido de ferro, (C) TiO_2 , (D) HT/ TiO_2 /Fe-23 e (E) HT/ β -CD/ TiO_2 -11/Fe-23. M = magnetita + maguemita.

A hidrotalcita, HT-Cl (Figura 2A) mostra picos (distância interplanar (d) e índices de Miller (hkl) semelhantes aos padrões cristalográficos descritos na literatura (Bouraada et al., 2008; Zhao et al., 2008). O espaçamento basal de difração 2θ (0 0 3) da HT-Cl foi determinado ser de 7,6 Å, que corresponde a camadas de hidrotalcita com elevado grau de cristalinidade. Após a intercalação da β -CD (Figura 2E), ocorreu deslocamento do pico d(0 0 3) cujo valor de 2θ e distância interplanar são, respectivamente, 3,3° e 25,2 Å (Huang et al., 2013). Isso indica que houve aumento do espaço interlamelar e intercalação de β -CD. Na Figura 2(E), o pico de intensidade para Ti d(101) diminuiu indicando também a interação de β -CD/ TiO_2 /Fe na superfície e entre as camadas do HDL (Zhang et al., 2011).

A incorporação de nanopartículas de TiO_2 e óxido de ferro na HT e HT modificada estabeleceu um composto híbrido e desordenado, levando a picos de difração largos e fracos d(0 0 3) para as linhas de difração de HT/ TiO_2 /Fe-23 e HT/ β -CD/ TiO_2 -11/Fe-23 (Barbosa et

al., 2005; Lv et al., 2008). No espectro Figura 2(B), o óxido de ferro magnético (magnetita-maguemita) também pode ser identificado por picos de difração em d(220), d(311), d(400), d(422), d(511) and d(440) que confere propriedades magnéticas aos catalisadores. Os materiais magnéticos são facilmente removidos da solução aquosa por um simples processo magnético (He et al., 2012; Quiñones et al., 2014). A difração característica da fase da anatásio d(1 0 1) pode ser vista em 2θ de aproximadamente 25° (Figura 2C) e observada nos espectros de HT/TiO₂/Fe-23 e HT/ β -CD/TiO₂-11/Fe-23 (Figura 2D e E, respectivamente). A Figura 2 mostra que TiO₂ e óxido de ferro não alteraram a estrutura lamelar da HT-Cl e HT intercalada por β -CD. Os picos apenas se sobrepõem, o que indica que a combinação de óxido de ferro, TiO₂ e HT-Cl provavelmente é um processo físico. O mesmo foi observado para o HT/ β -CD/TiO₂-11/Fe-23, Figura 2(E).

3.1.2. Espectroscopia no Infravermelho

O espectro obtido no IV para o HT-Cl, Figura 3(A), mostra bandas de absorção em 3395 cm^{-1} , devido ao estiramento das ligações das moléculas de água interlamelares (ν O-H). A banda de absorção em 1361 cm^{-1} também pode ser atribuída à ν C-O do carbonato intercalado na região interlamelar. As bandas no intervalo de $450\text{-}780\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas ao estiramento das ligações metal-oxigênio, Al-O e Mg-O (Toledo et al., 2013). Para a 23-Fe/HT/TiO₂, Figura 3(D), essas bandas foram sobrepostas pela banda do Fe-O, Figura 3(B). As bandas presentes na região de $450\text{-}780\text{ cm}^{-1}$, Figura 3(C), estão relacionados com o modo de vibração Ti-O resultante da estrutura de ligações Ti-O-Ti (Zhang et al., 2015). A banda de absorção em 1639 cm^{-1} é atribuída à reabsorção da água da atmosfera pelas nanopartículas de TiO₂ (Ti-OH) (Rajamannan et al., 2013).

A modificação da HT-Cl com a β -CD é evidenciada pelo espectro de IV na Figura 3(E). A presença da β -CD é evidenciada pelas bandas 3400 e 945 cm^{-1} , características de ligações O-H e ligações C-H de anel de seis membros, respectivamente (Liu et al., 2014; Jiang et al., 2018). O aumento da intensidade da banda em torno de 1361 cm^{-1} , Figura 3(E), evidencia uma pequena intercalação da β -CD no espaço interlamelar devido as ligações C-O do cone glicosídico da β -CD. A banda em 1639 cm^{-1} referente ao TiO₂ mudou para 1619 cm^{-1} que indica a ligação de β -CD com TiO₂ (β -CD/TiO₂) na HT (Zhang et al., 2011). A banda característica do óxido de ferro, Figura 3(B), se encontra em torno de 602 cm^{-1} , devido à ligação Fe-O (Toledo et al., 2013; Miranda et al., 2014). A banda observada em 650 cm^{-1} , Figura 3(C) é atribuída à vibração

Ti-O-O (Rashad et al., 2013). As bandas características das ligações Fe-O e Ti-O podem ser melhor visualizadas pela técnica de espalhamento Raman.

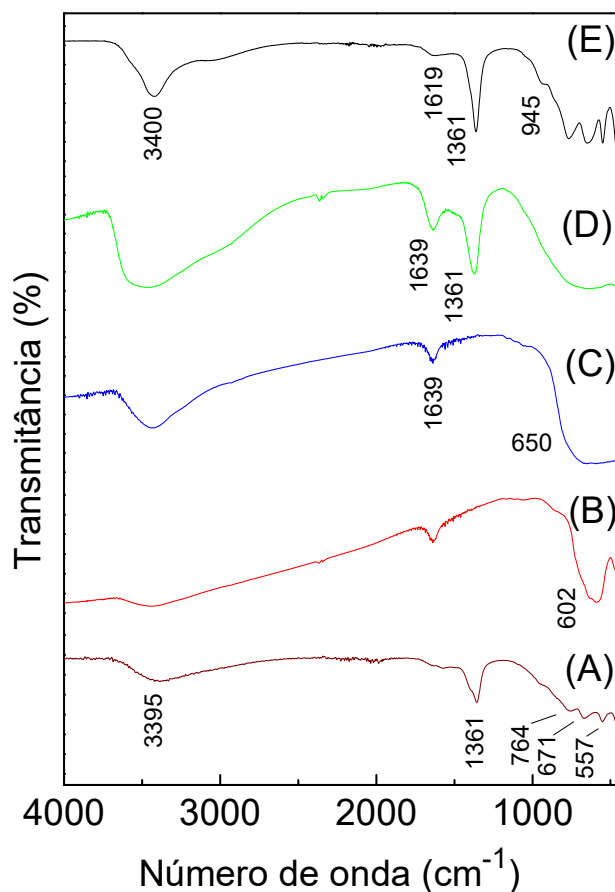


Figura 3. Espectros de IV: (A) HT-Cl, (B) óxido de ferro, (C) TiO₂, (D) HT/TiO₂/Fe-23 e (E) HT/β-CD/TiO₂-11/Fe-23.

3.1.3. Espectroscopia Raman

A Figura 4 mostra o espectro de Raman entre 100 e 2000 cm⁻¹ para os catalisadores e seus precursores. Para comparação, os espectros foram normalizados por meio de parâmetros de medida. Assim, o espectro da Figura 4(D) é cerca de 350 vezes mais intenso do que os outros, enquanto que o espectro da Figura 4(F) é de apenas 0,3.

O espectro na Figura 4(A) mostra as bandas da HT-Cl em 146, 548 e 1060 cm⁻¹ e são atribuídas às moléculas de água interlamelar, a vibração de alongamento de Al-O-Mg das camadas octaédricas e Al³⁺ ligado ao OH da água interlamelar, respectivamente. A banda Raman a 480 cm⁻¹ pode ser atribuída às vibrações Al-O-Al (Burrueco et al., 2013). Observa-se que depois da intercalação e modificação com a β-CD ocorreu mudança no espectro da Figura

4(A), ao compararmos com a Figura 4(F), que apresenta bandas em 1059 and 1814 cm^{-1} referentes à β -CD (Figura 4B). Além disso, na Figura 4(F), a banda de óxido de ferro em 670 cm^{-1} tornou-se mais acentuada, o que indica interação entre a β -CD e o óxido de ferro no composto.

Os espectros para o óxido de ferro magnético e as nanopartículas de TiO_2 no estado puro são observados na Figura 4(C) e Figura 4(D), respectivamente. Na Figura 4(C), a banda em 670 cm^{-1} é característica do óxido de ferro magnético e que pode ser associada com o modo totalmente simétrico (A_{1g}) da maghemita e da magnetita (Sellappan et al., 2011). Na Figura 4(D), as bandas Raman em 146, 395, 517 e 639 cm^{-1} podem ser atribuídas pelos modos E_g , B_{1g} , $A_{1g}+B_{1g}$ e E_g da fase anatásio do TiO_2 , respectivamente (Li et al., 2012).

As Figura 4(E) e Figura 4(F) mostram os espectros do HT/ TiO_2 /Fe-23 e HT/ β -CD/ TiO_2 -11/Fe-23 após inserção de TiO_2 e óxido de ferro. Comparando estes espectros com os da Figura 4(A) até Figura 4(D) pode-se notar que os espectros são dominados pelas bandas do TiO_2 e óxido de ferro, sendo possível observar apenas bandas Raman de intensidades fracas da hidrotalcita. Isto indica uma forte interação destes na hidrotalcita.

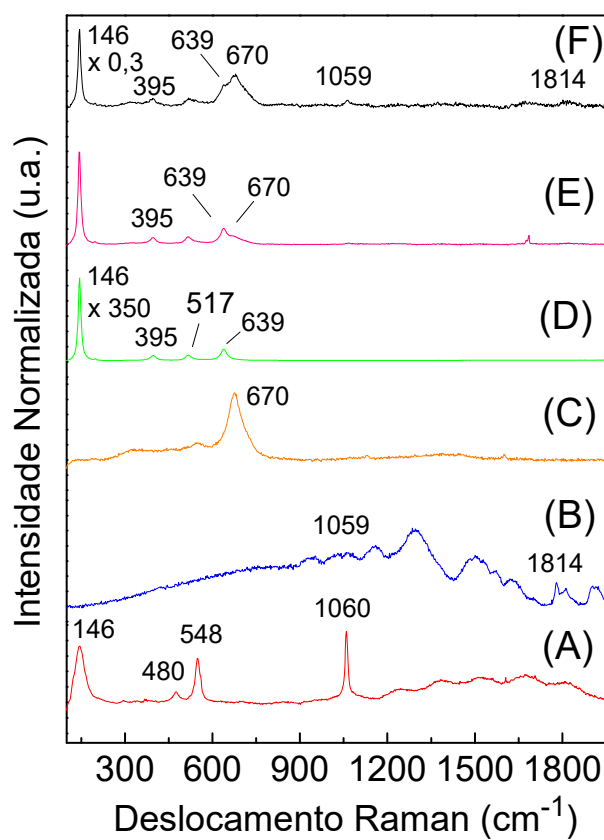


Figura 4. Espectros Raman: (A) HT-Cl, (B) β -CD, (C) óxido de ferro, (D) TiO_2 , (E) HT/ TiO_2 /Fe-23 e (F) HT/ β -CD/ TiO_2 -11/Fe-23.

3.1.4. Determinação dos valores de band-gap

O comportamento fotocatalítico de semicondutores é controlado pelas medidas de absorção de luz e a migração de pares de elétrons (e^-) e lacunas (h^+) fotogerados. Medidas de absorção por reflectância difusa na região do UV-Visível é um método eficaz para investigar as estruturas de banda de semicondutores (Lu et al., 2012). A reflectância é causada pelos espalhamentos de energia eletromagnética incidida sobre uma substância e a intensidade desta energia reemitida do catalisador pode ser obtida pela função de Kubelka-Munk, $F(R)$, Eq. 1.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (1)$$

Onde R é a reflectância difusa absoluta do feixe, ou seja, a razão entre a intensidade refletida pela amostra e a de um padrão não absorvente. Considerando a Eq. 2:

$$(F(R)h\lambda)^2 = C(h\lambda - E_g) \quad (2)$$

Onde $h\lambda$ é a energia do fóton e C a constante de proporcionalidade. A energia da lacuna (E_g), definida como “band gap”, foi obtida plotando um gráfico de $(F(R)h\lambda)^2$ versus $h\lambda$ de acordo com a literatura (Song et al., 2012).

Os espectros de reflectância difusa de absorção UV-Visível e a determinação dos valores de band-gap para os fotocatalisadores são mostrados na Figura 5(A) e 5(B), respectivamente. Não há nenhuma absorção na região do UV-Visível para HT/ β -CD. Contudo, bandas de absorção foram observadas para os materiais nano-TiO₂, óxido de ferro e HT/ β -CD/TiO₂-11/Fe-23. Observou-se deslocamentos de absorção do catalisador HT/ β -CD/TiO₂-11/Fe-23 em direção à região de maior comprimento de onda em comparação ao nano-TiO₂ e consequente diminuição do “band gap”. A diminuição da energia indica que menor energia é necessária para a atividade fotocatalítica (Song et al., 2012; Huang et al., 2013). Os valores de band-gap para HT/ β -CD, TiO₂, HT/TiO₂, HT/ β -CD/TiO₂-11, HT/ β -CD/TiO₂-11/Fe-23 e óxido de ferro são 0,0 eV, 3,20 eV, 3,12 eV, 2,49 eV, 1,10 eV e 1,97 eV, respectivamente.

O catalisador HT/ β -CD/TiO₂-11/Fe-23 apresentou absorção de luz deslocada para a região do visível, ou seja, maior comprimento de onda. Esse deslocamento ocorre devido a interação eletrônica dos orbitais moleculares entre o óxido de ferro (que possui abertura estreita de banda, 0,1 eV para magnetita e 2,2 eV para maghemita) e o TiO₂ (3,2-3,3 eV) construindo um novo orbital molecular e reduzindo a diferença de banda (Marques Neto et al., 2017). No

processo de transferência de carga, o Fe^{3+} do óxido de ferro é reduzido a Fe^{2+} pelos elétrons da banda de condução do TiO_2 , o Fe^{2+} (mais instável) pode ser oxidado a Fe^{3+} e os elétrons gerados reagem com O_2 para produzir o íon superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) (Harifi and Montazer, 2015; Jia et al., 2017). O Fe^{3+} do óxido de ferro pode ser oxidado pela banda de valência do TiO_2 para formar Fe^{4+} que reage com íons $-\text{OH}$ produzindo radicais $\cdot\text{OH}$ (Harifi and Montazer, 2014). Assim, o efeito da interação entre os componentes do catalisador aumenta o transporte de elétrons, impede a recombinação de cargas e permite a utilização de radiação visível na fotodegradação de fenol. Fenômenos similares foram observados entre grafeno e TiO_2 (Liu et al., 2013), nanotubos de carbono e TiO_2 (Sampaio et al., 2011), TiO_2 e óxido de ferro (Tang et al., 2013).

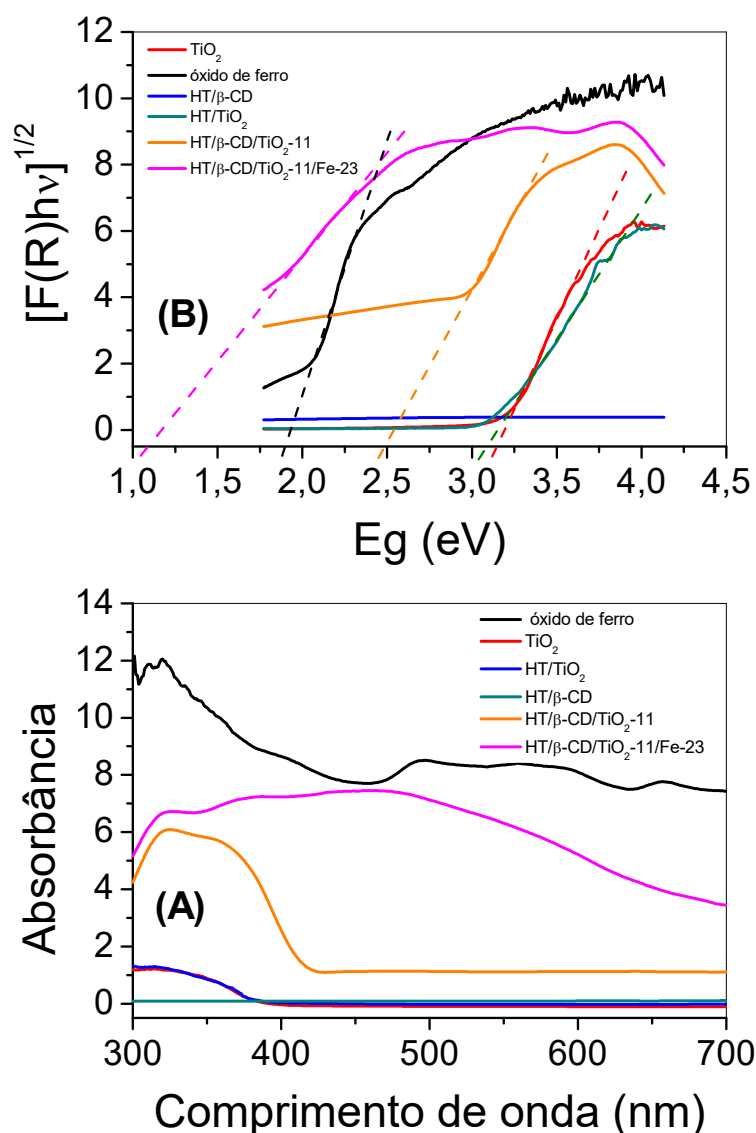


Figura 5. (A) Espectro de absorção UV-Vis dos fotocatalisadores e (B) Determinação dos valores de band-gap (E_g) para os fotocatalisadores.

3.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Energia Dispersiva e composição química

A HT-Cl sintetizada é composta por lâminas bem definidas e empilhadas, que se referem à sobreposição das camadas dos octaedros da estrutura lamelar, Figura 6(A). Contudo, para a hidrotalcita intercalada e modificada com a β -CD, Figura 6(B), as lâminas parecem ser mais irregulares em comparação com a HT não modificada (Huang et al., 2013). A deposição de óxido de ferro e a distribuição aleatória das nanopartículas de TiO_2 sobre a superfície dos catalisadores formam aglomerados de aparência esponjosa que aumentam a heterogeneidade da superfície dos catalisadores, Figura 6(C) (Huang et al., 2013; Toledo et al., 2013).

Os resultados da espectroscopia de energia dispersiva (EDS) confirmam a composição química elemental esperada da HT-Cl (Figura 6D), HT/ TiO_2 /Fe-23 (Figura 6E) e HT/ β -CD/ TiO_2 -11/Fe-23 (Figura 6F). Para partículas magnéticas, uma pastilha de KBr foi usada com a amostra para análise de EDS. No entanto, o sinal de Br se sobrepõe ao sinal de Al, o que torna difícil confirmar a razão Mg:Al usando esta técnica. Assim, a presença dos elementos Fe, Ti, O e C é confirmada no HT/ β -CD/ TiO_2 -11/Fe-23 sintetizado e estão ausentes na HT-Cl.

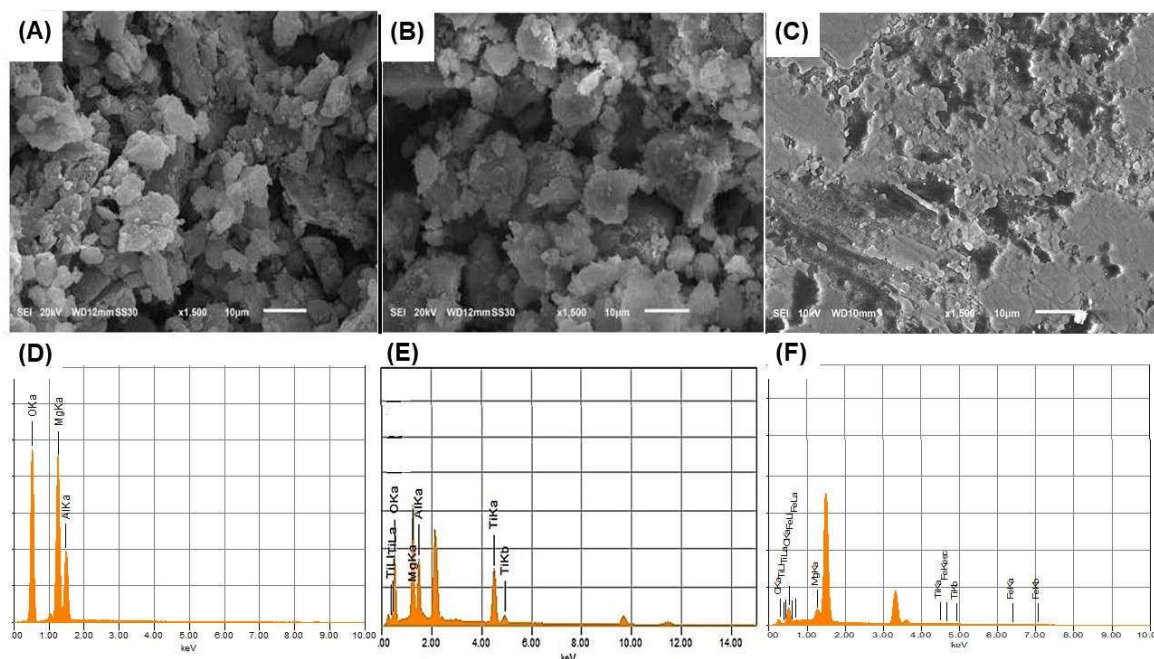


Figura 6. MEV dos catalisadores: (A) HT-Cl, (B) HT/ TiO_2 /Fe-23, (C) HT/ β -CD/ TiO_2 -11/Fe-23 e espectros EDS de (D) HT-Cl, (E) HT/ TiO_2 /Fe-23, (F) HT/ β -CD/ TiO_2 -11/Fe-23.

A Tabela 1 mostra os metais Mg, Al, Ti e Fe nos compósitos que constituem os catalisadores, determinados por ICP-MS e valores de band-gap (E_g) para os fotocatalisadores. A proporção molar obtida entre Mg:Al:Ti:Fe se aproxima da proporção das soluções precursoras de 2:1:1:0,7 e manteve-se constante.

Tabela 2. Composição química final e energia de band-gap (E_g) dos fotocatalisadores.

Fotocatalisador	(Mg:Al:Ti:Fe) ^a	(Mg ²⁺ /Al ³⁺) ^a	E_g (eV)
TiO ₂	-	-	3,20
HT	1,96:1:0:0	1,96	-
HT/ β -CD	1,98:1:0:0	1,98	-
HT/TiO ₂	1,97:1:1,02:0	1,97	3,12
HT/ β -CD/TiO ₂ -11	1,96:1:1,07:0	1,96	2,49
HT/ β -CD/TiO ₂ -11/Fe-23	1,95:1:1,06:0,7	1,95	1,10

^a Razão molar.

3.2. Atividade fotocatalítica

A Figura 7 compara a eficiência dos catalisadores e mostra os resultados obtidos na degradação de fenol variando as quantidades de Ti, Fe e β -CD adicionadas ao catalisador. Na Figura 7(A) verifica-se que o fotocatalisador que promoveu a maior degradação de fenol foi o de razão Al:Ti de 1:1 (HT/ β -CD/TiO₂-1). Isto pode ser atribuído ao aumento da quantidade de TiO₂ incorporado na HT-Cl e, conseqüentemente, mais pares e^-/h^+ são gerados pela irradiação de luz nos catalisadores, assegurando um aumento da taxa de fotodegradação. Contudo, quantidades de TiO₂ mais elevadas dispersas no catalisador pode causar instabilidade na estrutura do material e reduzir sua eficiência.

Aproximadamente 14% do fenol é degradado pela fotólise direta, na ausência do catalisador, o que indica que a irradiação tem um efeito fraco sobre a degradação do fenol e apenas 3% do fenol é adsorvido pelo catalisador, sem a irradiação de luz, Figura 7(A).

Na Figura 7(B) a maior eficiência fotocatalítica foi obtida pelo catalisador com razão Fe:Ti de 2:3 (HT/ β -CD/TiO₂/Fe-23). Para maiores quantidades de Fe a eficiência diminui. O aumento da quantidade de Fe³⁺ diminui a área de superfície do catalisador evitando a penetração da luz (Lu et al., 2014; Marques Neto et al., 2017). Entretanto, os catalisadores magnéticos possuem a vantagem de serem facilmente removidos da solução aquosa através da aplicação de

um campo magnético, reduzindo os custos e o tempo gasto na extração do material (Toledo et al., 2013).

Na Figura 7(C) a maior eficiência fotocatalítica para degradação do fenol foi obtida pelo catalisador com razão β -CD:TiO₂ de 1:1 (HT/ β -CD/TiO₂-11/Fe-23). Para maiores quantidades de β -CD a eficiência diminui. Após 180 min de reação a eficiência de degradação do fenol foi de 12, 41 e 95% para HT-Cl, HT/TiO₂/Fe-23 e HT/ β -CD/TiO₂-11/Fe-23, respectivamente.

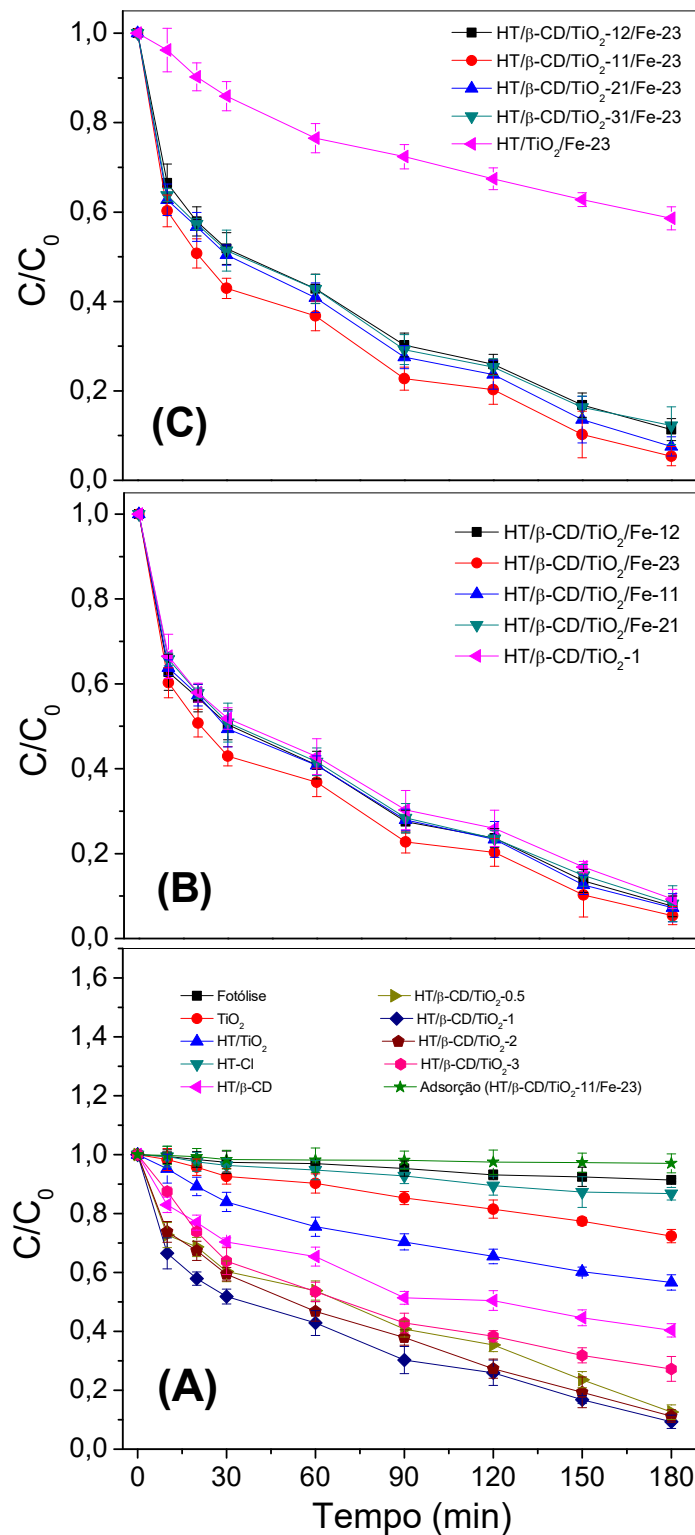


Figura 7. Atividade fotocatalítica dos catalisadores: (A) comparação da eficiência do catalisador e diferentes quantidades de TiO_2 , (B) diferentes quantidades de óxido de ferro e (C) diferentes quantidades de $\beta\text{-CD}$ na degradação de fenol. Concentração inicial de fenol 50 mg L^{-1} ; dosagem do catalisador $1,0 \text{ g L}^{-1}$; temperatura de reação $30 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH inicial de 5,2.

A Figura 8 mostra a influência do pH na fotodegradação de fenol por HT/ β -CD/TiO₂-11/Fe-23 e a determinação do ponto de carga zero (PCZ) para os catalisadores. Os valores de PCZ determinados para TiO₂ e HT foram de 6,30 e 8,8, respectivamente.

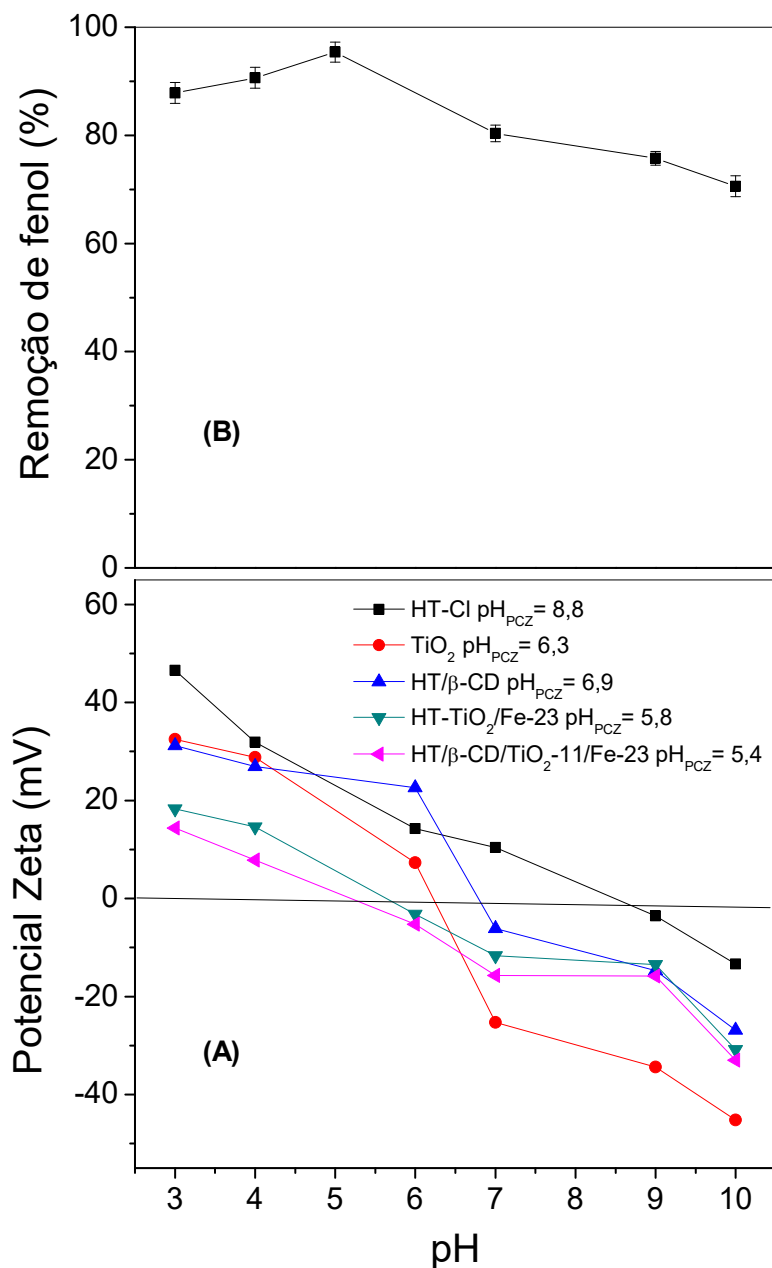


Figura 8. (A) Medidas de potencial zeta dos catalisadores, (B) Influência do pH na degradação de fenol pelo catalisador HT/ β -CD/TiO₂-11/Fe-23. Condições de reação: concentração inicial de fenol de 50 mg L⁻¹, 300 mg do fotocatalisador, temperatura de reação 30 \pm 2 C.

O PCZ do catalisador HT/ β -CD/TiO₂-11/Fe-23 apresentou um valor próximo de 5,4, Figura 8(A), portanto em valores de pH < pH_{PCZ} a superfície do catalisador é carregada positivamente e a taxa de recombinação de elétrons com lacunas h_{VB}⁺ é reduzida. Em valores de pH > pH_{PCZ}, a superfície do catalisador é carregada negativamente, evitando a adsorção de íons -OH e moléculas de água. Portanto, a quantidade de radicais •OH produzidos diminui e a taxa de recombinação dos elétrons gerados na BC com a BV do TiO₂ aumenta (Aguilar et al., 2015). O fenol (pK_a = 9,9) em pH 9-10 ioniza gradativamente em grupos fenóxido, que é repelido pelas cargas negativas na superfície do catalisador (pH > pH_{PCZ}), diminuindo a remoção do fenol (Balbino et al., 2020). A Figura 8(B) mostra que a degradação de fenol pelo catalisador foi mais elevada (~95%) em pH próximo de 5,2 (pH < pH_{PCZ}) e em pH > pH_{PCZ} houve uma diminuição na degradação de fenol. A remoção de COT também foi quantificada para medir o grau de mineralização do fenol. O catalisador HT/ β -CD/TiO₂-11/Fe-23 que apresentou maior degradação de fenol (Figura 9) também gerou uma maior redução no COT, atingindo aproximadamente 70% após 180 min.

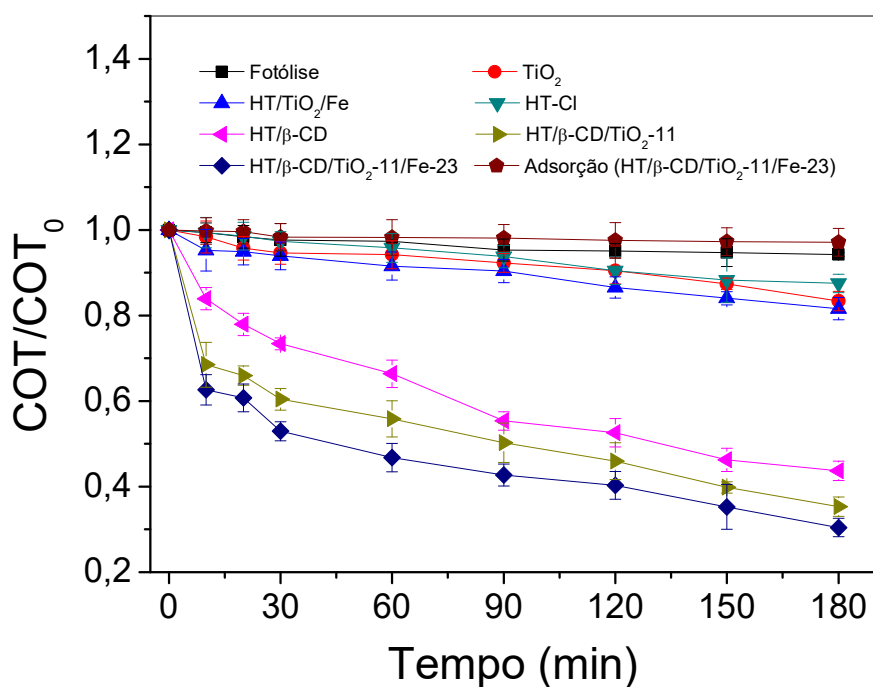


Figura 9. Variação do teor total de carbono orgânico (COT) da solução durante a fotodegradação do fenol utilizando os catalisadores. Condições de reação: concentração inicial de fenol de 50 mg L⁻¹, 300 mg do fotocatalisador, temperatura de reação de 30 ± 2 °C e pH inicial de 5,2.

O esquema da fotoativação do catalisador e degradação do fenol é mostrado na Figura 10. Quando um fóton ($h\nu$) com energia igual ou superior à energia de band-gap atinge o compósito, um elétron na banda de valência (BV) é promovido para a banda de condução (BC), levando a geração simultânea de uma lacuna na banda de valência (h^+) e um excesso de elétrons na banda de condução (e^-) de acordo com a Eq. (3) (Aysin et al., 2013; Kaur et al., 2014; Miranda et al., 2015). A β -CD e o óxido de ferro recebem elétrons da banda de condução do TiO_2 evitando a recombinação, o que aumenta a degradação do fenol. A β -CD ligada ao TiO_2 auxilia na transferência de elétrons para as moléculas de água, produzindo radicais oxidantes que promovem a degradação de fenol na cavidade da β -CD. A β -CD age como uma molécula hospedeira-hóspede e aprisiona o fenol em sua cavidade, aumentando a interação entre os radicais oxidantes e as moléculas de fenol, o que leva à degradação de mais moléculas de fenol (Zhang et al., 2011; Zhang et al., 2009; Chen et al., 2018).

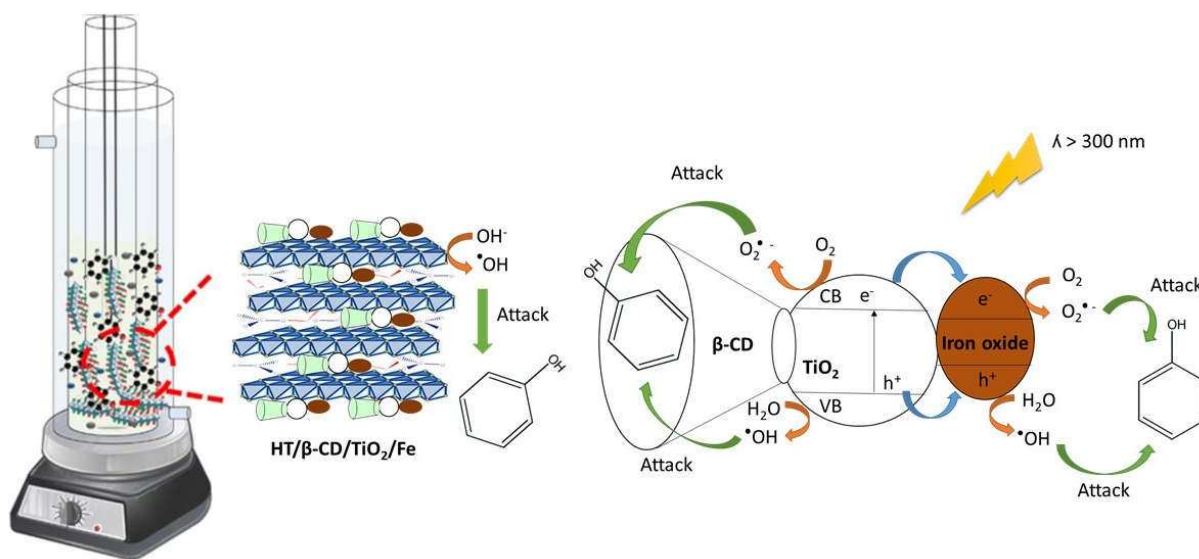
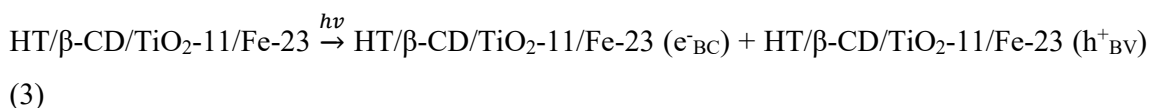
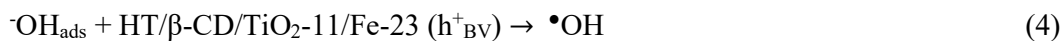
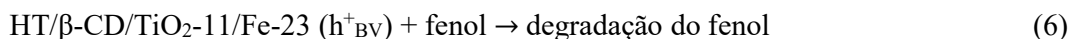


Figura 10. Proposta de mecanismo de ativação fotocatalítica e degradação do fenol.

As lacunas fotogeradas pelo $\text{HT}/\beta\text{-CD}/\text{TiO}_2\text{-11}/\text{Fe-23}$ podem reagir com os íons OH^- (Eq. (4)) e moléculas de H_2O (Eq. (5)) para geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (Suwanchawalit et al., 2012).

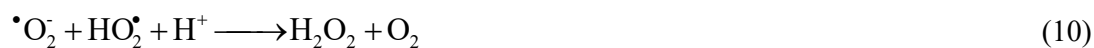
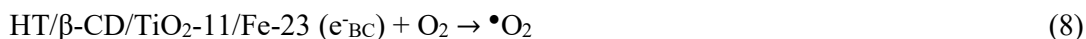


A combinação dos radicais hidroxila e as lacunas fotogeradas apresentam potencial oxidativo capaz de degradar moléculas orgânicas (Eq. (6) e (7)).



Os grupos hidroxila presentes na estrutura do HDL podem reagir com as lacunas fotogeradas na BV do TiO_2 , e assim promover a produção de $\cdot\text{OH}$ (Paredes et al., 2011; Huang et al., 2013; Miranda et al., 2015).

Ânion superóxido pode ser gerado pela redução do oxigênio molecular na banda de condução (BC) (Eq. (8)), desencadeando uma série de reações radicalares que também proporcionam a geração de radicais hidroxila (Eqs. (9) – (11)) que atuam na degradação de fenol (Lee et al., 2011; Miranda et al., 2015).



O óxido de ferro presente no catalisador pode atuar como um local temporário para a captura de elétrons (e^-_{BC}) e lacunas (h^+_{BV}) fotogerados no TiO_2 (Zhao et al., 2014; Han et al., 2015). Portanto, o Fe^{3+} do óxido de ferro pode atuar como fotogerador temporário de elétrons (Eq. 12) ou na captura de elétrons fotogerados (Eq. 13) que impedem a recombinação de carga do TiO_2 (Marques Neto et al., 2017).



Como Fe^{2+} e Fe^{4+} são mais instáveis do que Fe^{3+} há uma forte tendência para a transferência de carga da superfície de TiO_2 para o óxido de ferro, formando também os radicais hidroxila e superóxido para degradação do fenol (Eqs. 14 e 15) (Harifi and Montazer, 2015; Marques Neto et al., 2017).



Em resumo, a atividade fotocatalítica do HT/ β -CD/ TiO_2 -11/Fe-23 pode ser atribuída ao efeito sinérgico constituído em quatro fatores: (1) O compósito HT/ β -CD/ TiO_2 -11/Fe-23 é um excelente suporte para a aplicação do TiO_2 , pois evita sua dispersão, melhorando sua remoção de solução aquosa após o uso; (2) A superfície da HT é rica em grupos hidroxila, o que favorece a produção de $\cdot\text{OH}$ através de reação com as lacunas; (3) O catalisador HT/ β -CD/ TiO_2 -11/Fe-23 desloca a absorção de luz para um maior comprimento de onda, sendo necessário menor energia para a atividade fotocatalítica e (4) menor agregação das nanopartículas de TiO_2 na HT aliado a baixa taxa de recombinação de pares elétron-lacunas devido a ligação entre β -CD e TiO_2 .

A Tabela 2 apresenta a comparação de trabalhos publicados com a degradação do fenol por diferentes catalisadores suportados com TiO_2 . O HT/ β -CD/ TiO_2 -11/Fe-23 apresentou um desempenho satisfatório na degradação do fenol comparado a outros catalisadores suportados com TiO_2 .

Tabela 2. Degradação de fenol por diferentes catalisadores suportados com TiO₂.

Fotocatalisador	Concentração inicial (mg L ⁻¹)	Condição experimental	Dose (g L ⁻¹)	Degradação (%)	Referências
TiO ₂ P25 (Evonik)	100	Lâmpada vapor Hg 125 W; ausência IV	1,5	19 h de irradiação: ~40	(Peiró et al., 2001)
Fe ₃ O ₄ -TiO ₂	50	Lâmpada vapor Hg TQ-150, 47 W; 200-600 nm	0,5	3 h de irradiação: ~70	(Lendzion-Bieluń et al., 2020)
CeO ₂ -ZnTi-LDHs	50	Pen Ray Power Supply Lamp UV.	1,0	7 h de irradiação: ~90	(Seftel et al., 2014)
HTC/TiO ₂ -Ag(2)	50	Lâmpada vapor Hg 125 W; radiação > 300 nm	1,0	5 h de irradiação: ~100	(De Almeida et al., 2017)
Carbon-TiO ₂ -CeO ₂	30	Lâmpada Ultravioleta 8 W; 354 nm	1,0	4 h de irradiação: ~40	(Lara-López et al., 2017)
TiO ₂ /MgZnAl-5	50	Lâmpada vapor Hg 125 W; irradiação > 300 nm	1,0	6 h de irradiação: ~100	(De Almeida et al., 2015)
HT/β-CD/TiO ₂ -11/Fe-23	50	Lâmpada vapor Hg 125 W; radiação > 300 nm	1,0	3 h de irradiação: ~95	Este estudo

3.3. Cinética de fotodegradação do fenol

O modelo de Langmuir-Hinshelwood é amplamente utilizado para descrever a cinética de pseudo-primeira ordem da degradação dos poluentes orgânicos, que ocorrem na interface sólido-líquido. Este modelo relaciona a taxa de degradação do fenol r (mg L⁻¹ min), tempo de reação t (min) e a concentração do composto orgânico C (mg L⁻¹) como expressado na Eq. (16) (Wang et al., 2014):

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K_{ad} C}{1 + K_{ad} C} \quad (16)$$

Onde k_r é a constante de velocidade intrínseca e K_{ad} é a constante de equilíbrio da adsorção. Em baixas concentrações dos compostos orgânicos $K_{ad}C$ é negligenciável e o modelo se reduz à Eq. (17) e pode ser descrito como cinética de pseudo-primeira ordem no intervalo $[C, C_0]$.

$$-\ln \frac{C}{C_0} = K_{app} t \quad (17)$$

Onde C_0 é a concentração inicial de fenol após o equilíbrio de adsorção-dessorção no $t = 0$ min e K_{app} é a constante de velocidade aparente ($K_{app} = k_r K_{ad}$). Neste modelo a plotagem de $-\ln(C/C_0)$ versus tempo (t) produz uma inclinação que é a constante de velocidade aparente (K_{app}) (De Almeida et al., 2015).

A Figura 11 apresenta os estudos cinéticos da fotodegradação do fenol pelos fotocatalisadores que foram utilizados para determinar a constante de velocidade aparente (K_{app}) e o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$). O tempo de meia-vida (Eq. (18)), no tempo de $C = 0,5C_0$, é um dos meios mais úteis para avaliar a taxa de reação da cinética de pseudo-primeira ordem (Shaban et al., 2013).

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{K_{app}} \quad (18)$$

Os resultados de fotodegradação para o fenol na CLAE-DAD, Figura 11(A), e COT, Figura 11(B), ajustaram bem ao modelo de cinética de pseudo-primeira ordem, com coeficientes de determinação (R^2) maiores que 0,97. A constante aparente, o tempo de meia-vida e o coeficiente de determinação estão resumidos na Tabela 3.

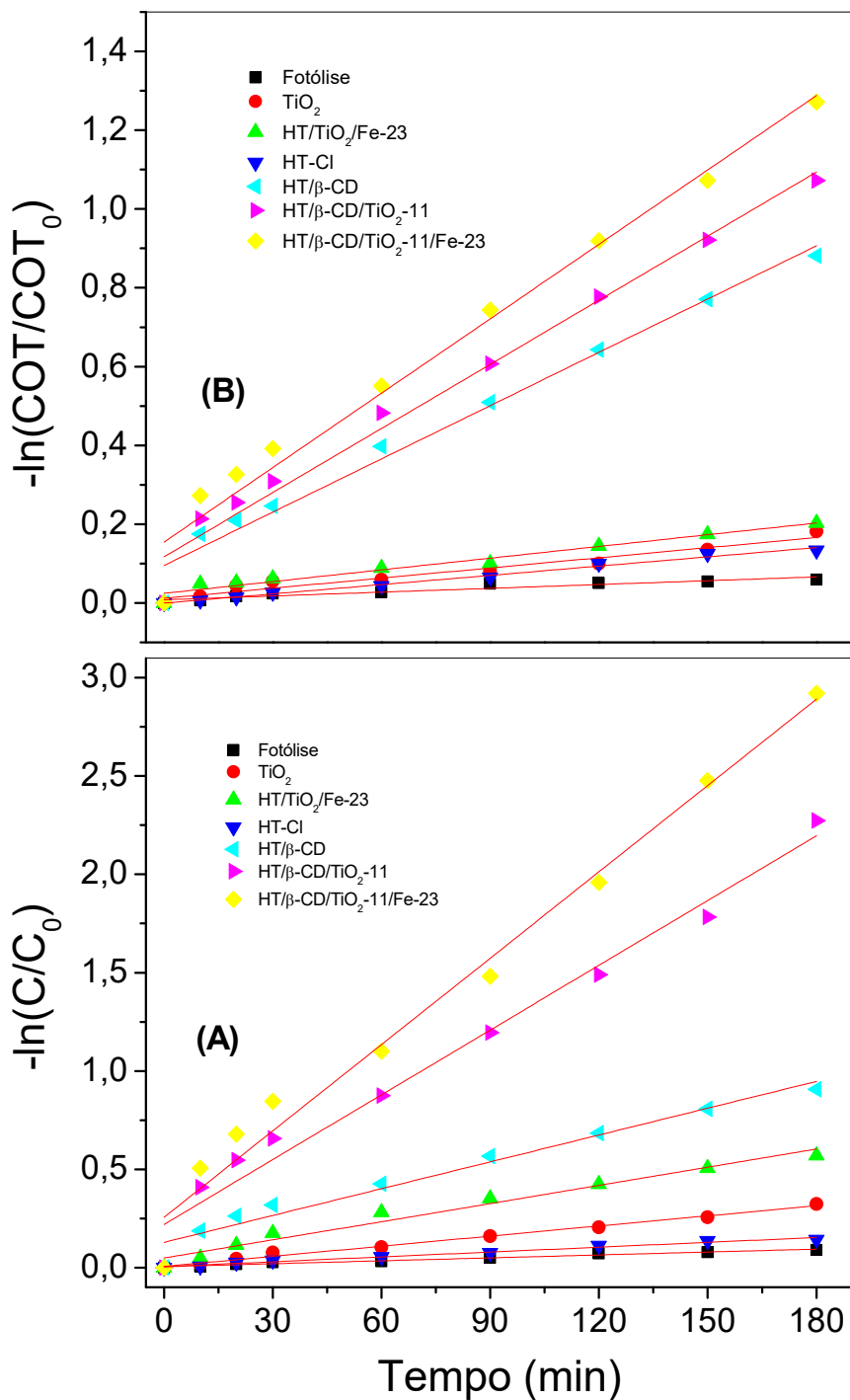


Figura 11. Cinética de degradação de pseudo-primeira ordem para o fenol com diferentes fotocatalisadores usados para estimar os coeficientes Langmuir-Hinshelwood. Fenol analisado por: (A) CLAE-DAD e (B) COT. Condições de reação: concentração inicial de fenol de 50 mg L^{-1} , 300 mg do fotocatalisador, temperatura de reação de $30 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH inicial de 5,2.

Tabela 2. Constante aparente (K_{app}), tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) e coeficiente de determinação (R^2) para o modelo de Langmuir-Hinshelwood para a fotodegradação do fenol de acordo com as análises de CLAE-DAD e COT.

	CLAE-DAD			COT		
	K_{app} (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	R^2	K_{app} (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	R^2
Fotólise	0,0005	1329,8	0,9772	0,0004	1887,5	0,9835
HT-Cl	0,0008	815,6	0,9814	0,0008	888,0	0,9880
TiO ₂	0,0017	396,2	0,9923	0,0009	751,0	0,9976
HT/TiO ₂ /Fe-23	0,0034	206,9	0,9704	0,0011	615,0	0,9732
HT/ β -CD	0,0053	131,7	0,9716	0,0050	137,6	0,9790
HT/ β -CD/TiO ₂ -11	0,0122	56,8	0,9746	0,0062	111,8	0,9782
HT/ β -CD/TiO ₂ -11/Fe-23	0,0161	43,2	0,9800	0,0072	96,8	0,9725

Os tempos de meia-vida de 206,9 min para o fenol (CLAE-DAD) e 615,0 min (COT) foram encontrados para o fotocatalisador HT/TiO₂/Fe-23. Entretanto, com o preparo dos compósitos contendo β -CD na hidrotalcita ocorre um aumento na degradação. O HT/ β -CD/TiO₂-11 reduziu os tempos de meia-vida para 56,8 min para o fenol (CLAE-DAD) e 111,8 min (COT), o que corresponde a $K_{app} = 0,0122 \text{ min}^{-1}$ para o fenol (CLAE-DAD) e $K_{app} = 0,0062 \text{ min}^{-1}$ (COT), respectivamente. A incorporação de Fe aumentou a taxa de reação, com meia-vida para HT/ β -CD/TiO₂-11/Fe-23 de 43,2 min para o fenol (CLAE-DAD) e 96,8 min (COT), o que corresponde a $K_{app} = 0,0161 \text{ min}^{-1}$ para o fenol (CLAE-DAD) e $K_{app} = 0,0072 \text{ min}^{-1}$ (COT), respectivamente.

Prince et al. (2015) obtiveram uma degradação de fenol próximo a 80% de remoção da solução inicial de 40 mg L⁻¹ utilizando o HDL de 3ZnAl-c, em 6 h com $K_{app} = 0,0044 \text{ min}^{-1}$ e $t_{1/2} = 156,0 \text{ min}$ (CLAE-DAD). Também utilizaram HDL calcinado de Zn(Ga)Al-5c e obtiveram 60% de remoção do fenol em 6 h, partindo de uma solução de 80 mg L⁻¹ com $K_{app} = 0,0039 \text{ min}^{-1}$ e $t_{1/2} = 174,0 \text{ min}$. Valente et al. (2009) com HDL de Mg-Zn-Al apresentaram uma degradação de fenol próxima a 70% (concentração inicial de 40 mg L⁻¹), em 6 h com $K_{app} = 0,199 \text{ min}^{-1}$ e $t_{1/2} = 208,2 \text{ min}$ (CLAE-DAD). De Almeida et al. (2015) avaliaram a degradação de fenol (concentração inicial de 50 mg L⁻¹) por TiO₂/MgZnAl após 6 h, com $K_{app} = 0,0114 \text{ min}^{-1}$ e $t_{1/2} = 60,8 \text{ min}$ (CLAE-DAD). Portanto, o fotocatalisador HT/ β -CD/TiO₂-11/Fe-23 mostrou uma performance cinética satisfatória, com potencial para degradação de fenol em solução aquosa.

3.4. Reuso

Para avaliar a estabilidade do catalisador HT/ β -CD/TiO₂-11/Fe-23, o processo de fotocatalise foi executado 5 vezes com o mesmo catalisador na fotodegradação do fenol (Figura 12). Houve redução na percentagem de degradação do fenol pelo HT/ β -CD/TiO₂-11/Fe-23 após a sua reutilização devido à adsorção dos produtos de degradação do fenol. A atividade fotocatalítica obtida foi 96, 90, 83, 75 e 63% do primeiro ao quinto ciclo, respectivamente, mostrando um bom potencial para aplicações práticas.

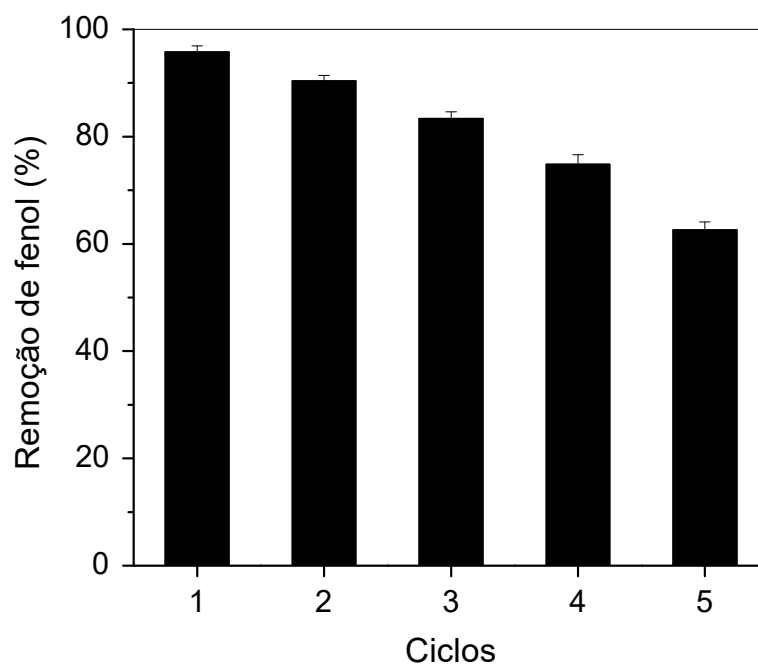


Figura 12. Ciclos de reutilização do catalisador HT/ β -CD/TiO₂-11/Fe-23 na fotodegradação do fenol sob irradiação. Concentração inicial do fenol 50 mg L⁻¹; dosagem do catalisador 1,0 g L⁻¹; temperatura de reação 30 ± 2 °C e pH inicial 5,2.

As análises de difração de raios-X e espectroscopia de infravermelho foram utilizadas para verificar a estabilidade do fotocatalisador HT/ β -CD/TiO₂-11/Fe-23 (Figuras 13 e 14). De acordo com as análises de DRX apresentadas na Figura 13(B), nota-se o aparecimento dos picos referentes ao HDL em 2 θ igual a (003) semelhante ao material antes da fotocatalise (Figura 13A), o que indica que a β -CD permaneceu na HT. Além disto, também ocorre a presença dos

picos referentes ao óxido de ferro e ao dióxido de titânio, ou seja, a estrutura do catalisador se manteve após reutilização.

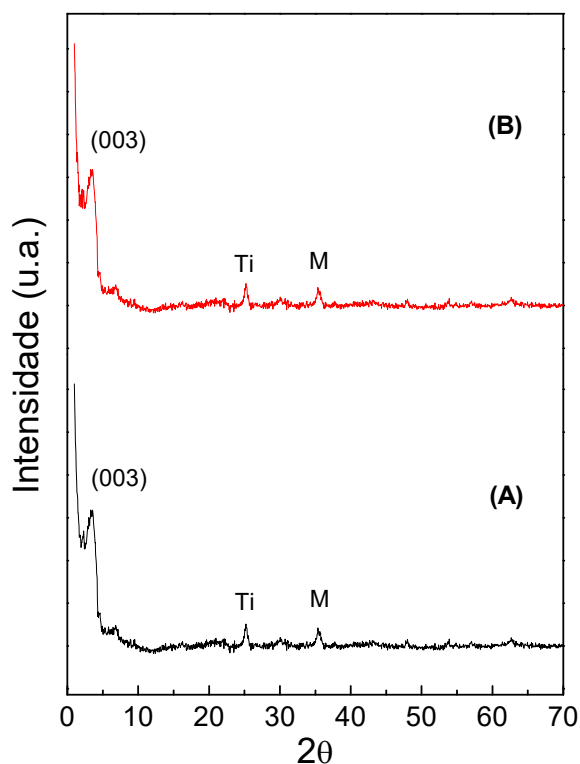


Figura 13. Espectro de difração de raios-X do fotocatalisador HT/ β -CD/TiO₂-11/Fe-23: (A) antes e (B) após cinco ciclos de reutilização. M = magnetita + maghemita. Condições reacionais: concentração inicial de fenol 50 mg L⁻¹, dose de 300 mg fotocatalisador, temperatura de reação 30 ± 2 °C e pH inicial 5,2.

De acordo com os espectros de IV do fotocatalisador reutilizado, Figura 14(B), pode-se observar a presença da banda em 1619 cm⁻¹ que indica a ligação β -CD/TiO₂. A banda em 1360 cm⁻¹ foi atribuída à C-O da β -CD intercalados no HDL (Toledo et al., 2013). A banda em torno de 3400 cm⁻¹ (Figura 14A) característica da ligação O-H da β -CD e HT deslocou para 3425 cm⁻¹. A banda em 945 cm⁻¹ (Figura 14A) característica de ligações C-H de anel de seis membros da β -CD deslocou para 936 cm⁻¹. Essas pequenas mudanças no espectro infravermelho após a fotodegradação indicam as interações β -CD/TiO₂ e β -CD/óxido de ferro. A estrutura do compósito não foi degradada, pois não ocorreu diminuição de intensidade ou desaparecimento de bandas no espectro.

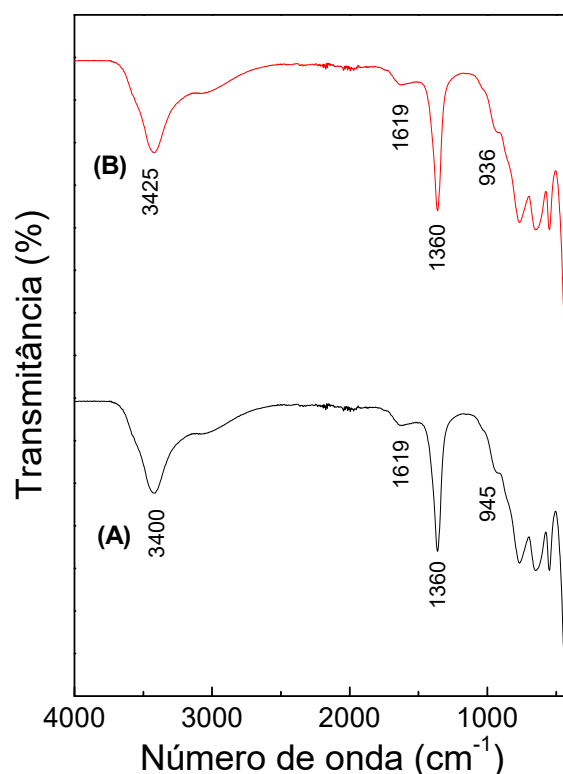


Figura 14. Espectro de infravermelho do fotocatalisador HT/ β -CD/TiO₂-11/Fe-23: (A) antes e (B) após cinco ciclos de reutilização. Condições reacionais: concentração inicial de fenol 50 mg L⁻¹, dose de 300 mg fotocatalisador, temperatura de reação 30 ± 2 °C e pH inicial 5,2.

3.5. Aplicação em amostras reais

Depois de avaliar as condições ótimas de degradação do fenol, o HT/ β -CD/TiO₂-11/Fe-23 foi aplicado em amostras de efluente de indústria de celulose e papel e de água de rio (Figura 15). A Tabela 4 contém os parâmetros físico-químicos obtidos para o efluente da indústria de papel e celulose e água de rio. HT/ β -CD/TiO₂-11/Fe-23 degradou 79% dos compostos fenólicos naturalmente contidos (2,4 mg L⁻¹) no efluente. No efluente fortificado com a mistura de compostos fenólicos de 12,0 e 48,0 mg L⁻¹ houve degradação de 80 e 83%, respectivamente. HT/ β -CD/TiO₂-11/Fe-23 quando aplicado à água de rio fortificada com a mistura de fenol, p-nitrofenol e p-cresol foi obtida nas concentrações 2,4, 12,0 e 48,0 mg L⁻¹ uma degradação de 80, 82 e 85%, respectivamente. Portanto, o HT/ β -CD/TiO₂-11/Fe-23 apresentou valores próximos de degradação de compostos fenólicos para águas de rio e efluentes industriais.

Na Figura 15, verifica-se que o HT/ β -CD/TiO₂-11/Fe-23 quando aplicado em água de rio fortificada com compostos fenólicos obteve uma degradação de 89, 71 e 65% para a

concentração de 2,4 mg L⁻¹, uma degradação de 91, 72 e 68% para 12,0 mg L⁻¹ e uma degradação de 93, 74 e 72% para 48,0 mg L⁻¹ de fenol, p-cresol e p-nitrofenol, respectivamente. A degradação média obtida com as três concentrações (2,4, 12,0 e 48,0 mg L⁻¹) foi 91% de fenol, 72% de p-cresol e 68% de p-nitrofenol. As porcentagens de degradação do p-cresol e do p-nitrofenol são menores que as do fenol, pois possuem grupos captadores de elétrons, o que reduz a capacidade fotocatalítica (Lu et al., 2018). Portanto, HT/β-CD/TiO₂-11/Fe-23 mostrou-se adequado e promissor para a degradação de compostos fenólicos mesmo em amostras de composições bastante distintas como água de rio e efluente de indústria de papel e celulose.

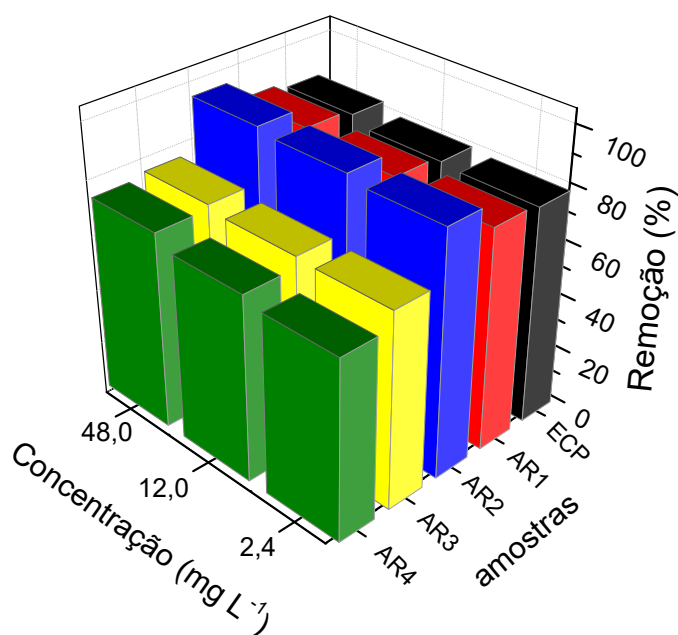


Figura 15. Degradação de compostos fenólicos em efluente de celulose e papel (ECP) e água de rio fortificada com: mistura de compostos fenólicos (AR1), solução individual de fenol (AR2), p-cresol (AR3) e p-nitrofenol (AR4) por HT/β-CD/TiO₂-11/Fe-23. Condições: dosagem do catalisador 1,0 g L⁻¹; temperatura de reação 30 ± 2 °C; tempo 180 min.

Tabela 4. Caracterização físico-química do efluente de indústria de papel e celulose (etapa de pré-deslignificação) e da água de rio.

Parâmetros	ECP ^{ac}	AR ^{bc}
pH	9,4 ± 0,0	7,7 ± 0,0
Fenóis totais	2,53 mg L ⁻¹ ± 0,04	< 0,004 ^d mg L ⁻¹
Fenol	0,54 mg L ⁻¹ ± 0,01	< 0,003 ^d mg L ⁻¹
p-nitrofenol	1,16 mg L ⁻¹ ± 0,03	< 0,004 ^d mg L ⁻¹
p-cresol	0,70 mg L ⁻¹ ± 0,02	< 0,003 ^d mg L ⁻¹
COT ^e	5155 mg L ⁻¹ ± 1,2	13,0 mg L ⁻¹ ± 0,5
Oxigênio Dissolvido	0,0 mg L ⁻¹ ± 0,0	6,1 mg L ⁻¹ ± 0,0
Condutividade Elétrica	16,88 mS cm ⁻¹ ± 0,0	0,11 mS cm ⁻¹ ± 0,0
Sólidos totais dissolvidos	25500 mg L ⁻¹ ± 0,0	106,0 mg L ⁻¹ ± 0,0
Salinidade	10092,2 mg L ⁻¹ ± 0,0	0,0 mg L ⁻¹ ± 0,0

^a Efluente de Celulose e Papel

^b Água de Rio

^c Média de 3 repetições ± desvio padrão

^d Limite de detecção

^e Carbono Orgânico Total

4. Conclusão

O novo fotocatalisador magnético HT/ β -CD/TiO₂-11/Fe-23 foi preparado com sucesso. O catalisador foi utilizado na fotodegradação de fenol em solução aquosa sob radiação UV-Vis ($\lambda > 300$ nm) e apresentou uma alta atividade fotocatalítica. O compósito fotocatalisador HT/ β -CD/TiO₂-11/Fe-23 de relação molar β -CD:TiO₂ de 1:1 e Fe:Ti de 2:3 obteve uma degradação de aproximadamente 95% de fenol e 70% na redução do COT de uma solução inicial de fenol igual 50 mg L⁻¹ após 180 min.

O HT/ β -CD/TiO₂-11/Fe-23 apresentou boa estabilidade após 5 ciclos de reuso, mostrando um potencial promissor para aplicações práticas. A degradação do fenol com o novo fotocatalisador foi superior ao obtido pelo TiO₂ puro. Isto se deve ao seu menor valor de band-gap (1,10 eV vs 3,20 eV) e a diminuição nas taxas de recombinação de pares elétrons-lacunas devido a presença do óxido de ferro e da β -CD. Desta forma, o fotocatalisador HT/ β -CD/TiO₂-11/Fe-23 apresentou absorção de luz para maiores comprimentos de onda, sendo necessária menor energia para a atividade fotocatalítica, o que ocasionou um aumento na eficiência para a remoção do fenol, além de possibilitar o uso de luz visível para fotodegradação.

O fotocatalisador apresentou um efeito de sinergismo ocasionado pela hidrotalcita, presença do óxido de ferro e β -CD associada à fotoatividade do TiO₂, o que resulta na formação de um compósito com alta capacidade fotocatalítica. A β -CD e o óxido de ferro recebem

elétrons da banda de condução do TiO₂ evitando a recombinação, o que aumenta a degradação do fenol. HT/β-CD/TiO₂-11/Fe-23 quando aplicado em efluente de indústria de papel e celulose (2,4 mg L⁻¹) degradou 79% dos compostos fenólicos e na água de rio fortificada com a mistura de 2,4 mg L⁻¹ degradou 80% dos compostos fenólicos. Estes resultados indicam que o HT/β-CD/TiO₂-11/Fe-23 é eficiente na degradação de compostos fenólicos mesmo quando presentes em amostras de composições muito diferentes como água de rio e efluente de indústria de celulose e papel.

Referências Bibliográficas

- Aguilar, C.A.H., Pandiyan, T., Arenas-alatorre, J.A., Singh, N., 2015. Oxidation of phenols by TiO₂-Fe₃O₄-M (M = Ag or Au) hybrid composites under visible light. *Sep. Purif. Technol.* 149, 265–278. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.05.019>
- Awad, A.M., Shaikh, S.M.R., Jalab, R., Gulied, M.H., Nasser, M.S., Benamor, A., Adham, S., 2019. Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays : A comprehensive review. *Sep. Purif. Technol.* 228, 115719. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115719>
- Aysin, B., Ozturk, A., Park, J., 2013. Silver-loaded TiO₂ powders prepared through mechanical ball milling. *Ceram. Int.* 39, 7119–7126. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.02.054>
- Balbino, T.A.C., Bellato, C.R., Da Silva, A.D., Marques Neto, J. de O., Ferreira, S.O., 2020. Preparation and evaluation of iron oxide/hydrotalcite intercalated with dodecylsulfate/β-cyclodextrin magnetic organocomposite for phenolic compounds removal. *Appl. Clay Sci.* 193, 105659. doi:10.1016/j.clay.2020.105659.
- Barbosa, C.A.S., Dias, P.M., Ferreira, A.M. da C., Constantino, V.R.L., 2005. Mg-Al hydrotalcite-like compounds containing iron-phthalocyanine complex: Effect of aluminum substitution on the complex adsorption features and catalytic activity. *Appl. Clay Sci.* 28, 147–158. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2004.02.002>
- Bouraada, M., Lafjah, M., Ouali, M.S., de Menorval, L.C., 2008. Basic dye removal from aqueous solutions by dodecylsulfate- and dodecyl benzene sulfonate-intercalated hydrotalcite. *J. Hazard. Mater.* 153, 911–8.
- Bruna, F., Celis, R., Real, M., Cornejo, J., 2012. Organo / LDH nanocomposite as an adsorbent of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and soil – water systems. *J. Hazard. Mater.* 225–226, 74–80. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.064>
- Burrueco, M.I., Mora, M., Jiménez-Sanchidrián, C., Ruiz, J.R., 2013. Raman microspectroscopy of hydrotalcite-like compounds modified with sulphate and sulphonate

- organic anions. *J. Mol. Struct.* 1034, 38–42.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.09.006>
- Chala, S., Wetchakun, K., Phanichphant, S., Inceesungvorn, B., 2014. Enhanced visible-light-response photocatalytic degradation of methylene blue on Fe-loaded BiVO₄ photocatalyst. *J. Alloys Compd.* 597, 129–135. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.130>
- Chen, D. Liu, Z. Wu, G. Cravotto, Z. Wu, B. Ye, 2018. Microwave-assisted rapid synthesis of Ag-β-cyclodextrin/TiO₂/AC with exposed { 001 } facets for highly efficient naphthalene degradation under visible light. *Catal. Commun.* 104, 96–100.
[doi:10.1016/j.catcom.2017.10.026](https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.10.026).
- De Almeida, M.F., Bellato, C.R., Miranda, L.D.L., Milagres, J.L., 2017. Preparation of calcined hydrotalcite/TiO₂-Ag composite and enhanced photocatalytic properties. *Ceram. Int.* 43, 1843–1852. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.143>
- De Almeida, M.F., Bellato, C.R., Mounteer, A.H., Ferreira, S.O., Milagres, J.L., Miranda, L.D.L., 2015. Enhanced photocatalytic activity of TiO₂-impregnated with MgZnAl mixed oxides obtained from layered double hydroxides for phenol degradation. *Appl. Surf. Sci.* 357, 1765–1775. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.009>
- Golob, V., Vinder, A., Simonič, M., 2005. Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents. *Dye. Pigment.* 67, 93–97.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.11.003>
- Greenberg, L.S. Clesceri, A.D. Eaton, 1992. *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, Washington DC.
- Han, J., Xie, K., Du, Z., Zou, W., Zhang, C., 2015. B-Cyclodextrin functionalized polystyrene porous monoliths for separating phenol from wastewater. *Carbohydr. Polym.* 120, 85–91.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.12.011>
- Harifi, T., Montazer, M., 2015. A robust super-paramagnetic TiO₂:Fe₃O₄:Ag nanocomposite with enhanced photo and bio activities on polyester fabric via one step sonosynthesis. *Ultrason. Sonochem.* 27, 543–551. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.04.008>
- Harifi, T., Montazer, M., 2014. Fe³⁺:Ag/TiO₂ nanocomposite: Synthesis, characterization and photocatalytic activity under UV and visible light irradiation. *Appl. Catal. A Gen.* 473, 104–115. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.01.005>
- Haritash, A.K., Kaushik, C.P., 2009. Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review. *J. Hazard. Mater.* 169, 1–15.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.137>
- He, Z., Hong, T., Chen, J., Song, S., 2012. A magnetic TiO₂ photocatalyst doped with iodine

- for organic pollutant degradation. *Sep. Purif. Technol.* 96, 50–57.
- Huang, Z., Wu, P., Lu, Y., Wang, X., Zhu, N., Dang, Z., 2013. Enhancement of photocatalytic degradation of dimethyl phthalate with nano-TiO₂ immobilized onto hydrophobic layered double hydroxides: A mechanism study. *J. Hazard. Mater.* 246–247, 70–78. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.12.016>
- Jácome-acatitla, G., Tzompantzi, F., López-gonzález, R., García-mendoza, C., 2014. Photodegradation of sodium naproxen and oxytetracycline hydrochloride in aqueous medium using as photocatalysts Mg-Al calcined hydrotalcites. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 277, 82–89. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.12.014>
- Jia, X., Dai, R., Lian, D., Han, S., Wu, X., Song, H., 2017. Facile synthesis and enhanced magnetic, photocatalytic properties of one-dimensional Ag@Fe₃O₄-TiO₂. *Appl. Surf. Sci.* 392, 268–276. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.014>
- Jiang, Y., Liu, B., Xu, J., Pan, K., Hou, H., Hu, J., Yang, J., 2018. Cross-linked chitosan/ β -cyclodextrin composite for selective removal of methyl orange: Adsorption performance and mechanism. *Carbohydr. Polym.* 182, 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.097>
- Kaur, J., Singh, R., Pal, B., 2014. Influence of coinage and platinum group metal co-catalysis for the photocatalytic reduction of m-dinitrobenzene by P25 and rutile TiO₂. *J. Mol. Catal. A Chem.* 397, 99–105. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.11.007>
- Lara-López, G. García-Rosales, J. Jiménez-Becerril, 2017. Synthesis and characterization of carbon-TiO₂-CeO₂ composites and their applications in phenol degradation. *J. Rare Earths.* 35, 551–558. doi:10.1016/S1002-0721(17)60947-5.
- Lee, S.W., Obregón-Alfaro, S., Rodríguez-González, V., 2011. Photocatalytic coatings of silver-TiO₂ nanocomposites on foamed waste-glass prepared by sonochemical process. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 221, 71–76. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2011.04.026>
- Lendzion-Bieluń, A. Wojciechowska, J. Grzechulska-Damszel, U. Narkiewicz, Z. Śniadecki, B. Idzikowski, 2020. Effective processes of phenol degradation on Fe₃O₄-TiO₂ nanostructured magnetic photocatalyst. *J. Phys. Chem. Solids.* 136, 22–27. doi:10.1016/j.jpcs.2019.109178.
- Li, Y.S., Church, J.S., Woodhead, A.L., 2012. Infrared and Raman spectroscopic studies on iron oxide magnetic nano-particles and their surface modifications. *J. Magn. Magn. Mater.* 324, 1543–1550. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.11.065>
- Liao, X., Wu, Z., Li, Y., Luo, J., Su, C., 2018. Enhanced degradation of polycyclic aromatic

- hydrocarbons by indigenous microbes combined with chemical oxidation. *Chemosphere* 213, 551–558. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.092>
- Liu, S., Sun, H., Liu, S., Wang, S., 2013. Graphene facilitated visible light photodegradation of methylene blue over titanium dioxide photocatalysts. *Chem. Eng. J.* 214, 298–303.
- Liu, W., Jiang, X., Chen, X., 2014. A novel method of synthesizing cyclodextrin grafted multiwall carbon nanotubes/iron oxides and its adsorption of organic pollutant. *Appl. Surf. Sci.* 320, 764–771. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.09.165>
- Lu, R., Xu, X., Chang, J., Zhu, Y., Xu, S., Zhang, F., 2012. Improvement of photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles on selectively reconstructed layered double hydroxide. *Appl. Catal. B Environ.* 111–112, 389–396. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.10.022>
- Lu, Z., Chen, F., He, M., Song, M., Ma, Z., Shi, W., Yan, Y., Lan, J., Li, F., Xiao, P., 2014. Microwave synthesis of a novel magnetic imprinted TiO₂ photocatalyst with excellent transparency for selective photodegradation of enrofloxacin hydrochloride residues solution. *Chem. Eng. J.* 249, 15–26. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.077>
- Lu, Y. Xu, Q. Wu, H. Yu, Y. Zhao, J. Qu, M. Huo, X. Yuan, 2018. Synthesis of Cu₂O nanocrystals/TiO₂ photonic crystal composite for efficient p-nitrophenol removal. *Colloids Surfaces A.* 539, 291–300. doi:10.1016/j.colsurfa.2017.12.041.
- Luo, Y., Lu, Z., Jiang, Y., Wang, D., Yang, L., Huo, P., Da, Z., Bai, X., Xie, X., Yang, P., 2014. Selective photodegradation of 1-methylimidazole-2-thiol by the magnetic and dual conductive imprinted photocatalysts based on TiO₂/Fe₃O₄/MWCNTs. *Chem. Eng. J.* 240, 244–252. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.088>
- Lv, L., Wang, Y., Wei, M., Cheng, J., 2008. Bromide ion removal from contaminated water by calcined and uncalcined MgAl-CO₃ layered double hydroxides. *J. Hazard. Mater.* 152, 1130–7. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.117>
- Marques Neto, J., Bellato, C., de Souza, C., da Silva, R., Rocha, P., 2017. Synthesis, Characterization and Enhanced Photocatalytic Activity of Iron Oxide/Carbon Nanotube/Ag-doped TiO₂ Nanocomposites. *J. Braz. Chem. Soc.* 28, 2301–2312. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20170081>
- Miranda, L.D.L., Bellato, C.R., Fontes, M.P.F., Almeida, M.F. De, Milagres, J.L., Minim, L.A., 2014. Preparation and evaluation of hydrotalcite-iron oxide magnetic organocomposite intercalated with surfactants for cationic methylene blue dye removal. *Chem. Eng. J.* 254, 88–97. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.094>
- Miranda, L.D.L., Bellato, C.R., Milagres, J.L., Moura, L.G., Mounteer, A.H., Almeida, M.F. De, 2015. Hydrotalcite-TiO₂ magnetic iron oxide intercalated with the anionic surfactant

- dodecylsulfate in the photocatalytic degradation of methylene blue dye. *J. Environ. Manage.* 156, 225–235. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.03.051>
- Naeem, K., Ouyang, F., 2010. Preparation of Fe³⁺-doped TiO₂ nanoparticles and its photocatalytic activity under UV light. *Phys. B Condens. Matter* 405, 221–226. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.08.060>
- Paredes, S.P., Valenzuela, M.A., Fetter, G., Flores, S.O., 2011. TiO₂/MgAl layered double hydroxides mechanical mixtures as efficient photocatalysts in phenol degradation. *J. Phys. Chem. Solids* 72, 914–919. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2011.03.017>
- Peiró, A.M., Ayllón, J.A., Peral, J., Doménech, X., 2001. TiO₂-photocatalyzed degradation of phenol and ortho- substituted phenolic compounds. *Appl. Catal. B Environ.* 30, 359–373.
- Prince, J., Tzompantzi, F., Mendoza-damián, G., Hernández-beltrán, F., Valente, J.S., 2015. Photocatalytic degradation of phenol by semiconducting mixed oxides derived from Zn (Ga) Al layered double hydroxides. *Appl. Catal. B Environ.* 163, 352–360. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.08.019>
- Quiñones, D.H., Rey, A., Álvarez, P.M., Beltrán, F.J., Plucinski, P.K., 2014. Enhanced activity and reusability of TiO₂ loaded magnetic activated carbon for solar photocatalytic ozonation. *Appl. Catal. B Environ.* 144, 96–106. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.07.005>
- Rajamannan, B., S. Mugundan, G. Viruthagiri, Shanmugam, N., Praveen, P., 2013. Properties of sol-gel derived silver doped titania nanoparticles. *Int. J. Curr. Res.* 5, 2863–2867.
- Rashad, M.M., Elsayed, E.M., Al-kotb, M.S., Shalan, A.E., 2013. The structural , optical , magnetic and photocatalytic properties of transition metal ions doped TiO₂ nanoparticles. *J. Alloys Compd.* 581, 71–78.
- Rudic, O., Ranogajec, J., Vulic, T., Vucetic, S., Cjepa, D., Lazar, D., 2014. Photo-induced properties of TiO₂/ZnAl layered double hydroxide coating onto porous mineral substrates. *Ceram. Int.* 40, 9445–9455. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.017>
- Sahu, R.K., Mohanta, B.S., Das, N.N., 2013. Synthesis , characterization and photocatalytic activity of mixed oxides derived from ZnAlTi ternary layered double hydroxides. *J. Phys. Chem. Solids* 74, 1263–1270. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2013.04.002>
- Sampaio, M.J., Silva, C.G., Marques, R.R.N., Silva, A.M.T., Faria, J.L., 2011. Carbon nanotube – TiO₂ thin films for photocatalytic applications. *Catal. Today J.* 161, 91–96.
- Seftel, E.M., Puscasu, M.C., Mertens, M., Cool, P., Carja, G., 2014. Assemblies of nanoparticles of CeO₂-ZnTi-LDHs and their derived mixed oxides as novel photocatalytic systems for phenol degradation. *Appl. Catal. B Environ.* 150–151, 157–166.

- <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.12.019>
- Sellappan, R., Galeckas, A., Venkatachalapathy, V., 2011. On the mechanism of enhanced photocatalytic activity of composite TiO₂/ carbon nanofilms. *Appl. Catal. B Environ.* 106, 337–342.
- Shaban, Y.A., El Sayed, M.A., El Maradny, A.A., Al Farawati, R.K., Al Zobidi, M.I., 2013. Photocatalytic degradation of phenol in natural seawater using visible light active carbon modified (CM)-n-TiO₂ nanoparticles under UV light and natural sunlight illuminations. *Chemosphere* 91, 307–13.
- Song, J., Leng, M., Fu, X., Liu, J., 2012. Synthesis and characterization of nanosized zinc aluminate spinel from a novel Zn–Al layered double hydroxide precursor. *J. Alloys Compd.* 543, 142–146.
- Suwanchawalit, C., Wongnawa, S., Sriprang, P., Meanha, P., 2012. Enhancement of the photocatalytic performance of Ag-modified TiO₂ photocatalyst under visible light. *Ceram. Int.* 38, 5201–5207.
- Tang, Y., Zhang, G., Liu, C., Luo, S., Xu, X., Chen, L., Wang, B., 2013. Magnetic TiO₂-graphene composite as a high-performance and recyclable platform for efficient photocatalytic removal of herbicides from water. *J. Hazard. Mater.* 252–253, 115–22.
- Toledo, T.V., Bellato, C.R., Pessoa, K.D., Fontes, M.P.F., 2013. Remoção de Cromo (VI) de soluções aquosas utilizando o composto magnético calcinado Hidrotalcita- Óxido De Ferro: Estudo cinético e de Equilíbrio Termodinâmico. *Quim. Nova* 36, 419–425. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000300012>
- Toledo, T. V., Bellato, C.R., Do Rosário, R.H., Marques Neto, J. de O., 2011. Adsorção De Arsênio(V) pelo compósito magnético hidrotalcita - Óxido de ferro. *Quim. Nova* 34, 561–567.
- Triki, M., Tanazefi, H., Kochkar, H., 2017. B-cyclodextrin modified TiO₂ nanotubes for the adsorption of Cu (II): Isotherms and kinetics study. *J. Colloid Interface Sci.* 493, 77–84. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.028>
- Usman, M., Hanna, K., Faure, P., Lorraine, U. De, Nancy, F.-, 2018. Remediation of oil-contaminated harbor sediments by chemical oxidation. *Sci. Total Environ.* 634, 1100–1107. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.092>
- Valente, J.S., Tzompantzi, F., Prince, J., Cortez, J.G.H., Gomez, R., 2009. Adsorption and photocatalytic degradation of phenol and 2, 4 dichlorophenoxyacetic acid by Mg – Zn – Al layered double hydroxides. *Appl. Catal. B Environ.* 90, 330–338. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.03.019>

- Wang, C., Shi, Z., Peng, L., He, W., Li, B., Li, K., 2017. Preparation of carbon foam-loaded nano-TiO₂ photocatalyst and its degradation on methyl orange. *Surfaces and Interfaces* 7, 116–124. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2017.03.007>
- Wang, X., Wu, P., Lu, Y., Huang, Z., Zhu, N., Lin, C., Dang, Z., 2014. NiZnAl layered double hydroxides as photocatalyst under solar radiation for photocatalytic degradation of orange G. *Sep. Purif. Technol.* 132, 195–205.
- Yin, H., Dai, X., Zhu, M., Li, F., Feng, X., Liu, F., 2015. Fe-doped cryptomelane synthesized by refluxing at atmosphere: Structure, properties and photocatalytic degradation of phenol. *J. Hazard. Mater.* 296, 221–229. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.04.055>
- Zhang, C., Chen, H., Ma, M., Yang, Z., 2015. Facile synthesis of magnetically recoverable Fe₃O₄/Al₂O₃/molecularly imprinted TiO₂ nanocomposites and its molecular recognitive photocatalytic degradation of target contaminant. *J. Mol. Catal. A Chem.* 402, 10–16.
- Zhang, X., Wu, F., Deng, N., 2011. Efficient photodegradation of dyes using light-induced self assembly TiO₂/β-cyclodextrin hybrid nanoparticles under visible light irradiation. *J. Hazard. Mater.* 185, 117–123. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.005>
- Zhang, F., Wu, Z., Wang, Y., Guo, N., Deng, 2009. Photocatalytic degradation of 4,4'-biphenol in TiO₂ suspension in the presence of cyclodextrins: A trinity integrated mechanism. *J. Mol. Catal. A Chem.* 301, 134–139. [doi:10.1016/j.molcata.2008.11.022](https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.11.022).
- Zhao, M., Tang, Z., Liu, P., 2008. Removal of methylene blue from aqueous solution with silica nano-sheets derived from vermiculite. *J. Hazard. Mater.* 158, 43–51. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.031>
- Zhao, W., Zhang, J., Zhu, X., Zhang, M., Tang, J., Tan, M., Wang, Y., 2014. Enhanced nitrogen photofixation on Fe-doped TiO₂ with highly exposed (101) facets in the presence of ethanol as scavenger. *Appl. Catal. B Environ.* 144, 468–477. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.07.047>
- Zheng, X., Li, D., Li, X., Chen, J., Cao, C., Fang, J., Wang, J., He, Y., Zheng, Y., 2015. Construction of ZnO/TiO₂ photonic crystal heterostructures for enhanced photocatalytic properties. *Appl. Catal. B Environ.* 168–169, 408–415. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.001>
- Zhou, H., Zhang, C., Wang, X., Li, H., Du, Z., 2011. Fabrication of TiO₂-coated magnetic nanoparticles on functionalized multi-walled carbon nanotubes and their photocatalytic activity. *Synth. Met.* 161, 2199–2205. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.07.021>

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram sintetizados e caracterizados novos adsorventes magnéticos, de hidrotalcita-óxido de ferro modificada com dodecilsulfato e β -ciclodextrina (Fe/HT-DS/ β -CD) e quitosana-óxido de ferro reticulada com epiclorigrina modificada com etilenodiamina e β -ciclodextrina (Fe/QTR-EDA/ β -CD). Todas as técnicas de caracterização empregadas neste trabalho confirmaram o êxito na síntese destes materiais. A capacidade máxima de adsorção do fenol, p-nitrofenol e p-cresol pelo Fe/HT-DS/ β -CD foi de 216,08 mg g⁻¹, 255,63 mg g⁻¹ e 272,48 mg g⁻¹, respectivamente, e a capacidade máxima de adsorção do fenol, p-nitrofenol e p-cresol pelo Fe/QTR-EDA/ β -CD foi de 243,08 mg g⁻¹, 274,24 mg g⁻¹ e 298,35 mg g⁻¹, respectivamente. Os adsorventes mostraram-se eficientes em até 5 ciclos consecutivos de reutilização. Estes resultados sugerem que ambos os materiais adsorventes são promissores para remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas.

Foi sintetizado também um novo catalisador magnético Fe/HT- β -CD/TiO₂. Todas as técnicas de caracterização empregadas neste trabalho confirmaram o êxito na síntese do material. O catalisador Fe/HT- β -CD/TiO₂ mostrou elevada atividade fotocatalítica com degradação de 95% de fenol e redução de 70% do Carbono Orgânico Total (COT), em um tempo de 180 min de reação.

A incorporação das propriedades magnéticas do óxido de ferro nos materiais sintetizados melhora a capacidade de separação dos adsorventes e catalisador das soluções. O óxido de ferro também possui a habilidade de deslocar o espectro de absorção de radiação do compósito para o visível. Dessa forma, este trabalho proporcionou o preparo de dois adsorventes e um catalisador com alto desempenho. Os materiais sintetizados foram aplicados na remoção de compostos fenólicos de amostras de água de rio e efluente de indústria de celulose e papel.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Como perspectivas futuras para este trabalho, os adsorventes óxido de ferro-hidrotalcita intercalada com dodecilsulfato e β -ciclodextrina (Fe/HT-DS/ β -CD) e óxido de ferro-quitosana reticulada e modificada com etilenodiamina e β -ciclodextrina (Fe/QTR-EDA/ β -CD), podem ser avaliados na remoção de antibióticos, corantes, pesticidas e herbicidas em água. Pode-se determinar também o efeito da sua aplicação em solos no processo de retenção de tais contaminantes. A aplicação dos adsorventes pode servir de estratégia para reduzir a mobilidade dos contaminantes supracitados no solo e diminuir sua propagação, liberação controlada, através dos diferentes compartimentos ambientais.

O catalisador óxido de ferro-hidrotalcita modificada com β -ciclodextrina e TiO_2 (HT/ β -CD/ TiO_2 /Fe) pode ser testado quanto a eficácia na remoção/degradação de antibióticos, corantes, pesticidas e herbicidas em águas contaminadas. Além disso, realizar estudos de aplicação do catalisador utilizando luz solar e estudar outros tipos de metais que podem compor o HDL.