UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

FELIPE FURLAN KAID

**Estudo da extração hidrometalúrgica de metais
de transição com nanopartículas
superparamagnéticas funcionalizadas**

Versão Corrigida

São Paulo

03/09/2019

FELIPE FURLAN KAID

**Estudo da extração hidrometalúrgica de metais
de transição com nanopartículas
superparamagnéticas funcionalizadas**

*Tese apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de Doutor em
Ciências (Química)*

Orientador: Prof. Dr. Henrique Eisi Toma

São Paulo

2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

K13e	<p>Kaid, Felipe Furlan</p> <p>Estudo da extração hidrometalúrgica de metais de transição com nanopartículas superparamagnéticas funcionalizadas / Felipe Furlan Kaid. - São Paulo, 2019.</p> <p>121 p.</p> <p>Tese (doutorado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.</p> <p>Orientador: Toma, Henrique Eisi</p> <p>Coorientador: Ferreira, Ana Maria da Costa</p> <p>1. Nanohidrometalurgia. 2. Adsorção. 3. Langmuir. 4. Potencial Zeta. 5. Mioglobina. I. T. II. Toma, Henrique Eisi, orientador. III. Ferreira, Ana Maria da Costa, coorientador.</p>
------	--

DEDICATÓRIA

Aos meus pais e meus irmãos.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Henrique Eisi Toma pela orientação, incentivo à pesquisa e ao desenvolvimento científico. Além disso, pela paciência e liberdade que me permitiu realizar este trabalho e também a visão extremamente cuidadosa com a divulgação da nanotecnologia no ensino nível médio brasileiro.

A Professora Ana Maria da Costa Ferreira por todo trabalho realizado durante minha graduação, mostrando a Química com entusiasmo e dedicação.

Aos meus pais e minha família que tanto me apoiaram em meus projetos e sonhos de vida pessoal.

A minha querida amiga e companheira de oração Viviani Kobayashi Meireles, que suportou todos os momentos de dificuldade ao meu lado, seja durante as Santas Missas, seja durante as longas conversas sobre a finalidade última de nossa existência aqui na Terra.

Aos meus amigos de Laboratório, Fernando, Alceu, Josué, Geovane, Roberta, Jorge, Bruno, Sabrina, Mariana e em especial Ulisses que foi uma peça fundamental em todo o início do meu trabalho no LQSN.

Ao Instituto de Química por todo o suporte teórico prático no ensino da Química, que permitiu que eu fundamentasse solidamente minha carreira como professor no Instituto Federal de Suzano.

A todos aqueles que fizeram parte dessa jornada no IQUSP e que não foram citados, mas que sabem a importância que fizeram em minha vida acadêmica.

EPÍGRAFE

“Tarde Te Amei, tarde Te Amei.

Ó Beleza tão antiga e tão nova.

Eis que Estavas dentro e eu fora, e eu fora”

Santo Agostinho

RESUMO

Kaid, F. F.; Estudo da extração hidrometalúrgica de metais de transição com nanopartículas superparamagnéticas funcionalizadas 2019. .. p. Tese de doutoramento - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O processamento hidrometalúrgico de metais estratégicos como cobre e cobalto é um assunto de grande relevância atual, considerando os aspectos econômicos e ambientais associados. Nesta tese, a interação de nanopartículas superparamagnéticas funcionalizadas com grupos etilenodiamina com íons de metais de transição foi investigada sob o ponto de vista físico-químico, focalizando a cinética de adsorção e o equilíbrio de complexação, visando aprofundar o conhecimento da nanohidrometalurgia magnética aplicada aos vários sistemas. Também foi estudada a influência de possíveis variáveis, como a presença de contra íons na solução e a seletividade de captura para diferentes sais de íons de metais de transição.

Especial destaque foi dada à elaboração das isotermas de adsorção por via analítica e por meio da análise dos potenciais zeta em solução. Os modelos propostos proporcionaram uma visão crítica, contrastante, entre as duas metodologias, levando em conta o caráter solvodinâmico associado às medidas de potencial zeta, e os efeitos de formação de pares iônicos influenciando o potencial ao nível da camada que corresponde ao plano de deslizamento das nanopartículas.

A possível aplicação dos sistemas no desenvolvimento da cromatografia magnética por afinidade voltada para biomoléculas, foi demonstrada na adsorção seletiva da mioglobina pelas nanopartículas funcionalizadas com cobre. A isoterma de Langmuir nesse caso mostrou um processo reversível, onde os processos de adsorção e dessorção pode ser controlada pela concentração hidrogeniônica empregada no meio reacional.

Palavras-chave: Nanohidrometalurgia, Adsorção, Isotermas de Langmuir, Potencial Zeta, Cromatografia Magnética, Mioglobina.

ABSTRACT

Kaid, F. F.; Magnetic hydrometallurgical extraction of transition metal ions using functionalized superparamagnetic nanoparticles. 2019. .. p. Tese de doutoramento - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Hydrometallurgical processing of strategic elements such as copper and cobalt is a subject of great relevance because of the economical and environmental issues involved. In this thesis, the interaction of superparamagnetic nanoparticles functionalized with ethylenediamine groups with transition metal ions, such as copper(II) and cobalt(II), has been investigated from the physico-chemical point of view, focusing on the adsorption kinetics and complexation equilibrium involved, aiming the understanding of magnetic nanohydrometallurgy applied to those systems. Also investigated was the influence of possible variables, such as the counter ions in solution and the adsorption selectivity observed in the comparison of different metal ions.

Special emphasis was applied to the construction of adsorption isotherms using analytical methods (EDX) and zeta potentials measured in situ in aqueous solution. The proposed models in both cases, provided a critical view of the methodologies, showing the contrasts and the special role of the solvodynamic effects associated with the zeta potentials, including the formation of ion pairs at the nanoparticles slipping plane.

The possible application of the systems in the development of magnetic affinity chromatography has also been demonstrated in the selective adsorption of mioglobin by the superparamagnetic nanoparticles containing copper ions. The Langmuir isotherm revealed a reversible process, in which the adsorption and desorption steps can be controlled by the pH of the reactional media.

Key words: Nanohydrometallurgy; Adsorption; Langmuir Isotherms; Zeta Potential, Magnetic Chromatography; Myoglobin.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEAPTMS	–	amino-etil-amino-propil-trimetóxisilano
DTPA	–	ácido dietilenotriamino pentanoico
DLVO	–	Derjaguin Lan Dau Verwey Overbeek
EDTA	–	ácido etilenodiamino tetra-acético
EDXRFS	–	espectro de fluorescência de raio X por energia dispersiva
LQSN	–	Laboratória de Química Supramolecular e Nanotecnológica
MagNP	–	nanopartículas de magnetita
NHM	–	nanohidrometalurgia magnética
TMAOH	–	hidróxido de tetrametil amônio
VSM	–	Vibrating Sample Magnetometer

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1. A EXTRAÇÃO MINERAL	13
1.2. HIDROMETALURGIA	16
1.3. NANOTECNOLOGIA E NANOPARTÍCULAS.....	18
1.4. MODELO DLVO.....	20
1.5. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS	26
1.6. FUNCIONALIZAÇÃO.....	29
1.7. NANOHIDROMETALURGIA MAGNÉTICA	30
1.8. LQSN – IQ USP	32
1.9. NANOTECNOLOGIA NA RECUPERAÇÃO DE METAIS	35
1.11. CINÉTICA DE ADSORÇÃO	36
1.12. ISOTERMA DE ADSORÇÃO	38
1.13. POTENCIAL ZETA	41
2. OBJETIVO.....	50
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	54
3.1 MATERIAIS PARA SÍNTESE E SOLUÇÕES	54
3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	54
4. RESULTADOS	58
4.1. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS FUNCIONALIZADAS	58
4.2. CINÉTICA DE ADSORÇÃO	64
4.3. CARACTERIZAÇÃO DA ADSORÇÃO	67
4.4. SELETIVIDADE DA ADSORÇÃO.....	73

4.5. CONTRA ÍON NA ADSORÇÃO	75
5. DISCUSSÃO	77
5.1 ISOTERMA DE ADSORÇÃO PELA ANÁLISE DE CARGA SUPERFICIAL.....	81
5.2. COMPARATIVO DE MÉTODOS DE ANÁLISE DA ISOTERMA.....	88
6. APLICAÇÃO EM BIOMOLÉCULAS.....	92
7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHO FUTURO.....	103
REFERÊNCIAS	107

1. INTRODUÇÃO

1.1. A EXTRAÇÃO MINERAL

Os metais, por serem componentes estratégicos na composição dos materiais, sempre foram determinantes nas mudanças evolutivas do ser humano, permeando a idade do cobre (-6.000 a.C.), do bronze (-3.000 a.C.) e do ferro (-1.000 a.C.). O conhecimento e a utilidade dos metais têm aberto novas eras tecnológicas para o ser humano, providenciando ferramentas e materiais para uso domiciliar, aplicação na agricultura e construção civil, bem como fornecimento de instrumentos de luta para os bravos guerreiros ao longo das guerras históricas. Hoje em dia, mesmo considerando o grande impacto das petroquímicas e dos materiais de silício, ainda podemos constatar que os metais ainda continuam a ser o parceiro destacado e indispensável na vida humana¹.

Minérios são bem comuns na natureza, mas a sua exploração racional e reciclagem estão se tornando cada vez mais importantes para o desenvolvimento industrial sustentável que engloba as demandas da economia, ambientais e sociais. Além dos aspectos científicos e tecnológicos, a riqueza trazida pela exploração de recursos minerais tem sido notória, porém também gerando uma fonte de problemas, desde a distribuição desequilibrada de recursos na população, aos efeitos deletérios sobre o meio ambiente. Ao mesmo tempo, na área de exploração mineral, a humanidade precisa se preparar melhor para a inevitável escassez de minérios contendo altos teores de metais, exigidos no processo da pirometalurgia².

Novas estratégias têm se tornado necessárias pelo setor mineral, que é um dos primeiros a serem citados como causadores de problemas ambientais. Grandes investimentos precisarão ser aplicados pelos países em

desenvolvimento para superar sua condição de produtores limitada aos commodities, buscando uma exploração mais racional da riqueza e agregar mais tecnologia para o benefício da sociedade como um todo.

A extração de metais pelas mineradoras envolve uma série de operações químicas conhecidas na metalurgia. Mesmo sendo uma das mais antigas técnicas de obtenção de metais, a pirometalurgia ainda prevalece como o processo mais utilizado pelas indústrias. Boa parte das variáveis presentes no processo já foram muito bem documentadas pela literatura, e vem sendo estudadas até hoje. Porém, devido ao alto consumo energético e consideráveis contribuições para o aquecimento global, a pirometalurgia tem se tornado menos atrativa sob o ponto de vista da sustentabilidade. Outro contraponto é a necessidade de matéria-prima com alto teor de metais, para que a pirometalurgia seja economicamente viável³.

No Brasil, a exploração mineral tem uma grande contribuição para o produto interno bruto, mas, como em muitos outros países, a atividade tem sido uma fonte de problemas ambientais⁴. O maior desafio para os países em desenvolvimento, como o Brasil, é investir em alta tecnologia capaz de fornecer os elementos estratégicos exigidos pela tecnologia moderna.

O cobalto é um ingrediente essencial nas baterias de íons de lítio para smartphones. Enquanto esses dispositivos usam cerca de oito gramas de cobalto refinado, a bateria de um carro elétrico requer mil vezes mais. O preço do cobalto mais do que triplicou nos últimos 18 meses, para acima de US\$ 80 mil por tonelada métrica. Dois terços dos suprimentos provêm da República Democrática do Congo, onde nunca houve uma transição pacífica de poder e o trabalho infantil ainda é usado em partes do setor de mineração⁵⁻⁷.

Atualmente, o acúmulo de lixo eletrônico está se tornando mais um ponto de preocupação ambiental, já impactando a vida urbana. Deve-se notar que os produtos eletrônicos contêm quantidades expressivas de elementos valiosos, como exemplificado pelo cobre, prata, ouro e paládio^{3,8}. Esse fato está levando à mineração urbana e abrindo oportunidades para empresas verdadeiramente comprometidas com a reciclagem de elementos preciosos, limpeza do meio ambiente e prevenção de consequências negativas da exploração mineral, às vezes de proporções catastróficas.

A mineração urbana já é muito importante na reciclagem de elementos como alumínio, ferro, cobre e zinco. Muito em breve, lantanídeos de ímãs comerciais e catalisadores também serão encontrados em grandes quantidades em resíduos industriais urbanos. O lítio, das baterias eletrônicas, é outro candidato importante.

Nas últimas duas décadas, a produção global de metais estratégicos tal como o cobre tem tendência a se distanciar dos processos pirometalúrgicos, em parte devido à depleção dos minérios mais ricos, e às preocupações com o aquecimento global. Novas iniciativas têm sido direcionadas pela legislação para as tecnologias hidrometalúrgicas supostamente mais verdes. Em particular, a lixiviação de minérios de cobre e a recuperação de cobre catódico por extração com solvente (SX) e eletrowinning (EW) está bem estabelecida como um método primário de recuperação de cobre hidrometalúrgico de baixo custo. Considerando a crescente demanda mundial de cobre, qualquer melhoria no processo de produção torna-se altamente relevante para a economia e a sustentabilidade⁹⁻¹¹.

1.2. HIDROMETALURGIA

A hidrometalurgia já apresenta cerca duzentos anos, mas pode ser considerada recente em relação à milenar pirometalurgia. Em 1763, M. V. Lomonosov propôs algumas ideias relacionadas à hidrometalurgia para a extração de metais a partir de minérios, mas apenas em 1843 P. R. Bagnard relatou sua aplicação na metalurgia de ouro por aplicação de cianeto. O uso industrial da hidrometalurgia na extração de cobre só teve início no começo do século 20. Hoje em dia, a hidrometalurgia é adotada na produção de metais de elevada pureza e está crescendo rapidamente, estimulada pelos aspectos ecológicos associados com o uso de processos à temperatura ambiente e uma engenharia mais racional, permitindo a recuperação de reagentes químicos e solvente

A utilização de solventes é um passo importante na purificação do elemento metálico. Atualmente a hidrometalurgia é principalmente utilizada para os minérios na forma oxidada, isto é, contendo óxidos metálicos ou carbonatos do mesmo metal, contendo uma quantidade relativamente menor de metais. Em contrapartida, sulfetos metálicos apresentam teores mais elevados e são preferencialmente explorados com a pirometalurgia. Porém, aos poucos a hidrometalurgia está revertendo esse quadro, graças aos avanços na lixiviação de sulfetos metálicos conduzida com novas espécies de bactérias^{12,13}.

A hidrometalurgia tem se expandido por todo o mundo como uma alternativa menos agressiva que a pirometalurgia. Essa técnica já vem se tornando a principal na produção de alumínio, cobalto, cobre, ouro, molibdênio, níquel, platina, selênio, prata, telúrio, tungstênio, urânio, zircônio entre outros metais. A hidrometalurgia se baseia na obtenção dos íons metálicos partindo da etapa de lixiviação dos minerais por meio de ácidos, como H_2SO_4 , ou de

bactérias, seguida pela complexação com reagentes orgânicos e extração em solventes orgânicos^{11,12,14-17}.

Nas últimas duas décadas, a produção mundial de metais estratégicos como cobre têm se afastado dos processos pirometalúrgicos, em parte por causa do esgotamento minérios ricos e das preocupações do aquecimento global. Novas iniciativas têm sido provocadas pela legislação moderna que privilegia as tecnologias mais verdes como os processos hidrometalúrgicos. O processo, denominado hidrometalurgia, envolve a lixiviação dos íons metálicos a partir dos minérios após o seu tratamento com ácidos, álcalis ou microorganismos, seguido por sua complexação seletiva com um reagente orgânico, e por uma sequência de etapas de extração utilizando solventes orgânicos, como a querosene. Um exemplo típico de complexante utilizado são as oximas (Figura 1):

Figura 1. Interação entre íon Cu^{2+} e ligante pertencente à classe das oximas, normalmente utilizado em hidrometalurgia do cobre

Quando a solução resultante do tratamento do minério com ácidos é agitada com o complexante adequado, normalmente obtém-se um precipitado. Esse precipitado é então transferido ou extraído para uma fase orgânica. Através do processo de extração, o metal desejado é concentrado na fase orgânica, e dessa forma purificado. Depois se faz a dissociação do íon metálico do agente complexante, geralmente pela adição de ácidos, passando para a fase aquosa. Esse processo pode ser conduzido de forma cíclica, com múltiplas etapas de

extração, para aumentar o grau de pureza, até finalmente, mediante ajuste de condições e concentração, se faz a eletrólise final para a deposição do metal.

Embora os solventes orgânicos e agentes complexantes possam ser em certa medida reciclados, o processo de hidrometalurgia envolve um grande número de etapas, gerando rejeitos, e requer manipulação frequente de produtos químicos potencialmente tóxicos. Por outro lado, a eletrodeposição convencional dos metais dura um tempo razoável e é um processo que consome energia. Além da indústria de minérios metálicos, a hidrometalurgia também tem sido utilizada para a recuperação do cobre a partir de resíduos elétricos / eletrônicos, incluindo as placas de circuitos impressos^{8,18-21}. Considerando a crescente demanda mundial de cobre, ultrapassando U\$ 100 bilhões no mercado global, qualquer melhoria no processo de produção torna-se relevante, especialmente na direção de tecnologias mais verdes e sustentáveis.

1.3. NANOTECNOLOGIA E NANOPARTÍCULAS

A nanotecnologia lida com a matéria de dimensões aproximadamente entre 1 e 100 nanômetros, e tem como meta a exploração das propriedades únicas que ocorrem nessa faixa, onde se superpõem os mundos clássicos e quânticos.

O trabalho nessa área envolve também o estudo e construção de dispositivos nanométricos destinados ao usufruto do homem (em função de suas propriedades especiais) e a caracterização dessas estruturas através de diversas técnicas, como a microscopia eletrônica, por exemplo. Curiosamente, a nanotecnologia foi prevista em 1959, pelo brilhante físico Richard Feynman, em uma palestra intitulada "Há mais espaços lá embaixo", onde Feynman sugeriu a

possibilidade de manipulação dos átomos para a realização de escritas nanométricas condensando toda a Enciclopédia Britânica no espaço de uma cabeça de alfinete. A tecnologia na escala nanométrica levaria a novos materiais, e iria revolucionar o mundo nos anos 2000. Esta previsão acabou se concretizando, e por isso essa palestra tem sido considerada como o ponto de partida da nanotecnologia.

Em nanoescala, muitos materiais comuns podem exibir propriedades diferentes, como uma baixíssima resistência elétrica, cores diferentes, pontos de fusão mais baixos, efeitos plasmônicos, tunelamento quântico, propriedades catalíticas superiores ou comportamento magnético diferenciado. Por exemplo, na macroescala, o ouro é brilhante e amarelo. No entanto, quando as partículas de ouro possuem tamanho próximo a 25 nm, elas apresentam cor vermelha. Essas propriedades derivam do comportamento dos elétrons na superfície das nanopartículas do ouro, que passam a oscilar como ondas, ou plásmons, sob a ação de um campo elétrico ou da luz. Em geral, as nanopartículas também se distinguem por apresentar uma enorme área superficial, multiplicando em mais de um milhão de vezes a superfície exposta por unidade de massa, em relação aos sistemas macroscópicos. Essa propriedade é muito importante em catálise, e em processos de adsorção, como os descritos nesta Tese. Essas e muitas outras propriedades especiais apresentadas por nanomateriais têm levado os cientistas a se empenharem no desenvolvimento de diversas novas tecnologias e produtos que funcionam de maneira muito mais eficiente do que aqueles baseados em tecnologias convencionais.

Pode-se citar duas abordagens principais quando queremos produzir um nanomaterial. A primeira é partir de um material em tamanho macroscópico e ir dividindo-o até se atingir o tamanho nanométrico. Por exemplo, você pode pegar

uma barra de prata e cortá-la em tamanhos cada vez menores, até hipoteticamente chegar a pedacinhos de prata com dimensões menores que 100 nm, obtendo assim nanopartículas de prata. Essa estratégia é chamada *Top-Down*. A segunda maneira de se obter o mesmo resultado é utilizar átomos como blocos de construção e juntá-los até se chegar a estruturas em dimensões nanométricas. Por exemplo, você pode utilizar cátions de prata em solução e reduzi-los, fazendo com que formem agregados com tamanhos cada vez maiores até que atinjam algo em torno de 1nm-100nm. Essa estratégia é chamada *Bottom-up*.

Ambas as metodologias exigem equipamentos próprios e apresentam vantagens e desvantagens; nos últimos anos, entretanto, a estratégia *Bottom-up* tem predominado na literatura. Essa é a estratégia utilizada nos trabalhos desenvolvidos nessa tese de doutorado.

1.4. MODELO DLVO

Independentemente da metodologia de síntese, as nanopartículas, devido ao seu pequeno tamanho, possuem uma alta relação (área de superfície/volume). A elevada área superficial resulta em uma alta reatividade e ao mesmo tempo, introduz a necessidade promover alguma forma de estabilização. Quando as partículas não são estabilizadas, elas continuam reativas e passam por um processo conhecido como amadurecimento de Ostwald. Esse processo descreve a tendência das partículas menores (com maior área) de fundirem-se umas às outras até que uma partícula grande seja formada. A causa do amadurecimento de Ostwald pode ser explicada de maneira relativamente simples: Nanopartículas são estáveis apenas cineticamente, uma vez que a formação do metal volumoso (bulk) corresponde a um ponto mínimo

de energia (É o mínimo termodinâmico do sistema). Em resposta à menor energia, as partículas pequenas tenderão a juntar-se espontaneamente. A Figura 2 ilustra o que foi dito. Embora em alta concentração as nanopartículas possam agregar mais rapidamente, apenas dispersá-las em uma quantidade maior de líquido não é suficiente para garantir a estabilidade por longos períodos.

Figura 2. Diminuição da energia acompanhando o aumento do tamanho das partículas

Para estabilizar as nanopartículas, portanto, deve-se recorrer a alterações que as impeçam de se aproximar umas das outras o suficiente para unirem-se. Basicamente, pode-se empregar dois recursos de estabilização: a estabilização estérica e estabilização eletrostática.

As nanopartículas podem ser estabilizadas estericamente, revestindo sua superfície com uma camada de polímero, proteína ou dendrímero. Dessa forma, cria-se uma barreira mecânica que impede a aproximação mútua (Figura 3). Caso seja adicionado um composto que se ligue favoravelmente às nanopartículas, em relação ao estabilizante, é possível, em alguns casos, deslocá-lo da superfície, fazendo com que as nanopartículas agreguem. Como muitas vezes essa agregação é acompanhada de mudança de cor, esse é um

dos fundamentos utilizados no desenvolvimento de sensores baseados em nanopartículas (Usualmente esses sensores utilizam nanopartículas de ouro).

Figura 3. Estabilização estérica de nanopartículas metálicas

A Figura 4 mostra a outra possibilidade de estabilização das nanopartículas: a estabilização eletrostática.

Figura 4. Estabilização eletrostática de nanopartículas metálicas

Nesse caso, a estabilização pode ser explicada com base na teoria DLVO²² (Ou teoria de Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek).

A teoria DLVO é uma teoria que foi desenvolvida de maneira independente por Derjaguin e Landau e por Verwey e Overbeek, na década de 40, com objetivo de explicar a estabilidade de sistemas coloidais. Graças ao modelo utilizado na teoria DLVO, a Química coloidal passou a exibir um maior rigor científico.

Segundo a teoria DLVO, a estabilidade de sistemas coloidais em um meio dielétrico pode ser determinada através da soma da energia de van der Waals (Parcela da equação que representa as forças atrativas, μ_a) e a energia de interação eletrostática (Parcela da equação que representa as forças repulsivas, μ_R). A energia potencial total é dada pela equação 1:

$$U_{DLVO} = \mu_a(r) + \mu_R(r) \quad \text{Eq. 1}$$

Ambos os termos são funções do raio, r , entre o centro de massa de duas nanopartículas. O termo referente às interações atrativas depende da natureza do solvente e da partícula e da distância entre as partículas, conforme expresso pela equação 2:

$$\mu_a(r) = \frac{-A}{12} \left[\frac{D^2}{r^2 - D^2} + \frac{D^2}{r^2} + 2 \ln \left(1 - \frac{D^2}{r^2} \right) \right] \quad \text{Eq. 2}$$

Onde D é a dimensão da partícula e A é a constante de Hamaker, relacionada com a natureza do material. Essa constante varia normalmente entre 10^{-20}J e 10^{-19}J e um incremento em seu valor indica um aumento nas forças atrativas London-Van der Waals entre dois corpos idênticos²³.

O termo referente à repulsão eletrostática, resultante da formação da dupla camada elétrica em torno de uma partícula rodeada por íons e contra-íons,

pode ser descrito de acordo com a equação 3, para partículas esféricas de superfície constante e pequenos valores de potencial elétrico:

$$\mu_{R(r)} = \pi \varepsilon D^2 \psi_0^2 \frac{e^{(-\kappa(r-D))}}{r} \quad \text{Eq. 3}$$

Onde ε é a constante dielétrica do meio, κ é a constante de decaimento exponencial do potencial elétrico, também chamada de parâmetro de Debye²⁴, e está relacionada com a valência, z_i , a densidade, ρ_i , de todas as espécies carregadas na amostra, conforme descrito pela equação 4:

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2}{\varepsilon k_B T} \sum \rho_i z_i^2} \quad \text{Eq. 4}$$

Aqui, e é a carga elementar, k_B é a constante de boltzmann e T é a temperatura absoluta.

Se, em determinadas condições em que a amostra se encontra, para um determinado raio (r), μ_a for maior que μ_R , as partículas tenderão a agregar assim que sofrerem aproximação suficiente; para condições, entretanto, em que μ_R é maior que μ_a , existirá uma barreira de potencial eletrostático que deve ser superada, através do fornecimento de energia cinética ou térmica, para que ocorra agregação, ocorrendo dessa forma a estabilização eletrostática, representada pela Figura 3.

A Figura 5 auxilia a análise qualitativa da teoria DLVO para um sistema coloidal com as características descritas anteriormente:

Figura 5. Energia potencial (U) de interação partícula-partícula em função da distância (r) de separação entre os centros de massa de duas partículas em um sistema coloidal

A interpretação da Figura 5 pode ser feita da seguinte forma: quando duas partículas esféricas e idênticas estão muito próximas (com raio de separação tendendo a zero), a força de repulsão eletrostática supera as forças atrativas de van der Waals, de maneira que existirá uma energia potencial repulsiva muito grande. Ao se distanciar as partículas, a influência das forças repulsivas torna-se menor que das forças atrativas, até que seja atingido um mínimo local na função, onde as partículas encontram-se agregadas; aumentando-se ainda mais a distância entre os centros de massas das partículas, a contribuição das forças repulsivas volta a crescer mais rapidamente que a das forças atrativas, culminando em um ponto de máximo local, em que as partículas encontram-se estabilizadas pela sua carga; esse ponto de máximo na função pode ser interpretado fisicamente como uma barreira de potencial que precisa ser vencida

(fornecendo energia cinética ou térmica) caso se deseje desestabilizar o sistema coloidal.

Ao se prosseguir no distanciamento das partículas, as forças atrativas voltam a se tornar dominantes, de maneira que as partículas tendem a não se afastar espontaneamente além desse ponto (também chamado de mínimo secundário) e novamente agregarem. Essa agregação, entretanto, pode ser revertida com uma agitação suave da suspensão.

Uma terceira possibilidade é chamada estabilização estérica-eletrostática, e combina características das duas técnicas já citadas anteriormente; nesse caso o estabilizante é um composto de cadeia longa que possui carga.

A teoria DLVO foi modificada ao longo de décadas para levar em consideração forças de origem estérica (como interações entre cadeias carbônicas presentes na superfície das partículas), de interação com o solvente (hidrofílicas e hidrofóbicas), ácido-base, etc. essa teoria é denominada Teoria DLVO estendida, também conhecida por Teoria x-DLVO²⁵.

1.5. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS

De maneira geral, os métodos de síntese de nanomateriais magnéticos podem ser classificados em duas categorias: síntese de precursores, como a maioria dos métodos químicos de síntese, e através do processamento de precursores em estado bulk, como, por exemplo, através de atrito mecânico.

Materiais nanoestruturados podem ser fabricados com sucesso através da condensação de gás inerte, de pirólise, cristalização de precursores amorfos, auto-montagem molecular, procedimentos mecânicos, processos eletrolíticos, e diversas técnicas de síntese em meio líquido^{14,26-42}.

Através da utilização destas técnicas, diversos materiais nanoestruturados têm sido sintetizados, incluindo compostos de ferro metálico, cobalto, níquel, e suas ligas. Alguns dos métodos mais utilizados são:

Condensação de gás inerte

Esse método constitui uma alternativa rápida para a produção de nanomateriais, onde o composto é sintetizado através da condensação de um gás inerte a partir de um vapor supersaturado. Durante a condensação, monômeros são agregadas em clusters por colisões com átomos frios de gás inerte. Este método pode ser usado para preparar nanopartículas de elementos, ligas, compostos e compósitos.

Microemulsão

A síntese de nanopartículas por utilização da técnica de microemulsão de água em óleo foi inicialmente comunicada por Boutonnet et al., que preparou partículas metálicas com cerca de 3-5nm em 1982.

Microemulsões de água em óleo, também conhecidas como micelas invertidas, têm sido usados para sintetizar uma variedade de materiais nanoestruturados, (EESLEY, 1983). Micelas reversas são nanogotas de água mantidas em uma fase orgânica por um agente tensoativo que pode dissolver os sais inorgânicos. Os sais inorgânicos são, então, convertidos para um inorgânico insolúvel nanoparticulado através de reação química e remoção da água.

Precursor polimérico

A aplicação de um precursor polimérico orgânico para sintetizar óxidos magnéticos em tamanho nanométrico é de grande interesse em virtude de sua

simplicidade. Variedades desse método têm sido desenvolvidas principalmente em trabalhos envolvendo cerâmicas. Em geral, estes métodos envolvem a preparação de um precursor utilizando um ácido orgânico em solução aquosa que contém todos os cátions e ânions necessários para o produto desejado. Após a desidratação, o precursor torna-se um gel seco e amorfo. O gel seco sofre calcinação em presença de oxigênio, levando aos nanomateriais de interesse.

Síntese sonoquímica

A síntese sonoquímica de materiais nanoestruturados envolve a irradiação, com ultrassom de alta intensidade, de um composto volátil organometálico (geralmente uma carbonila de metal de transição) num solvente não aquoso e com alto ponto de ebulição. A cavitação acústica fornece condições extremas de temperatura e pressão (Cerca de 5000K e 1800 atm), levando os compostos organometálicos a reagirem para formar aglomerados de tamanho nanométrico.

Pirólise

Pirólise a laser é uma técnica utilizada para sintetizar pós ultrafinos por aquecimento de uma mistura de vapor de reagente e de gás inerte com um laser. A decomposição rápida do vapor de reagente como um resultado do aquecimento produz um vapor saturado do constituinte desejado a forma de átomos, que forma agregados em resposta a colisões com moléculas de gás inerte.

Síntese por co-precipitação

A síntese por co-precipitação envolve a preparação de nanopartículas de óxidos metálicos que adotam a estrutura do espinélio invertido – Ferritas. Nesse método, o material de interesse é preparado através da reação entre dois sais contendo os metais de interesse nos estados de oxidação adequados. A reação ocorre em meio básico e atmosfera inerte, em meio aquoso, sendo o oxigênio previamente removido do meio reacional. As principais vantagens são o controle sobre o tamanho e forma que pode ser obtido mediante ajuste das condições reacionais e as condições brandas utilizadas (temperatura, agitação mecânica, concentração do meio básico e pressões ambientes), além da eliminação da etapa de calcinação, presente em muitos outros processos de síntese, levando a uma produção mais barata do material.

O presente trabalho fará uso da técnica de co-precipitação na síntese das nanopartículas superparamagnéticas⁴³.

1.6. FUNCIONALIZAÇÃO

As nanopartículas superparamagnéticas recém-sintetizadas possuem pouca afinidade por cátions metálicos, ânions complexos e outras espécies. Adicionalmente, elas possuem a tendência termodinâmica de sofrer uma mudança de fase, passando para maghemita ($\gamma - Fe_3O_4$), que também é magnética.

Para contornar essas deficiências e obter um material resistente à oxidação e que apresente grande afinidade por substratos, é possível revestir as nanopartículas com uma camada inerte de sílica e, posteriormente, utilizar reações de hidrólise de silanos para obter nanopartículas superparamagnéticas funcionalizadas^{26,35,38,39,44,45}.

Essas partículas foram usadas nesta tese para a captura de íons metálicos. Por exemplo, um dos metais mais estudados nessa tese de doutorado foi o cobre, em função do enorme interesse econômico. A interação entre as nanopartículas superparamagnéticas e íons Cu^{2+} através de ligação covalente pode ser obtida com a funcionalização da superfície das nanopartículas com compostos contendo grupos amina, conforme ilustrado pela Figura 5:

Figura 6. Modelo da nanopartícula magnética funcionalizada com grupos funcionais etilenodiamina com capacidade sequestrante de cobre (II).

1.7. NANO HIDROMETALURGIA MAGNÉTICA

A química dos complexos desempenha um papel extremamente importante na técnica da hidrometalurgia pois se baseia na complexação dos metais de interesse, seguida da sua extração solventes apropriados. O conhecimento a respeito da complexação do metal é o conceito básico que rege a hidrometalurgia.

Na metade do século XX os reagentes complexantes foram trabalhados com maestria por Fritz Feigl, notável cientista austríaco-brasileiro, levando ao desenvolvimento de ensaios analíticos em microescala, geralmente feitos diretamente sobre o papel de filtro ou placas cerâmicas. Esses ensaios ficaram conhecidos como spot tests, e tornaram-se indispensáveis na Química Analítica, pela praticidade, minimização da quantidade de reagentes e bom desempenho

em termos de limite de detecção ou sensibilidade. Outra qualidade importante é a seletividade de resposta para um conjunto de elementos, que pode ser aperfeiçoada até atingir a especificidade, para a identificação de uma única espécie.

Essa forma de trabalhar as reações deu enorme notoriedade a Feigl na química analítica e forense⁴⁶. O aprimoramento da sensibilidade e seletividade dos testes foi sempre perseguido por Feigl, por meio do planejamento e do desenvolvimento criterioso de novos reagentes complexantes ou analíticos. Isso incluía o ajuste das condições das reações, e também o uso de agentes interferentes para inibir eventuais reações paralelas que pudessem comprometer os resultados dos ensaios.

Os complexos eletricamente neutros geralmente são mais solúveis em solventes orgânicos de polaridade média ou baixa, e, dessa forma, podem ser extraídos da fase aquosa, mediante controle de pH. No entanto, a hidrometalurgia utiliza grande quantidade de solventes orgânicos e várias operações unitárias para efetuar a extração dos íons de metal após a sua complexação com reagentes orgânicos. As operações de extração são aplicadas em grandes tanques horizontalmente ou imensas colunas verticais. E a manipulação intensiva de solventes e um número elevado de processos na extração se afasta da sustentabilidade e dos princípios verdes atualmente aceitos.

A nanotecnologia pode contribuir para o desenvolvimento de processos com uma perspectiva sustentável, seguindo os preceitos da química verde e buscando a exploração racional dos recursos proporcionados pela natureza. Além disso, está no cerne da questão da economia de átomos nos processos, por envolver quantidades muito reduzidas de materiais nas aplicações mais

típicas, em virtude da maior área superficial das nanopartículas e do melhor desempenho relativo quando comparada com os sistemas macroscópicos.

O processo hidrometalúrgico vem sendo renovado com o auxílio da nanotecnologia e com o desenvolvimento de um novo processo hidrometalúrgico, patenteado com o nome de nano-hidrometalurgia magnética^{1,4,11,15,47,48} (NHM) pela Universidade de São Paulo (USP). Nesse processo, o agente complexante e o solvente usado para extração do metal de interesse são substituídos por nanopartículas superparamagnéticas complexantes.

Em virtude do caráter superparamagnético, a partícula responde à presença de um campo magnético, ou ímã, com forte magnetização, porém, quando o campo magnético é removido, a magnetização desaparece completamente. Isso é importante, pois uma vez removida o campo, as partículas perdem a magnetização e retornam espontaneamente para a solução.

Para essa finalidade, as partículas superparamagnéticas devem ser funcionalizadas com agentes complexantes apropriados, semelhantes aos utilizados na hidrometalurgia clássica, como aminas, oximas e derivados aminocarboxílicos, como o EDTA e o DTPA.

1.8. LQSN – IQ USP

Nanopartículas superparamagnéticas funcionalizadas podem ser empregadas para a captura, transporte e eletrodeposição de soluções de cobre, levando a um forte aumento dos sinais eletroquímicos devido ao confinamento magnético na superfície do eletrodo. Com base em seu desempenho versátil, uma abordagem alternativa promissora para o processo de hidrometalurgia convencional pode ser desenvolvida, permitindo a produção de metal sob

condições competitivas e sustentáveis, proporcionadas pela possibilidade de recuperar e reciclar as nanopartículas superparamagnéticas (Figura 7).

Figura 7. Iniciando com a solução de Cu^{2+} ($2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) com o MagNP@EAPS magneticamente confinado no eletrodo de cobre na parte inferior (a), e após 7 ciclos sucessivos de captura / eletrolítica (b), como monitorado por EDXRF, (c) mostrando o decaimento gradual (a – g) e a depleção (h) dos íons metálicos da solução¹¹.

Graças ao efeito de pré-concentração, outra aplicação importante é a exploração comercial de soluções diluídas e a remoção seletiva de metais para fins de remediação ambiental.

A este respeito, a nanohidrometalurgia magnética representa uma importante inovação tecnológica, combinando praticamente todos os princípios básicos da química verde. Ao explorar os mesmos princípios da química de coordenação aplicada com sucesso em processos modernos de hidrometalurgia extrativa, ela abrange um recurso nanotecnológico distinto, usando nanopartículas superparamagnéticas especialmente projetadas para capturar, transportar, confinar e processar íons metálicos com a ajuda de um ímã externo, e depois de processada química ou eletroquimicamente, poder retornar ao processo para um novo ciclo. É a redução de etapas de processamento, sem emprego de solventes orgânicos, e a natureza cíclica que conferem caráter verde ao processo nanohidrometalúrgico.

As pesquisas no LQSN têm demonstrado que nanopartículas superparamagnéticas funcionalizadas com agentes

etilenodiaminoisopropilsilano / ácido dietilenotriaminopentacético (Figura 8) podem efetivamente ligar íons de lantanídeos e neodímio de solução aquosa, permitindo sua captura magnética em pH 6, e liberar, abaixo de pH 2

Figura 8. Nanopartículas magnéticas protegidas por um revestimento de SiO_2 , contendo um invólucro (etilenodiamina) propilsilano para suportar as moléculas de DTPA ligadas covalentemente, $\text{MagNP@SiO}_2(\text{EAPS})\text{DTPA}$, ou simplesmente MagNP@DTPA ¹⁵.

Observou-se a ligação preferencial do neodímio em relação ao lantânio, expressa pela sua maior constante de associação, refletindo os efeitos da contração radial observada na série dos lantanídeos¹⁵.

Nanopartículas superparamagnéticas suportando íons metálicos paramagnéticos e exibindo tamanhos e características similares, proporcionaram sondas adequadas para estudos magnetoforéticos em solução aquosa, permitindo o acesso aos momentos magnéticos envolvidos⁴⁸.

As taxas magnetoforéticas podem ser sondadas por meio de uma balança analítica e um dispositivo de pesagem externo. Esta estratégia também é muito útil para realizar ensaios magnéticos em amostras sólidas e em solução, sob condições laboratoriais de rotina. As taxas observadas foram proporcionais à magnetização global das nanopartículas, confirmando a previsão teórica baseada nas equações magnetoforéticas.

Surpreendentemente, Toma^{48–50} mostrou que o comportamento de magnetização das nanopartículas superparamagnéticas contendo íons paramagnéticos em solução aquosa difere daquele obtido para as partículas secas usando a técnica de VSM, sugerindo a influência das interações dipolar e superexchange, incluindo a formação de pontes carboxilato promovendo interações ferromagnéticas entre os centros paramagnéticos externos (Figura 9).

Figura 9. Núcleo superparamagnético interagindo com os íons paramagnéticos fixados em solução (A) e na forma seca (B) onde os grupos carboxilato disponíveis podem atuar como pontes promovendo interações ferromagnéticas entre os centros paramagnéticos externos (não mostrado)

1.9. NANOTECNOLOGIA NA RECUPERAÇÃO DE METAIS

Nanopartículas superparamagnéticas funcionalizadas podem ser empregadas para a captura, transporte e eletrodeposição de soluções de cobre^{3,9,11,21}. Com base em seu desempenho versátil, uma abordagem alternativa promissora para o processo de hidrometalurgia convencional pode ser desenvolvida, permitindo a produção de metal sob condições competitivas e sustentáveis, proporcionadas pela possibilidade de recuperar e reciclar as nanopartículas superparamagnéticas. Elas são portadores magnéticos excepcionais que exibem uma resposta de magnetização muito grande como consequência da predominância de domínios magnéticos únicos, além de uma

área superficial muito grande para interagir com as espécies químicas em solução.

As nanopartículas devem ser protegidas por um revestimento de sílica para melhorar sua resistência química. Além disso, sua superfície externa deve ser funcionalizada para obter a maior densidade possível dos agentes complexantes, maximizando a captação dos íons metálicos de interesse¹⁵. Após complexação, as nanopartículas superparamagnéticas carregadas com os íons metálicos complexados podem ser capturadas e confinadas magneticamente, de tal forma que seu conteúdo metálico pode ser facilmente liberado das partículas por um simples tratamento ácido-base, ou pela deposição eletroquímica in situ. Então, as partículas podem retornar ao processo, fornecendo uma estratégia sustentável e reciclável, capaz de interagir com os elementos sem usar qualquer procedimento de solvente, resina, filtração ou precipitação.

Funcionalizações específicas com grupos tiois exibiram excelentes desempenhos de adsorção para Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} com rápidas taxas de adsorção, seletividade e grande capacidade de adsorção³⁰.

1.11. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Para compreender adequadamente um processo de adsorção e dessorção, precisamos entender dois ingredientes básicos: equilíbrio e cinética. Com relação aos processos de adsorção/dessorção, os dados termodinâmicos fornecem apenas informações sobre o estado final de um sistema, mas a cinética lida com mudanças nas propriedades químicas ao longo do tempo. O crescimento da cinética de adsorção é de interesse para muitos aspectos da química de superfície, desde a compreensão dos mecanismos de

adsorção/dessorção até problemas mais práticos, como catálise, corrosão e remoção de componentes poluentes das soluções^{30,31,51-59}.

Vários modelos podem ser usados para analisar a cinética do processo de sorção. Saeid Azizian⁵⁸ sugeriu deduções para a taxa de sorção de solutos a partir de uma solução diluída ou concentrada. A equação da taxa de pseudo-primeira ordem é:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q)$$

Integrando a equação acima com os limites de $t = 0$ até $t = t$ e $q = 0$ até $q = q$, temos

$$\ln \frac{(q_e - q)}{q_e} = -k_1 t,$$

onde q e q_e referem-se a massa de soluto sorvido por massa de sorvente a qualquer momento e no equilíbrio, respectivamente, e k_1 é a constante de taxa de sorção de primeira ordem.

Outro modelo para a análise da cinética de sorção é pseudo-segunda ordem. A lei de taxas para este sistema é expressada como:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2$$

Integrando a equação acima com os limites de $t = 0$ até $t = t$ e $q = 0$ até $q = q$, temos

$$\frac{1}{(q_e - q)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t$$

onde k_2 é a constante de taxa de sorção de pseudo-segunda ordem. A equação acima, pode ser rearranjada para obter uma forma linear,

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

O gráfico de t/q versus t fornece uma linha reta com inclinação de $1/k_2 q_e^2$ e intercepto de $1/q_e$. Assim, o grama de soluto sorvido por grama de sorvente no equilíbrio (q_e) e a constante de absorção (k_2) poderiam ser avaliados a partir do coeficiente angular e linear, respectivamente.

Em concentrações iniciais altas de soluto (sorbato) a equação geral se converte em um modelo de pseudo-primeira ordem e na concentração inicial mais baixa de soluto se converte em um modelo de pseudo-segunda ordem. Em outras palavras, o processo de sorção obedece a cinética de pseudo-primeira ordem na concentração inicial alta de soluto, enquanto obedece ao modelo de cinética de pseudo-segunda ordem na menor concentração inicial de soluto.

1.12. ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Giles et al. (1974)^{60,61} propuseram uma modelagem geral de isotermas de sorção, na qual 4 casos particulares são agora usados como as 4 formas principais da isoterma comumente observada (Figura 10).

Figura 10. Os quatro principais tipos de isotermas (Giles et al., 1974)

A *isoterma* “C” é uma curva partindo inicialmente da origem (Fig. 10a). Significa que a relação entre a concentração do composto que permanece em solução e do que se encontra no sólido é a mesma em qualquer concentração. Essa proporção é geralmente chamada de "coeficiente de distribuição" ou "coeficiente de partição": K_d ou K_p ($L.kg^{-1}$). A *isoterma* “C” é frequentemente usada como uma aproximação fácil de usar (para uma faixa estreita de concentração ou concentrações muito baixas, como observada para poluentes vestigiais), em vez de uma descrição precisa. Mas a simplicidade desta isoterma não deve justificar seu uso sem verificação, caso contrário poderia levar a conclusões errôneas. Por exemplo, se o sólido tiver uma quantidade limitada de locais de adsorção, a isoterma pode ser não linear devido a um possível patamar de saturação.

A *isoterma* “L” apresenta uma relação entre a concentração do composto remanescente em solução e adsorvida no sólido que diminui quando a concentração do soluto aumenta, proporcionando uma curva côncava (Fig. 10b). Esta curva sugere uma saturação progressiva do sólido. Geralmente, descrita em dois subgrupos: (i) a curva atinge um platô assintótico estrito (o sólido tem uma capacidade de sorção limitada) e (ii) a curva não atinge nenhum patamar (o sólido não mostra claramente uma capacidade limitada de sorção). Mas muitas vezes parece praticamente difícil saber se uma isoterma pertence ao primeiro ou ao segundo subgrupo.

A *isoterma* “H” é apenas um caso particular da *isoterma* “L”, onde a inclinação inicial é muito alta (Fig. 10c). Este caso foi distinguido dos outros porque o composto exibe algumas vezes uma alta afinidade pelo sólido que a inclinação inicial não pode ser distinguida do infinito, mesmo que não faça sentido do ponto de vista termodinâmico.

A *isoterma "S"* é uma curva sigmoidal e, portanto, tem um ponto de inflexão (Fig. 10d). Este tipo de isoterma é sempre o resultado de pelo menos dois mecanismos opostos. Os compostos orgânicos não polares são um caso típico: eles têm baixa afinidade com as argilas. Mas assim que uma superfície de argila é coberta por estes compostos, outras moléculas orgânicas são adsorvidas mais facilmente.

Esse fenômeno é chamado de "adsorção cooperativa" e também é observado para os surfactantes^{62,63}. A presença de um ligante solúvel também pode fornecer uma isoterma sigmoidal para espécies metálicas. Em baixas concentrações de metal, a adsorção é limitada pela presença do ligante. O ligante deve estar saturado e depois a adsorção ocorre normalmente. O ponto de inflexão ilustra a concentração para a qual a adsorção supera a complexação.

Outro modelo muito comum é baseado em hipóteses de reação proposto por Langmuir⁶⁴, em 1918. Várias pesquisas vem sendo desenvolvidas utilizando tal modelo^{10,14,15,17,28,31,36,37,41,51,63,65–72}.

Supõe-se que o sólido tenha uma capacidade de adsorção limitada Q_{max} . Todos os sítios de adsorção (i) são considerados idênticos, (ii) cada sítio retém uma molécula do composto dado e (iii) todos os locais são energética e estericamente independentes da quantidade adsorvida. Então, a seguinte reação é considerada:

Como as atividades das espécies adsorvidas não são claramente definidas termodinamicamente, a lei de ação de massa não pode ser diretamente aplicada a essa reação. No entanto, foi proposto assumir os coeficientes de atividade superficial iguais a unidade e calcular as atividades a partir da seguinte constante de equilíbrio:

$$K_{eq} = \frac{\theta_{ocupados}}{C_{eq} \cdot \theta_{livres}}$$

onde $\theta_{ocupados}$ é a quantidade de sítios ocupados no sólido e θ_{livres} é a quantidade de sítios livres no sólido. Assumindo que a soma dos sítios ocupados com os sítios livres resultaria no máximo de sítios possíveis presentes no sólido,

$$\theta_{m\acute{a}x} = \theta_{ocupados} + \theta_{livres}$$

podemos chegar a seguinte razão entre sítios ocupados pelo máximo de sítios possíveis:

$$\frac{\theta_{ocupados}}{\theta_{m\acute{a}x}} = \frac{K_{eq} C_{eq}}{1 + K_{eq} C_{eq}}$$

Para determinar o número de sítios ocupados, efetua-se o cálculo da quantidade de massa do componente adsorvido dividido pelo quantidade de adsorvente utilizado:

$$q = \frac{(C_{inicial} - C_{equil\acute{b}rio}) \cdot (Volume\ solução)}{Massa\ de\ adsorvente}, em \left(\frac{mg}{g} \right).$$

Assumindo que o máximo de sítios possíveis apresenta a mesma unidade de medida dos sítios ocupados, temos

$$\frac{q}{q_{m\acute{a}x}} = \frac{K_{eq} C_{eq}}{1 + K_{eq} C_{eq}}$$

cujas linearização pode ser tomada pelo inverso de q versus o inverso da concentração de equilíbrio

$$\frac{1}{q} = \left(\frac{1}{K_{eq} q_{m\acute{a}x}} \right) \cdot \frac{1}{C_{eq}} + \left(\frac{1}{q_{m\acute{a}x}} \right)$$

1.13. POTENCIAL ZETA

O cálculo do potencial zeta é feito por meio da equação de Henry, determinando a mobilidade eletroforética das partículas dispersas em solução. A mobilidade eletroforética é obtida por meio da realização de um experimento

de eletroforese na amostra e da medição da velocidade das partículas usando a medida da técnica chamada Laser Doppler Velocimetry (LDV).

Potencial zeta e dupla camada elétrica

O desenvolvimento de uma carga líquida na superfície da partícula afeta a distribuição de íons na região interfacial circundante, resultando em uma concentração aumentada de íons contrários (íons de carga oposta à da partícula) perto da superfície (Figura 11).

A camada líquida que envolve a partícula apresenta duas partes (*Electrical double layer*); uma região interna, chamada de camada de Stern (*Stern layer*), onde os íons estão fortemente ligados e uma região externa, difusa (*Diffuse layer*), onde eles estão menos firmemente ligados; assim, existe uma dupla camada elétrica em torno de cada partícula. Dentro da camada difusa existe um limite físico dentro do qual os íons e partículas formam uma entidade estável. Quando uma partícula se move (por exemplo, devido à gravidade), íons dentro deste limite movem-se com ela, mas quaisquer íons além do limite não viaja com a partícula. Esse limite é chamado de superfície de cisalhamento hidrodinâmico ou plano de escorregamento (*Slipping plane*).

O potencial que existe neste limite é conhecido como o potencial Zeta.

Figura 11. Modelo representativo de partículas carregadas positivamente, na camada de Stern, com uma segunda camada negativa na superfície de cisalhamento..

A magnitude do potencial zeta fornece uma indicação da potencial estabilidade do sistema coloidal. Um sistema coloidal é quando um dos três estados da matéria: gás, líquido e sólido, é finamente disperso em um dos outros. Para esta técnica, estamos interessados nos dois estados: um sólido disperso num líquido e um líquido disperso num líquido, isto é, uma emulsão.

Se todas as partículas em suspensão tiverem um grande potencial zeta negativo ou positivo, tenderão a repelir-se e não haverá tendência para flocular. No entanto, se as partículas tiverem baixos valores de potencial zeta, então não haverá força para impedir que as partículas se juntem e floculem. A linha divisória geral entre suspensões estáveis e instáveis é geralmente tomada em + 30mV ou -30mV. Partículas com potenciais zeta mais positivos que + 30mV ou mais negativos que -30mV são normalmente consideradas estáveis.

O fator mais importante que afeta o potencial zeta é o pH. Um valor potencial zeta por si só sem um pH citado é um número virtualmente sem sentido.

Imagine uma partícula em suspensão com um potencial zeta negativo. Se mais álcali for adicionado a esta suspensão, então as partículas tenderão a adquirir uma carga mais negativa. Se ácido é então adicionado a esta suspensão, um ponto será atingido onde a carga negativa é neutralizada. Qualquer adição adicional de ácido pode causar uma acumulação de carga positiva. Portanto, um potencial zeta versus curva de pH será positivo em pH baixo e inferior ou negativo em pH alto.

O ponto onde o gráfico passa pelo potencial zeta zero é chamado de ponto isoelétrico e é muito importante em termos práticos. Normalmente, é o ponto em que o sistema coloidal é menos estável. Um gráfico típico do potencial zeta versus pH é mostrado abaixo (Figura 12).

Figura 12. Exemplo evidenciando o ponto isoelétrico na região de pH menor que 6.

Efeitos eletrocinéticos

Uma consequência importante da existência de cargas elétricas na superfície das partículas é que elas exibirão certos efeitos sob a influência de um campo elétrico aplicado. Estes efeitos são definidos coletivamente como efeitos eletrocinéticos. Existem quatro efeitos distintos, dependendo da maneira pela qual o movimento é induzido:

- Eletroforese:

O movimento de uma partícula carregada em relação ao líquido é suspenso sob a influência de um campo elétrico aplicado.

- Eletroosmose:

O movimento de um líquido em relação a uma superfície carregada estacionária sob a influência de um campo elétrico.

- Potencial de transmissão:

O campo elétrico gerado quando um líquido é forçado a fluir por uma superfície carregada estacionária.

- Potencial de Sedimentação:

O campo elétrico gerado quando as partículas carregadas se movem em relação a um líquido estacionário.

Eletroforese

Quando um campo elétrico é aplicado através de um eletrólito, partículas carregadas suspensas no eletrólito são atraídas para o eletrodo de carga oposta. Forças viscosas agindo sobre as partículas tendem a se opor a esse movimento (Figura 12).

Figura 13. Laser Doppler Velocimetry: técnica usada para medir a velocidade da mobilidade das partículas quando atraídas pela carga oposta presente no eletrodo.

Quando o equilíbrio é alcançado entre essas duas forças opostas, as partículas se movem com velocidade constante. A velocidade da partícula depende dos seguintes fatores:

- Força do campo elétrico ou gradiente de tensão.
- A constante dielétrica do meio.
- A viscosidade do meio.
- O potencial zeta

A velocidade de uma partícula em um campo elétrico é comumente referida como sua mobilidade eletroforética. Com esse conhecimento, podemos obter o potencial zeta da partícula pela aplicação da equação de Henry.

A equação de Henry é:

$$U_E = \frac{2\varepsilon z f(k_a)}{3\eta}$$

Onde:

z : potencial zeta.

U_E : mobilidade eletroforética.

ε : Constante dielétrica.

η : Viscosidade

$f(k_a)$: função de Henry.

Dois valores são geralmente usados como aproximações para a determinação de $f(k_a) - 1,5$ ou $1,0$.

Determinações eletroforéticas do potencial zeta são mais comumente feitas em meios aquosos em moderada concentração de eletrólitos. A função de Henry neste caso é $1,5$, e é referido como a aproximação de Smoluchowski. Assim, o cálculo do potencial zeta da mobilidade é simples para sistemas que se ajustam ao modelo de Smoluchowski, isto é, partículas maiores que cerca de $0,2$ micron dispersas em eletrólitos contendo mais do que 10^{-3} mol.L⁻¹ de sal.

A aproximação de Smoluchowski é usada para a célula capilar dobrada e a célula de imersão universal quando usada com amostras aquosas. Para partículas pequenas em constante dielétrica baixa, o valor da função de Henry se torna $1,0$ e permite um cálculo igualmente simples. Isso é conhecido como a aproximação de Huckel. Medições não aquosas geralmente utilizam essa consideração.

A mobilidade eletroforética é medida diretamente com a conversão para o potencial zeta sendo inferida a partir de considerações teóricas.

A essência de um sistema clássico de micro-eletroforese é uma célula com eletrodos em cada extremidade à qual um potencial é aplicado. As partículas se movem em direção ao eletrodo de carga oposta, sua velocidade é medida e expressa em força de campo unitário como sua mobilidade.

A Laser Doppler Velocimetry (LDV) é uma técnica bem estabelecida em engenharia para o estudo do fluxo de fluidos em uma ampla variedade de situações, desde fluxos supersônicos em torno de pás de turbinas em motores a jato até a velocidade de seiva subindo no caule de uma planta.

Em ambos os exemplos, é na verdade a velocidade de partículas minúsculas dentro dos fluxos fluidos que se movem à velocidade do fluido que estamos medindo. Portanto, o LDV está bem posicionado para medir a velocidade das partículas que se movem através de um fluido em um experimento de eletroforese.

O detector é focado de modo a retransmitir a dispersão das partículas na célula.

Figura 14. Esquema representando a incidência e detecção do laser na técnica LDV.

A luz espalhada em um ângulo de 17° é combinada com o feixe de referência (Figura 14). Isto produz um sinal de intensidade flutuante onde a taxa de flutuação é proporcional à velocidade das partículas. Um processador de sinal digital é usado para extrair as frequências características na luz difusa.

Um refinamento do sistema envolve a modulação de um dos feixes de laser com um espelho oscilante. Isto dá uma medida inequívoca do sinal do potencial zeta.

Um segundo benefício do modulador é que partículas de mobilidade baixas ou nulas fornecem um sinal igualmente bom, portanto a medição é tão precisa quanto para partículas com alta mobilidade. Essa técnica garante um

resultado preciso em questão de segundos, com possivelmente milhões de partículas observadas.

Eletrosmose

As paredes das células capilares carregam uma carga superficial de modo que a aplicação do campo elétrico necessário para observar a eletroforese faz com que o líquido adjacente às paredes sofra um fluxo eletrosmótico. Partículas coloidais estarão sujeitas a esse fluxo sobreposto à sua mobilidade eletroforética. No entanto, em um sistema fechado, o fluxo ao longo das paredes deve ser compensado por um fluxo reverso no centro do capilar.

Há um ponto na célula em que o fluxo eletrosmótico é zero - onde os dois fluxos de fluido são cancelados. Se a medição for então realizada neste ponto, a velocidade da partícula medida será a velocidade eletroforética verdadeira. Esse ponto é chamado de camada estacionária. É onde os dois feixes de laser se cruzam; o potencial zeta medido é, portanto, livre de erros eletrosmóticos.

Figura 15. Modelo da eletrosmose.

2. OBJETIVOS

O LQSN já vem se dedicando há vários anos, ao desenvolvimento do processo de nanohidrometalurgia magnética, explorando a captura de metais estratégicos como Cu, Ag, Hg, e terras raras por meio de nanopartículas superparamagnéticas funcionalizadas com aminas, tióis e DTPA^{11,15,17,52}. Outra alternativa tem sido o uso de carvão ativado como material adsorvente ancorado em nanopartículas superparamagnéticas. Os trabalhos no Laboratório prosseguem com a captura de metais preciosos, como Au e Pd, principalmente de rejeitos eletrônicos. O processamento nanohidrometalúrgico também tem proporcionado uma rota alternativa para a separação dos íons de lantanídeos, com alta eficiência, aplicável por exemplo, ao processamento da monazita, que é um dos minérios mais importantes de terras raras no Brasil. Além disso, a metodologia tem permitido um avanço analítico muito importante, representado pelo efeito de pré-concentração magnética sobre os eletrodos, intensificando a resposta eletroquímica e conseqüentemente, melhorando os limites de detecção. Outra aplicação explorada tem sido o tratamento de efluentes, visando a captura de metais relevantes ou mesmo tóxicos, na área de processamento ambiental.

Sob o ponto de vista conceitual, a nanohidrometalurgia magnética pode ser descrita a partir do equacionamento dos processos de equilíbrio de complexação em solução, envolvendo as nanopartículas e os íons metálicos presentes. As nanopartículas têm características especiais, como a existência de cargas elétricas e alta área superficial além de apresentar uma relativa mobilidade em solução. Por outro lado, a presença de grupos moleculares na superfície acentua a resposta química, provocada pelos efeitos de maior concentração local. Entretanto a modelagem definitiva dos processos ainda está longe de ser efetivada.

A hipótese de mera adsorção química na superfície pode ser considerada demasiadamente pobre, pois os equilíbrios envolvem reações de complexação e incorporam todos os quesitos da química de coordenação. Sob o ponto de vista físico-químico, a mobilidade das nanopartículas pode ser expressa por uma constante de difusão, diferindo portanto do tratamento da simples adsorção em superfícies sólidas, ou estáticas. Porém, até que ponto as nanopartículas podem ser tratadas como espécies moleculares ainda continua sem resposta.

Nesta Tese, o objetivo principal foi estudar os equilíbrios de complexação envolvendo nanopartículas e íons metálicos em solução. A aproximação mais simples para lidar com esses sistemas, ainda tem sido o modelo implícito que pode ser expresso pelas isothermas de Langmuir. Nesse modelo, considera-se como ponto de partida as reações entre os grupos funcionais das nanopartículas e os íons metálicos livres em solução. A partir do equacionamento dos equilíbrios, estabelece-se uma constante condicional global, definida em termos da percentagem de sítios ocupados (complexados) e sítios livres nas nanopartículas, na presença dos íons metálicos livres em solução. A partir da análise dos íons metálicos ligados e livres, pode-se formular as equações e levantar as isothermas de Langmuir para acessar as constantes de equilíbrio associadas. Entretanto, esse procedimento geralmente é feito em bateladas, processando um grande número de amostras individuais para serem analisadas isoladamente, o que o processo demasiadamente exaustivo e problemático.

A busca de alternativas mais adequadas, para estudo dos equilíbrios envolvidos foi outro objetivo perseguido nesta Tese. Com essa intenção foram investigados os equilíbrios envolvidos na complexação de íons metálicos com as nanopartículas superparamagnéticas funcionalizadas por meio da monitoração através das medidas de potencial zeta. Ao contrário da metodologia anterior, as

medidas de potencial zeta podem ser feitas de forma contínua ou sucessiva, como em um procedimento normal de titulação, respeitando-se os tempos exigidos para atingir o equilíbrio ou reprodutibilidade das medidas. Dessa forma, utiliza-se apenas uma solução de partida, com uma quantidade fixa de nanopartículas, e titula-se por meio da adição de quantidades sucessivas de solução com o íon metálico. Os recursos de titulação zeta devem estar disponíveis no equipamento utilizado.

A titulação monitorada pelos potenciais zeta foi trabalhada em detalhes nesta Tese, e foi considerada o aspecto mais relevante apresentado, pelo seu caráter inédito aplicado à análise das isotermas de Langmuir. Essa nova metodologia permitiu aprofundar os estudos de influências de variáveis, como os contra-íons, tornada acessível por meio dos potenciais zeta. De fato, as novas informações obtidas foram surpreendentes, abrindo novas perspectivas de estudo de equilíbrios com nanopartículas em solução.

Outro objetivo original era desenvolver aplicações das nanopartículas incorporando íons metálicos complexados, na interação com biomoléculas, da mesma forma como tem sido feito nos processos conhecidos como cromatografia de afinidade. Nesses processos conhecidos, superfícies de resinas ou material suporte são funcionalizados com agentes complexantes para íons metálicos, e depois utilizados na cromatografia explorando a afinidade desses íons metálicos com biomoléculas, principalmente com alto teor de histidina. A complexação das biomoléculas com os íons metálicos suportados ocorre através dos grupos imidazóis, e permite discriminar biomoléculas e mesmo células, das que não apresentam esses grupos. O uso de nanopartículas superparamagnéticas como suporte torna o processo mais eficiente, pois pode ser aplicado diretamente nas soluções, dispensando o uso de colunas e eluentes,

pois a separação das biomoléculas é feita pela simples aplicação de um ímã externo. Além disso, as partículas podem ser facilmente coletadas e monitoradas por microscopia e técnicas espectrocópicas, abrindo novas perspectivas de trabalho.

Nesta tese, a cromatografia magnética por afinidade foi testada na captura da mioglobina, ainda de forma preliminar, como prova de conceito.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS PARA SÍNTESE E SOLUÇÕES

Os sais inorgânicos $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, solução de hidróxido de amônio, [3-(2-Aminoetilamino)propyl]trimetoxissilano, hidróxido de tetrametilamônio e benzeno foram obtidos pela Sigma-Aldrich.

3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

No início, as imagens de AFM foram adquiridas com um microscópio PicoScan 2100 (Molecular Imaging) com controlador MAC Mode (Molecular Imaging) operando no modo MAC Mode AFM usando cantilevers MACLevers do tipo 2 (frequência de ressonância $\sim 60\text{kHz}$; $k \sim 2,8\text{N.m}^{-1}$). O *setpoint* empregado sempre era o menor possível, iniciando com 90%, e reduzido conforme a necessidade. As imagens eram registradas com resolução variando de 256, 512 até 1024 pixels, e com velocidade de aquisição variando de 0,25Hz a 1Hz. Mais recentemente, as medidas foram feitas com um microscópio AFM da Nanosurf, recém instalado no Laboratório.

Preparo da amostra: uma fração da suspensão da amostra diluída em água, cerca de $5\mu\text{L}$, é depositada em mica (Ted Pella Inc) previamente clivado. As imagens de AFM são registradas em ambiente aberto, após evaporação completa do solvente da superfície da mica. As imagens de AFM são tratadas e analisadas usando o programa Gwyddion.

Os espectros de fluorescência de raio x por energia dispersiva (EDXRFS) foram obtidos sob temperatura ambiente num espectralômetro EDX Modelo EDX-720 da Shimadzu, que emprega tubo de Rh, voltagem de 15-50 kV, corrente

variável 1-1000uA e detector semiconductor de Si(Li) refrigerado à temperatura do nitrogênio líquido. Para as medidas de adsorção de cátions cobre (II), zinco (II), níquel (II) e cobalto (II) foram utilizadas soluções aquosas padronizadas e análise direta da solução antes e após os processos de adsorção.

Os espectros de transmitância na região do infravermelho foram obtidos com um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier da marca Brucker, modelo Alpha, empregando-se pastilha de KBR a 0,5% em massa do material, homogeneizadas com auxílio de almofariz e pistilo de ágata e prensadas com 8 ton.cm⁻² por 15 minutos sob vácuo no empastilhador. As análises foram realizadas com acumulação de 24 espectros e resolução de 1 cm⁻¹.

As determinações do tamanho das nanopartículas por espalhamento de luz dinâmico foram realizadas empregando equipamento Zetasizer Nanorange da empresa Malvern, utilizando cubetas de plástico de 4 mL com caminho óptico de 1 cm, fazendo-se uso de metodologia padrão do equipamento em meio aquoso à 25°C.

O processo de agitação das soluções para o fenômeno de adsorção das soluções foi realizado em incubadora termostaticada com agitação orbital da marca Tecnal, modelo TE-420, empregando-se 160rpm de agitação à 30°C.

Os espectros de absorção da mioglobina em meio aquoso na região do uv-vis foram realizados num espectrofotômetro de marca Agilent, modelo HP8453, com detector de arranjo de diodos e utilizando-se cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico e de 3,5 cm³ de volume.

As medidas de magnetismo foram feitas com um magnetômetro de amostra vibrante, VSM (vibrating sample magnetometer) da EG&G Princeton

Applied Research, modelo 4500, do Instituto de Física da USP, à temperatura ambiente.

Metodologia

Para avaliar a adsorção de materiais, foi de suma importância escolher um modelo que mais se aproxima das condições reais da adsorção. Note-se que diferentes modelos de adsorção podem ser adotados para nanomateriais^{10,14,15,28,31,36,37,41,51,63,65–67,69}. O modelo de Langmuir mostrou-se particularmente adequado para essa finalidade, por manter uma analogia química com os equilíbrios que ocorrem nas espécies moleculares em solução.

Geralmente, para a construção da isoterma de adsorção; são feitas análises em bateladas, da solução do adsorbato antes e depois da aplicação do material adsorvente. Nesse procedimento, uma determinada massa de adsorvente é pesada e adicionada em solução conhecida, sendo necessário realizar o mesmo procedimento para todos os pontos necessários na construção da isoterma. As análises apresentam uma faixa de concentração que pode variar de 100 mg.L⁻¹ até 1500 mg.L⁻¹ de adsorbato.

Aliquotas dessa solução são analisadas, antes e depois da adição de adsorvente, para que seja calculado o valor, em massa, de material adsorvido. Os parâmetros a serem definidos como, volume e concentração da solução combinados com o valor da massa de adsorvente suficiente para máxima adsorção, tornam este método muito dispendioso chegando a levar dias para se estabelecer as condições ideais de análise para construção de uma isoterma.

No caso da determinação de metais, o equipamento empregado faz a medida da concentração da solução, EDXRFS, apresenta oscilações consideráveis de tensão ou corrente elétrica, a ponto de ser necessário que

todas as amostras sejam analisadas simultaneamente, sejam amostras antes ou depois da adsorção. Sendo necessário a construção de uma curva padrão para a solução ao mesmo tempo em que se analisa a solução após adsorção. Este procedimento limita para 8 a quantidade de pontos da isoterma de adsorção, uma vez que o equipamento oferece 16 compartimentos.

Buscando uma nova abordagem para construção da isoterma de adsorção, foram realizadas análises na carga superficial (potencial zeta) das nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas com o grupo [3-(2-Aminoetilamino)propyl]trimetoxisilano em função da adição de adsorbato em solução, em método contínuo, não mais em batelada. A partir desses dados, o de adsorção foi acompanhando pela variação da carga superficial das nanopartículas, permitindo estimar a quantidade de sítios livres e ocupados, e dessa forma construir uma nova versão de isoterma de Langmuir.

4. RESULTADOS

4.1. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS FUNCIONALIZADAS

As nanopartículas de óxido de ferro foram sintetizadas pelo método da co-precipitação, que consiste na adição de sais de ferro em uma solução de hidróxido de amônio, sob agitação mecânica e purgada com gás nitrogênio. A estequiometria entre os sais de ferro e um excesso de hidróxido de amônio é extremamente determinante na obtenção de nanopartículas com tamanho médio abaixo de 100nm.

O excesso de solução básica foi estabelecido segundo a seguinte relação⁷³:

$$R = \frac{[NH_4OH]}{[Fe^{2+}] + [Fe^{3+}]} \geq 2,67$$

Inicialmente foram introduzidos em balão de fundo redondo solução de amônia e colocada sob agitação de 500rpm. Logo em seguida, foram misturadas duas soluções contendo os sais de sulfato de ferro(II) e sulfato de ferro(III) na estequiometria de 1:2. Essa solução de sais de ferro foram adicionadas rapidamente na solução de amônia já em agitação. A solução foi estabilizada com hidróxido de tetrametil amônio (TMAOH) e mantida a agitação por 1 minuto.

Uma alíquota dessa solução estabilizada foi separada para análise microscópica para verificar o tamanho médio das partículas. Na Figura 16 temos o resultado, mostrando que as nanopartículas, umas vez secas e sem camadas de solvatação, apresentam um tamanho médio de 50nm. Com este tamanho podemos garantir a existência de monodomínios

Figura 16. Microscopia eletrônica de força atômica na solução de nanopartículas de óxido de ferro estabilizadas com hidróxido de tetrametil amônio (TMAOH).

magnéticos, o que confere às nanopartículas a característica de superparamagnetismo, que será impressindível nos procedimentos de separação magnéticas futuras para separação do meio aquoso a ser tratado.

As nanopartículas de óxido de ferro foram separadas magneticamente e lavadas com água e acetona; posteriormente foram deixadas em dessecador por 24h e trituradas em almofariz de ágata.

Em uma segunda etapa, foi preparada uma mistura de benzeno e amino-etil-amino-propil-trimetóxisilano (AEAPTMS) e adicionada em balão de fundo redondo, permanecendo sob agitação mecânica de 200 rpm. As nanopartículas foram ressuspensas em solução de hidróxido de amônio e adicionadas, gota a gota, na mistura de benzeno, que estava sob agitação.

A mistura permaneceu sob agitação mecânica por 24h; o óxido de ferro foi separado magneticamente e lavado com água e acetona; este material foi colocado em dessecador por 24h. Para verificar a funcionalização do óxido de ferro, foram realizados Infravermelho do óxido de ferro não funcionalizado e funcionalizado com AEAPTMS.

Na Figura 17 notamos a presença das bandas características do óxido de ferro, localizadas na faixa de 750 a 400 cm^{-1} . A banda correspondente ao estiramento Si – O, localizado em 1000 cm^{-1} , mostra que as nanopartículas de óxido de ferro foram funcionalizadas com o AEAPTMS pelo método acima descrito. Na faixa compreendida entre 1250 a 1750 cm^{-1} , temos as bandas do estiramento N – C; nota-se a presença de dois picos finos nesta mesma faixa tanto nas nanopartículas não funcionalizadas como nas nanopartículas funcionalizadas; estes estiramentos se referem ao contra-íon sulfato, utilizado na síntese do óxido de ferro. A presença de estiramentos C – H, em 3000 cm^{-1} , também torna evidente a funcionalização das nanopartículas de óxido de ferro.

Figura 17. Espectro de infravermelho das nanopartículas. Em preto, as nanopartículas sem a funcionalização MagNP; em azul, as nanopartículas funcionalizadas com o grupo AEAPTMS (MagNP@en).

As nanopartículas de óxido de ferro superparamagnéticas (MagNP) sem recobrimento superficial foram analisadas em tamanho e carga superficial com a variação do pH, partindo de uma solução ácida até básica. Esta titulação ácido-base permitiu determinar o ponto isoeletrônico nas MagNP, que se encontra em pH 6,5.

A Figura 18 apresenta os dados da carga superficial e do tamanho médio das partículas durante a titulação ácido-base. Nota-se que o tamanho médio (em preto) sofre variações consideráveis conforme o se aproxima do ponto isoelétrico; ao passo que o aumento do pH para regiões mais básicas, faz como que as nanopartículas retornem ao seu tamanho inicial, chegando a reduzir seu diâmetro médio, que inicialmente era de 200nm, para diâmetros médios da ordem de 100nm.

As nanopartículas apresentam um tamanho médio de 200nm em regiões ácidas, compreendida na faixa de $3,5 < \text{pH} < 5$; e um tamanho médio de 100nm em regiões básicas, compreendida na faixa de $7,5 < \text{pH} < 9,5$.

Figura 18. Titulação ácido-base de nanopartículas de óxido de ferro (MagNP) sem recobrimento superficial. Em azul, tamanho médio das MagNP; em preto, potencial zeta das MagNP com o aumento do pH do meio. Ponto isoelétrico das MagNP localizado em pH 6,5.

Foi realizado uma titulação ácido-base nas nanopartículas funcionalizadas (MagNP@en), onde foi constatado uma mudança considerável no ponto isoeletrônico. A Figura 19 apresenta os dados tanto da MagNP (preto)

quanto das MagNP@en (vermelho). Notamos que ocorre um deslocamento do ponto isoelétrico para pH 11, evidenciando o caráter básico dos grupos funcionais amino presentes na funcionalização com AEAPTMS.

Figura 19. Titulação ácido-base; em preto, nanopartículas de óxido de ferro (MagNP); em vermelho, nanopartículas funcionalizadas (MagNP@en). Ponto isoelétrico das MagNP@en localizado em pH 11.

Importante ressaltar que a faixa de pH compreendida entre $3 < \text{pH} < 9$ apresenta uma estabilidade de carga superficial, o que caracteriza uma boa suspensão no meio aquoso utilizado.

Estas análises permitem dizer que as nanopartículas funcionalizadas com AEAPTMS (MagNP@en) apresentam grupos funcionais amino em sua superfície, permitindo que tais grupos funcionem como sítios ativos para complexações de metais presentes em solução. O meio aquoso demonstrou-se muito favorável para trabalhos em faixa de pH levemente ácidos, o que permitirá uma análise de soluções de metais de transição sem a ocorrência de hidrólises,

o que dificultaria as análises de adsorção das MagNP@en pelos metais a serem estudados.

Uma vez que o grupo amino apresenta grande afinidade pelo cátion Cobre (II), foi estudado o comportamento das MagNP@en na presença deste íon, mas também de outros possíveis cátions que poderiam concorrer com a complexação, como Zinco, Níquel e Cobalto. Todas as análises foram feitas em meio aquoso mantendo o pH na faixa levemente ácida.

4.2. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Foram realizados testes de adsorção de íons Cobre (II) pelas MagNP@en; inicialmente pesou-se 10 mg de nanopartículas para posteriormente serem dispersas em solução 25 mmol.L⁻¹ de sulfato de cobre, que foi agitado em shaker na rotação de 160 rpm em temperatura constante de 30°C. Preparou-se, simultaneamente, 8 amostras idênticas e colocadas ao mesmo tempo no agitador. A cada 10 minutos foi retirada uma amostra para efetuar a separação magnética das nanopartículas. Ao término de 60 minutos, as últimas duas amostras foram retiradas com um espaço de 30 minutos.

A solução sobrenadante foi coletada e analisada sua concentração de íons cobre após o tratamento de adsorção. Os dados encontram-se apresentados na Figura 20. Os valores calculados de q_e (diferença da quantidade de metal na solução relativo à quantidade de nanopartícula utilizada) mostram que logo nos primeiros 20 minutos de tratamento, as nanopartículas já apresentam uma adsorção máxima de saturação.

Figura 20. Cinética de adsorção das MagNP@en (10 mg) em solução de sulfato de cobre na concentração de 25 mmol.L⁻¹.

Os modelos cinéticos estudados são apresentados nas Figuras 21 e 22. Nota-se, ao comparar as duas Figuras, que o ajuste pode ser feito tanto com a cinética de pseudo-primeira ordem, como a de pseudo-segunda ordem, sendo a última característica de adsorção em baixas concentrações iniciais. A Tabela 1 apresenta as equações dos modelos, bem como suas respectivas linearizações.

Tabela 1. Equações para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e suas respectivas linearizações.

	Equação	Linearização
Pseudo-primeira ordem	$\frac{dq_t}{dt} = -k(q_e - q_t)$	$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - kt$
Pseudo-segunda ordem	$\frac{dq_t}{dt} = -k(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e}$

Figura 21. Linearização do modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

Figura 22. Linearização do modelo cinético de pseudo-segunda ordem

4.3. CARACTERIZAÇÃO DA ADSORÇÃO

A carga superficial das nanopartículas foi analisada com o aumento da concentração de íons cobre (II) em solução. Foram pesados 10mg de nanopartículas, dispersas em 15 mL de água e sonicadas por 2 minutos para dispersão; nesta dispersão foi adicionado quantidades crescentes de íons cobre até atingir a concentração de 25 mmol.L⁻¹.

A Figura 23 apresenta os dados da adição de sulfato de cobre; a Figura 24 apresenta os dados da adição de nitrato de cobre. Nota-se que a carga superficial das nanopartículas partiram de valores positivos e foram decaindo com o aumento da concentração de sulfato de cobre em solução; ao passo que a carga superficial aumentou quando foi adicionado nitrato de cobre.

Figura 23. Carga superficial de MagNP@en com adição crescente de Sulfato de Cobre.

Figura 24. Carga superficial de MagNP@en com adição crescente de Nitrato de Cobre.

As nanopartículas foram separadas da solução pela aplicação de campo magnético, o material foi lavado com água e acetona e deixado em dessecador por 24h. Um espectro de infravermelho foi das amostras de MagNP@en testadas foi analisado. A Figura 25 apresenta os resultados.

Figura 25. Espectro de Infravermelho em diferentes sistemas de análise de adsorção.

Ao analisarmos os dados da Figura 25 notamos um deslocamento da banda localizada em 1000 cm^{-1} , referente ao estiramento Si – O. Este estiramento foi deslocado para regiões de maior número de onda quando comparado a MagNP@en com as amostras tratadas com sulfato de cobre e nitrato de cobre. Este deslocamento é reflexo da interação do nitrogênio com o íon cobre (II).

Outra observação é a presença de um pico fino, localizado na região próxima de 1300 cm^{-1} , na amostra tratada com nitrato de cobre. Este pico refere-se ao contra íon nitrato, que estaria presente na amostra. O contra íon sulfato também deve estar presente nas amostras tratadas com sulfato de cobre, porém este fato é melhor observado nas análises feitas na carga superficial. As vibrações esperadas em 1097 e 630 cm^{-1} para o íon sulfato podem ser observadas nos espectros comparados com as nanopartículas iniciais, porém são menos nítidas por coincidirem com bandas já existentes nas nanopartículas. Porém, o decréscimo da carga superficial nas amostras analisadas com sulfato de cobre, evidenciam um arraste do contra íon no decorrer da complexação entre os grupos amino e íon cobre, evidenciado na Figura 23.

As medidas de EDXRFS das nanopartículas superparamagnéticas com cobre(II) e cobalto(II) na presença de contra-íons nitrato e sulfato podem ser vistas nas Figuras 26 e 27.

Além do pico dominante de Fe $K\alpha$ é possível observar os picos de Cu $K\alpha$ e Cu $K\beta$, e de Co $K\alpha$ e Co $K\beta$ confirmando a presença dos mesmos nas nanopartículas. Além disso, é possível constatar a presença da camada protetora de sílica, e dos sinais de enxofre provenientes dos íons SO_4^{2-} nas amostras respectivas

Figura 26. Medidas de EDXRFs das nanopartículas superparamagnéticas com cobre(II) na presença de contra-íons nitrato e sulfato.

Figura 27. Medidas de EDXRFs das nanopartículas superparamagnéticas com cobalto(II) na presença de contra-íons nitrato e sulfato.

Na Tabela 2 é possível comparar os teores relativos dos elementos Cu, Co e Fe, destacando o alto teor desses elementos capturados pelas nanopartículas.

Tabela 2 Tabela Análise elementar (EDXRFS) das MagNP@en contendo nitrato de cobre, nitrato de cobalto, sulfato de cobre e sulfato de cobre

Sistema de análise	Porcentagem em massa	Elemento analisado	Intensidade (cps.mA ⁻¹)
MagNP@enCo(NO₃)₂			
Fe	89,209%	FeKa	665,0683
Co	10,791%	CoKa	97,0178
MagNP@enCoSO₄			
Fe	88,543%	FeKa	618,7652
Co	11,457%	CoKa	96,4754
MagNP@enCu(NO₃)₂			
Fe	89,380%	FeKa	630,9814
Cu	10,620%	CuKa	31,2428
MagNP@enCuSO₄			
Fe	88,135%	FeKa	674,3461
Cu	11,865%	CuKa	38,0087

O comportamento magnético das nanopartículas superparamagnéticas analisadas por EDXRFS foi investigado por meio da técnica VSM, conforme ilustrado na Figura 28.

Figura 28. Comportamento magnético da MagNP@en e MagNP@enCo/NO_3^- à temperatura ambiente

Os resultados mostram que as amostras mantiveram o comportamento superparamagnético, após a sequência de ensaios realizados ao longo de 2 meses no laboratório. A ocorrência de histerese foi praticamente nula. A presença de íons de cobalto(II) paramagnéticos imobilizados elevou a magnetização total em cerca de 10%, correspondendo ao teor do Co(II) na amostra. Esses resultados também demonstram a não existência de acoplamento magnético entre os íons de Co(II) e o núcleo superparamagnético da magnetita⁴⁸.

4.4. SELETIVIDADE DA ADSORÇÃO

Para as análises de adsorção, diferentes concentrações de solução de analito foram adicionadas em massas conhecidas de nanopartículas. Cada amostra foi sonicada por 2 minutos e em seguida colocada em agitador mecânico shaker em 160rpm na temperatura constante de 30°C por 2h.

Posteriormente cada amostra foi separada magneticamente e uma alíquota da solução sobrenadante foi coletada e analisada em equipamento EDX. A concentração inicial e final do tratamento foi comparada para determinar o valor do coeficiente de adsorção qe em mg de metal adsorvido em relação a massa de nanopartícula utilizada. Os dados de quatro solutos estão apresentados na Figura 29 e na tabela.

Notamos que as isotermas de adsorção para íons Cobre (II) e Cobalto (II) apresentaram os melhores valores, bem como isotermas melhor definidas, pelo modelo de Langmuir. Os íons Zinco (II) e Níquel (II) não apresentaram comportamento satisfatório, sendo estes dois analitos descartados das futuras análises. Todas as amostras foram tratadas com solução de sulfato do íon correspondente.

Figura 29. Isotermas de adsorção segundo o modelo de Langmuir para sulfatos de cobre, cobalto, zinco e níquel.

Tabela 3. Dados de adsorção máxima ($q_{máx}$), constante de equilíbrio (K_{eq}) e mínimos quadrados (R^2) dos gráficos apresentados na Figura 29.

	$Q_{máx}$ (mg.g ⁻¹)	K_{eq} (L.mg ⁻¹)	R^2
Cobre	206,11	$4,060.10^{-3}$	0,95662
Cobalto	136,59	$3,198.10^{-4}$	0,94227
Zinco	72,06	$1,3667.10^{-1}$	0,84876
Níquel	55,32	$4,670.10^{-3}$	0,97448

4.5. CONTRA ÍON NA ADSORÇÃO

Foram analisadas as capacidades de adsorção de um novo lote de nanopartículas buscando estudar a capacidade máxima de adsorção na presença de diferentes contra íons.

Figura 30. Adsorção de Cu(II) em MagNP@en na presença de íons sulfato (A) e nitrato (B).

A Figura 30 mostra que as nanopartículas apresentam melhor capacidade de adsorção quando tratadas com solução de sulfato de cobre quando comparadas com a capacidade máxima de adsorção no tratamento com nitrato de cobre.

O mesmo teste foi realizado com sulfato de cobalto e nitrato de cobalto. A

Figura 31 apresenta os dados.

Figura 31. Adsorção de Co(II) em MagNP@en na presença de íons sulfato (A) e nitrato (B).

As análises de capacidade máxima de adsorção para os sais de cobalto mostraram um comportamento semelhante seja para a solução de sulfato de cobalto ou de nitrato de cobalto, destacando-se a solução de nitrato de cobalto que apresenta capacidade de adsorção ligeiramente maior.

As soluções de sulfato de cobre e nitrato de cobre apresentam uma diferença mais acentuada, sendo a adsorção de cobre na presença de sulfato muito mais favorecida do que a adsorção de cobre na presença de nitrato.

5. DISCUSSÃO

Ao retomarmos a Figura 23, notamos que a adsorção de cobre, em solução contendo íons sulfato, pelas nanopartículas, apresentou uma variação de carga superficial.

As nanopartículas apresentavam, antes da adição da solução, uma carga superficial positiva no valor de 11mV; ao adicionar mais analito para aumentar a concentração da solução, observou-se uma acentuada diminuição da carga superficial até o momento em que a concentração de Cobre (II) atingiu o valor de 10mmol.L⁻¹; a partir desta concentração as novas adições de sulfato de cobre na solução não causaram mudanças consideráveis na carga superficial, estabelecendo assim, um valor próximo de 4mV.

Esta grande variação da carga em menores concentrações e uma estabilidade em concentrações maiores muito se assemelha ao comportamento do coeficiente de adsorção q_e (mg.g⁻¹), calculado pela diferença de analito presente antes e depois do tratamento.

Tomando como base de raciocínio o modelo de Langmuir para descrição da adsorção, ao adicionarmos uma determinada massa de nanopartículas ocorre uma complexação de íons cobre pelos grupos aminas presentes na superfície das MagNP@en. Isso faz com que a diminua a massa do adsorbato presente na solução; com isso, podemos buscar determinar essa massa adsorvida pela comparação das concentrações do adsorbato na solução antes e depois da adição do adsorvente.

O mesmo raciocínio pode ser descrito tomando como princípio não mais a conservação de massa, mas sim a conservação da carga. Uma vez adicionado um adsorvente em uma solução, podemos dizer que a carga superficial do adsorvente apresenta um valor inicial que pode variar durante a adsorção em

sua superfície. Esta variação da carga reflete a adsorção dos íons pelas nanopartículas, porém, a presença do contra íon e suas características físico-química são de suma importância, pois, a carga superficial pode variar negativamente ou positivamente dependendo da estabilidade deste contra íon em solução.

Nas Figuras 23 e 24, foram apresentadas a variação das cargas com a adição de solução de sulfato de cobre e nitrato de cobre, respectivamente. Nota-se que a carga superficial das MagNP@en sofreram um decréscimo na presença de sulfato de cobre ao passo que a carga superficial sofreu um acréscimo na presença de nitrato de cobre.

Uma vez que a estabilidade termodinâmica do íon nitrato é maior, entropicamente, em solução aquosa, do que os íons sulfato, podemos concluir que as análises da carga superficial do adsorvente, no decorrer da adsorção, sofrem variações positivas quando o contra íon é entropicamente mais estável em solução; ao passo que a carga superficial do adsorvente, no decorrer da adsorção, sofre variações negativas quando o contra íon não apresenta estabilidade favorável entropicamente em solução.

Passemos então a descrever a adsorção a partir de algumas considerações a respeito dos sítios livres e sítios ocupados, conforme anunciado pelo próprio modelo de Langmuir:

1. Existência de um número definido de total de sítios.
2. Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras.
3. A adsorção ocorre em uma monocamada.
4. Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida.

A equação que representaria o equilíbrio termodinâmico determinado entre o adsorbato e o adsorvente seria:

Assim, atingido o equilíbrio, podemos obter a seguinte expressão relacionando a razão de sítios ocupados pela quantidade máxima de sítios com a concentração do adsorbato:

$$\frac{q_e}{q_{m\acute{a}x}} = \frac{K_{eq} \cdot [Me^{n+}]}{1 + K_{eq} \cdot [Me^{n+}]}$$

Para interpretar a quantidade de matéria adsorvida, assumimos que exista uma determinada quantidade de cargas livres e de cargas ocupados que somados representam o número total de cargas nos sítios:

$$total\ de\ carga\ nos\ s\acute{i}tios = s\acute{i}tios\ com\ carga\ livre + s\acute{i}tios\ com\ carga\ ocupada$$

Essa igualdade respeitam as condições definidas pelo modelo de Langmuir, mas que agora é referida à quantidade total de carga.

Com isso, podemos equacionar uma soma de razões, que seriam as probabilidades de sítios com carga livre (θ^*) e de sítios com carga ocupada (θ).

$$1 = \theta^* + \theta$$

A partir desta equação existe a interpretação feita pelo modelo de Langmuir que consiste em substituir a probabilidade sítios ocupados por uma razão entre a quantidade de *adsorvida instantaneamente*, (q_e), e a quantidade *máxima adsorvida*, ($q_{m\acute{a}x}$):

$$\frac{\theta_{ocupados}}{\theta_{m\acute{a}x}} = \frac{q_e}{q_{m\acute{a}x}}$$

Contudo, para uma análise utilizando interpretações a respeito da carga superficial das nanopartículas, podemos fazer a seguinte interpretação da razão de sítios ocupados:

$$\frac{\theta_{ocupados}}{\theta_{m\acute{a}x}} = \frac{s\acute{t}ios\ ocupados}{total\ de\ s\acute{t}ios} = \frac{total\ de\ s\acute{t}ios - s\acute{t}ios\ livres}{total\ de\ s\acute{t}ios}$$

$$\frac{\theta_{ocupados}}{\theta_{m\acute{a}x}} = \frac{(total\ de\ carga - carga\ livre)}{total\ de\ carga}$$

Dessa forma, a probabilidade de sítios ocupados pode ser expressa em termos da carga superficial analisada durante o estabelecimento do equilíbrio entre adsorvente e adsorbato:

$$\frac{\theta_{ocupados}}{\theta_{m\acute{a}x}} = \frac{Q_0 - Q_e}{Q_0 - Q_f} = \Delta_{rel}ZP$$

onde:

Q_0 é a carga inicial da análise

Q_f é a carga final da análise

Q_e é a carga medida em um determinado momento do equilíbrio

Assim, podemos dizer que variações relativas da carga superficial são proporcionais a razão de sítios ocupados, permitindo que a leitura do modelo de Langmuir possa ser feita pela seguinte expressão:

$$\Delta_{rel}ZP = \frac{K_{eq} \cdot [Me^{n+}]}{1 + K_{eq} \cdot [Me^{n+}]}$$

A partir desta dedução, passemos a analisar a capacidade de adsorção das MagNP@en por meio da variação relativa da carga superficial das nanopartículas na adsorção por sulfato de cobre e nitrato de cobre, bem como, de sulfato de cobalto e nitrato de cobalto.

5.1 ISOTERMA DE ADSORÇÃO PELA ANÁLISE DE CARGA SUPERFICIAL

As análises de carga superficial forneceram os dados para construção da isoterma de adsorção. O procedimento efetuado para o cálculo da variação relativa foi feito estabelecendo como carga total o valor de carga superficial inicial em cada análise.

Na Figura 32 apresentamos o gráfico referente à análise da carga superficial das nanopartículas ao longo da adição de sulfato de cobre. Notemos que a carga superficial se iniciou com um valor positivo por volta de 16mV, mas que foi diminuindo ao longo do crescimento da concentração de sulfato de cobre na solução. A variação de carga tomada em módulo e dividida pela carga inicial fornece os dados referentes ao eixo das ordenadas, ao passo que a concentração de íons cobre é dado em concentração de mg.L^{-1} .

Estes dados permitem construir o gráfico que apresenta uma correlação satisfatória para o modelo descrito acima ($R^2 = 0,99578$). Esta regressão não linear permitiu obter um dado referente ao constante de equilíbrio para a adsorção de íons cobre no valor de $5,13 \times 10^{-3} \text{ L.mg}^{-1}$.

Figura 32. Isoterma de adsorção de sulfato de cobre pelas MagNP@en pela análise da variação da carga superficial.

A mesma análise de adsorção foi realizada utilizando uma solução de nitrato de cobre. O comportamento da carga superficial encontra-se em um gráfico reduzido na Figura 33, que evidencia um crescimento da carga superficial com o aumento da concentração de nitrato de cobre na solução.

A construção da isoterma de adsorção de nitrato de cobre, por meio da variação relativa da carga superficial, refletiu uma menor afinidade de adsorção comparando com a isoterma de adsorção de sulfato de cobre, o que se nota pelo formato menos acentuado em baixas concentrações de íons cobre ou mesmo pelo valor da constante de equilíbrio, que para nitrato de cobre foi de $8,852 \times 10^{-4} \text{ L.mg}^{-1}$ e para sulfato de cobre foi de $5,13 \times 10^{-3} \text{ L.mg}^{-1}$.

Figura 303 Isoterma de adsorção de nitrato de cobre pelas MagNP@en pela análise da variação da carga superficial.

A partir desses dados, podemos comparar os resultados obtidos para melhor analisarmos a afinidade da adsorção de sulfato de cobre e nitrato de cobre pelas MagNP@en.

A Figura 34 apresenta os dados de isoterma de adsorção para ambos os sais por meio do modelo de isoterma de adsorção pelas análises de carga superficial. Notamos que a complexação de cobre na presença de sulfato é muito mais favorecida que a complexação do mesmo cátion na presença de nitrato. O íon sulfato apresenta uma complexação bidentada no cátion cobre permitindo que a geometria quadrado planar seja rapidamente estabelecida com o outro grupo bidentado, com dois grupos aminas, presente na funcionalização das MagNP@en.

Figura 314. Isotermas de adsorção de sulfato de cobre (vermelho) e nitrato de cobre (preto) pelas nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas com AEAPTMS (MagNP@en). Nota-se a afinidade das soluções pelas MagNP@en.

A mesma análise foi feita com soluções de sulfato de cobalto e nitrato de cobalto. As Figuras 35 e 36 apresentam os dados coletados pela análise das cargas, em gráfico reduzido; os gráficos de isoterma de adsorção construídos pelo cálculo da variação relativa de carga superficial forneceu dados opostos aos obtidos com os sais de cobre.

Figura 35.. Isoterma de adsorção de sulfato de cobalto pelas MagNP@en pela análise da variação da carga superficial

Figura 36. Isoterma de adsorção de nitrato de cobalto pelas MagNP@en pela análise da variação da carga superficial.

Nota-se uma correlação bastante satisfatória com o modelo, refletindo notória coerência do modelo apresentado com os dados observado na carga superficial. Ambas soluções de cobalto apresentaram uma variação acentuada na carga superficial, o que refletiu nos dados da isoterma de adsorção.

Podemos dizer que esta diferença de comportamento dos íons cobalto e cobre é reflexo geometria quadrado planar favorável nos íons cobre (II) e desfavorável nos íons cobalto (II). A constante de equilíbrio para nitrato de cobalto apresenta um valor maior ($K_{eq} = 3,61 \times 10^{-3} \text{ L.mg}^{-1}$) quando comparado ao valor da constante de equilíbrio para sulfato de cobre ($K_{eq} = 5,13 \times 10^{-3} \text{ L.mg}^{-1}$), este último podendo ser estabilizado favoravelmente em geometria quadrado planar com a presença do contra íon sulfato.

Ao compararmos os dados da isoterma de adsorção, apresentado na Figura 37, podemos observar que as soluções de sulfato e nitrato de cobalto apresentam uma estabilidade semelhante, ao atingirem o patamar máximo de adsorção, mas que a solução de nitrato de cobalto assegura uma melhor adsorção em concentrações baixas.

Figura 37. Isotermas de adsorção de sulfato de cobalto (vermelho) e nitrato de cobalto (preto) pelas nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas com AEAPTMS (MagNP@en). Nota-se a afinidade das soluções pelas MagNP@en.

Uma vez que os íons nitrato são lábeis, a complexação de cobalto pelas MagNP@en é favorecida em baixas concentrações do soluto, atingindo rapidamente o patamar máximo de complexação. Porém, o mesmo não é observado na complexação de cobalto na presença de íons sulfato, devido a maior inercia dos íons sulfato, que adquirem um arranjo octaédrico no íon cobalto, causando um impedimento estérico e retardando a saturação máxima na adsorção pelas MagNP@en.

Em ambos sais estudados com seu contra íon, nota-se a importância da escolha do tipo de ânion que estará presente no teste de adsorção pois a geometria do complexo formado na adsorção é determinante nos valores de

constante de equilíbrio da adsorção. No caso de metais d^9 (Cu^{2+}) quadrado planar é interessante trabalhar com ânions bidentados, ao passo que metais d^7 (Co^{2+}) octaédricos é interessante trabalhar com ânions monodentados e lábeis.

5.2. COMPARATIVO DE MÉTODOS DE ANÁLISE DA ISOTERMA

Uma vez apresentados os dados da isoterma de adsorção pelo modelo de Langmuir e pelo método da variação relativas da carga superficial, podemos tentar comparar ambos os métodos pela análise dos gráficos apresentados nas Figuras 38 e 39 e na tabela 4.

Tabela 4. Resumo dos dados de constante de equilíbrio (K_{eq}) dos diferentes sistemas analisado pelo modelo baseado na diferença de cargas (Zeta Potencial) e pelo modelo de Isotherma de Langmuir.

Adsorbato utilizado	K _{eq} (L.mg ⁻¹)		K _{eq} (L.mg ⁻¹)	
	Zeta Potencial	R ²	Langmuir	R ²
CuSO₄	5,13x10 ⁻³	0,99578	4,06x10 ⁻³	0,95662
Cu(NO₃)₂	8,852x10 ⁻³	0,9182	-	-
CoSO₄	2,252x10 ⁻⁴	0,9701	3,198x10 ⁻⁴	0,94227
Co(NO₃)₂	3,61x10 ⁻³	0,97309	1,36x10 ⁻³	0,94341

Na mesma Figura 38, nota-se um perfil bastante semelhante na isoterma de adsorção para sulfato de cobalto em ambos os modelos, sendo a constante de equilíbrio para o modelo de Langmuir de 3,198x10⁻⁴ L.mg⁻¹, e a constante de equilíbrio para o modelo de variação relativa de carga superficial de 2,252x10⁻⁴ L.mg⁻¹. Comparando as isotermas de adsorção de nitrato de cobalto notamos que a patamar de máxima adsorção é atingido em momentos diferentes, sendo o modelo de Langmuir o que apresenta constante de equilíbrio de 1,36x10⁻³ L.mg⁻¹, ao passo que a constante de equilíbrio pelo método de variação relativa de carga superficial de 3,61x10⁻³ L.mg⁻¹.

Podemos notar na Figura 38 que as curvas derivadas dos potenciais Zeta sempre são antecipadas em relação do isoterma analítico. Para o Co(II) a técnica proposta pela variação das cargas permite trabalhar com concentrações diluídas com maior facilidade que a técnica de EDX.

Figura 38. Gráficos comparativos entre os modelos de Langmuir (preto) e variação relativa da carga superficial (vermelho) para MagNP@en na presença de solução de sulfato de cobalto (acima) e nitrato de cobalto (abaixo).

Na Figura 39 nota-se que o modelo de Langmuir e o modelo da variação relativa da carga superficial apresentam muito boa correção gráfica para a isoterma de adsorção de sulfato de cobre, apresentando coerência no perfil do patamar de adsorção máxima. A constante de equilíbrio para o modelo de Langmuir foi de $4,06 \times 10^{-3} \text{ L.mg}^{-1}$, enquanto que a constante de equilíbrio para o modelo proposto no presente trabalho forneceu um valor de $5,13 \times 10^{-3} \text{ L.mg}^{-1}$.

Os dados referentes à isoterma de adsorção de nitrato de cobre construído pelo modelo de Langmuir não foram satisfatórios, fato este que também foi observado no modelo proposto, uma vez que o valor dos mínimos quadrados foi de 0,9182 e constante de equilíbrio de $8,852 \times 10^{-4} \text{ L.mg}^{-1}$; o que demonstra uma vantagem do método da variação relativa da carga superficial, que apresentou uma sensibilidade maior.

Note-se que ao contrário do cobalto, a inflexão dos isoterma de Langmuir ocorre sempre antes da inflexão observada na análise dos potenciais zeta. Isso reflete a maior afinidade das nanopartículas pelos íons de cobre(II), e também um maior efeito do contra-íons nitrato e sulfato. Em todos os casos, a presença de sulfato leva a uma diminuição nominal no potencial zeta, indicando sua associação com os cátions metálicos. Entretanto, no caso do cobre esse efeito é menos drástico, refletindo provavelmente a diferença de geometrias entre os dois íons metálicos. Os complexos de cobalto(II) são tipicamente octaédricos, e uma vez ligado à etilenodiamina, ainda deixam livres 4 pontos de coordenação para interagir com íons sulfato. Os complexos de cobre(II) são planares, em virtude da distorção Jahn-Teller, e quando complexados com uma etilenodiamina, apresentam apenas dois sítios de coordenação livres.

Figura 39. Gráficos comparativos entre os modelos de Langmuir (preto) e variação relativa da carga superficial (vermelho) para MagNP@en na presença de solução de sulfato de cobre (acima) e nitrato de cobre (abaixo).

6. APLICAÇÃO EM BIOMOLÉCULAS

Nos sistemas biológicos, a separação de biomoléculas é uma estratégia fundamental e existe uma grande diversidade de métodos disponíveis, como a eletroforese e a cromatografia em fase líquida¹³. Um método, em particular, tem sido consagrado com o nome de IMAC, ou *immobilized metal ion affinity chromatography*. Ele faz uso de um suporte sólido geralmente constituído por resinas, modificado com um agente quelante para íons metálicos como Cu(II), Zn(II), Co(II) e Ni(II)^{13,36,38,41,74–77}. O agente quelante comumente utilizado é constituído por grupos iminodiacetato ou nitrilotriacetato, os quais formam complexos tridentados ou eventualmente tetradentados com íons metálicos, deixando livres vários pontos de coordenação para a interação com biomoléculas⁷⁸.

Por isso, a superfície com íons metálicos imobilizados na superfície, é reativa perante moléculas biológicas que apresentam grupos coordenantes, como a histidina, através dos grupos imidazólicos livres, como na Figura 40.

Figura 40. Uso de nanopartículas superparamagnéticas com íons metálicos imobilizados para interação com biomoléculas e uso em cromatografia por afinidade.

Isso tem sido usado para a diferenciação de biomoléculas com alto teor de histidina em sua constituição, as quais são seletivamente adsorvidas na superfície da fase suporte, separando-se das demais⁷⁹⁻⁸². Tal processo cromatográfico é muito prático, e a dessorção das biomoléculas pode ser feito pela simples adição de complexantes, como EDTA, que sequestram os íons metálicos e liberam as biomoléculas. Atualmente, essa técnica tem sido explorada com o auxílio da engenharia genética, incorporando marcadores de histidina (*histidine tags*). Para isso se introduz sequências específicas no DNA como vetores para produção de proteínas recombinantes tendo 6 histinas terminais, formando uma poli-histidina. As proteínas expressas com marcadores de histidina podem ser facilmente reconhecidas na cromatografia de afinidade (IMAC), e dessa forma podem ser separadas sem o emprego de anticorpos específicos, como geralmente é feito na biologia.

Geralmente são usadas resinas de agarose⁵⁰⁻⁵¹, às vezes em colunas cromatográficas, em meio tamponado (tris, pH 7.2), contendo um baixo teor de imidazol (10-25 mM) para evitar ligações não específicas de outras proteínas

que podem estar presentes. A eluição pode ser feita aumentando o teor de imidazol (> 200 mM), ou com EDTA.

Os íons metálicos mais usados na IMAC são o Ni(II), Co(II) e Cu(II). O Ni(II) proporciona uma alta eficiência de ligação, porém tende a se ligar de forma não específica a outras proteínas endógenas que contém histidinas^{36,41,80}. O Co(II) atua de forma mais específica com os marcadores de histidina, diferenciando-as das proteínas endógenas, e tem sido usado preferencialmente para essa finalidade. O Cu(II) liga-se mais fortemente aos marcadores de histidina, do que o Co(II) e o Ni(II), aumentando a capacidade de ligação. Contudo oferece a menor especificidade de todos. Sua aplicação é mais voltada para casos onde a purificação não é a meta principal.

Os sistemas desenvolvidos nesta Tese preenchem perfeitamente os requisitos para da cromatografia por afinidade aos íons imobilizados, como já descrito, porém prescindem do uso de colunas ou suportes sólidos. Sua vantagem é justamente a alta mobilidade das nanopartículas, que podem ser prontamente dispersas no meio biológico para interagir com as espécies com alto teor de histidina, e depois separá-las por simples atração magnética aplicada externamente ao recipiente de trabalho. Esse processo é mais eficiente por dispensar o uso de colunas e eluentes, e permitir o confinamento e transporte das biomoléculas para outros processamentos sucessivos, como em catálise enzimática.

Como prova de conceito, foram empregados nesta Tese duas biomoléculas bem conhecidas: o citocromo-C (*horseradish*) e a mioglobina (*horseheart*).

O citocromo-C é uma metalo-proteína pequena, com 104 aminoácidos e um peso molecular de 12.300 Daltons. Seu sítio ativo é composto por um núcleo ferro-porfirínico ligado a um sítio de metionina e outro de histidina. A sequência de aminoácidos é a seguinte (<https://www.uniprot.org/uniprot/P62894> consultado em 29/08/2019):

10	20	30	40	50
MGDVEKGKKI	FVQKCAQCHT	VEKGGKHKTG	PNLHGLFGRK	TGQAPGFSYT
60	70	80	90	100
DANKNKGITW	GEETLMEYLE	NPKKYIPGTK	MIFAGIKKKG	EREDLIAYLK

KATNE

A molécula apresenta três aminoácidos histidina, sendo um diretamente ligado ao grupo heme, e outros dois em posições isoladas na cadeia, como pode ser visto na Figura 41⁸⁴.

Figura 41. Estrutura molecular do citocromo-C mostrando o posicionamento dos aminoácidos histidina na cadeia.

O tratamento do citocromo-C com MagNP@enCo, MagNP@enNi, MagNP@enCu, MagNP@enZn e MagNP@enFe isoladamente, seguido da separação magnética não revelou mudanças significativas no espectro de absorção do citocromo-C, como ilustrado na Figura 42.

Figura 42. Espectro da solução inicial de citocromo-C (1mg.L^{-1}) e depois de tratado com MagNP@enCu , MagNP@enZn e MagNP@enFe

Os resultados parecem indicar que os grupos imidazóis livres no citocromo-C não estão completamente disponíveis para interagir com os íons metálicos imobilizados nas nanopartículas.

A mioglobina extraída do coração de cavalo é uma proteína pequena, com 150 aminoácidos, de estrutura bem conhecida, como pode ser visto na Figura 43.

Figura 43. Estrutura da mioglobina, indicando a posição dos aminoácidos histidina na cadeia.

A sequência conhecida de aminoácidos é:

10	20	30	40	50
MGLSDGEWQQ	VLNVWGKVEA	DIAGHGQEV	IRLFTGHPET	LEKFDKFKHL
60	70	80	90	100
KTEAEMKASE	DLKKHGTVVL	TALGGILKKK	GHHEAELKPL	AQSHATKHKI
110	120	130	140	150
PIKYLEFISD	AIHVLHSHK	PGDFGADAQG	AMTKALELFR	NDIAAKYKEL

GFQG

Essa proteína apresenta dez grupos histidina na cadeia, e atua como armazenador de oxigênio nos tecidos musculares. Sua dosagem sérica é feita nos atendimentos de emergência dos hospitais, por ser um marcador cardíaco monitorado em evento isquêmico do miocárdio.

Foram realizados testes de adsorção de mioglobina pelas MagNP@en já tratadas previamente com solução contendo íons cobre. As nanopartículas foram adicionadas em solução concentrada de sulfato de cobre e permanecendo em agitação por 2h. Posteriormente, foi aplicado um campo magnético para separação das nanopartículas, que foram lavadas com água e acetona.

Para verificar a capacidade de adsorção das MagNP@en foram preparadas três soluções de igual concentração de mioglobina. Uma delas seria a solução de referência, à uma segunda solução foi adicionada nanopartículas sem tratamento prévio, à uma terceira solução foram adicionadas nanopartículas saturadas com íons cobre em sua superfície.

As três amostras foram levadas ao agitador mecânico por 2h e com a temperatura controlada no valor de 25°C. Os dados de absorbância em função do comprimento de onda é apresentado na Figura 44. Nota-se que as nanopartículas sem estarem saturadas com íons cobre não favorecem a adsorção de mioglobina, uma vez que absorbância registrada na solução inicial coincide com a análise da solução tratada apenas com MagNP@en.

Figura 44. Absorbância de mioglobina em diferentes sistemas; (preto) solução inicial de mioglobina, (vermelho) solução de mioglobina tratada com MagNP@en não saturadas com íons cobre, (azul) solução de mioglobina tratada com MagNP@en saturadas com íons cobre.

Já as nanopartículas tratadas previamente com solução saturada de íons cobre promoveram uma grande adsorção de mioglobina, o que é evidente ao analisarmos a absorvância em 400nm, onde fica evidente a diminuição drástica da concentração de mioglobina na solução de teste. Os resultados são compatíveis com o elevado teor de histidina na mioglobina, e possivelmente pela disposição dos resíduos de imidazol em regiões próximas, favorecendo a coordenação com os íons de cobre imobilizados nas nanopartículas.

Uma vez verificado a eficiência da adsorção de mioglobina pelas MagNP@en@Cu²⁺ (saturadas com íons cobre), várias massas de mesmo valor foram pesadas e adicionadas em soluções crescentes de mioglobina para

estudar a capacidade máxima de adsorção destas nanopartículas saturadas com íons cobre.

Os dados da Figura 45 mostram uma tendência crescente de adsorção com o aumento da concentração de mioglobina. O valor relativamente inferior da constante de equilíbrio reflete a ausência de um patamar de saturação no gráfico da isoterma de Langmuir. Esta observação, porém, é de extremo valor pois mostra que as moléculas de mioglobina não apresentam uma grande afinidade pelas MagNP@en@Cu^{2+} o que permite que uma segunda etapa de dessorção seja realizada, no intuito de retirar as moléculas de mioglobina e redispersa-las em outra solução, o que pode ser realizado pelo controle do pH promovendo a dessorção da proteína separada por meio do protonação do grupo funcional presente na superfície das nanopartículas.

Figura 45. Isoterma de adsorção para mioglobina pelas nanopartículas saturadas com íons cobre. A adsorção foi realizada a temperatura ambiente (25°C) controlada em equipamento shaker, com agitação de 60 rpm.

Tal aplicação pode ser útil na separação de proteínas de interesse, utilizando apenas uma simples separação magnética das nanopartículas^{36,85}. Fica evidente que diferentes grupos funcionais complexados com diferentes íons metálicos podem oferecer suporte para outros tipos de separações proteicas, tornando este método de separação uma promissora alternativa na separação de proteínas, mas que utilizaria apenas uma separação magnética.

Os testes foram concentrados no uso de nanopartículas contendo cobre imobilizado, pois era parte do projeto inicial, a extensão dos trabalhos para a captura e transporte de metalodrogas⁸⁶⁻⁹⁰ contendo cobre, em colaboração com a Profa. Ana Maria da Costa Ferreira. No encerramento desta Tese, as ideias e propostas continuam válidas para prosseguimento futuro ao longo desta linha.

7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHO FUTURO

Nanopartículas de óxido de ferro sintetizadas pelo método da coprecipitação apresentaram um tamanho médio de 100nm em solução quando respeitadas certas condições estequiométricas de síntese, como a proporção 1:2 entre íons Fe (II) e Fe(III) bem com um excesso considerável de íons hidróxido na solução.

A funcionalização das nanopartículas apresentou uma eficiência maior quando a solução contendo o grupo funcional era disperso em solvente orgânico (benzeno). Soluções aquosas contendo o mesmo grupo funcional apresentam eficiência menor no recobrimento das nanopartículas.

O melhor modelo cinético que caracteriza a adsorção das MagNP@en para íons cobre (II) é o de pseudo-segunda ordem, o qual é característico na adsorção em baixas concentrações iniciais.

Diferentes cátions, como zinco, níquel, cobre e cobalto, foram testados, mas apenas os cátions cobalto (II) e cobre (II) apresentaram compatibilidade com os modelos de Langmuir para adsorção.

Os testes de adsorção demonstraram que as MagNP@en apresentam afinidade preferencial para íons cobre. A escolha do tipo de sal a ser utilizado nos testes de adsorção se mostram determinante, pois a formação do complexo quadrado planar entre o grupo amino da nanopartícula e o contra íon sulfato favoreceu a adsorção pelas MagNP@en. Uma adsorção favorável foi observada na análise de íons cobalto quando eram administrados solução de nitrato de cobalto.

Análises da carga superficial durante a adsorção mostram muito promissoras para análise qualitativa da adsorção de MagNP@en para diferentes cátions. Uma vez que o acerto dos parâmetros de concentração da solução e

massa de material adsorvente foram facilmente estabelecidos, fica evidente que este método de análise da carga superficial durante a adsorção deve ser realizado previamente a qualquer tipo de adsorção para evitar um gasto excessivo de material até o acerto dos referidos parâmetros.

Nota-se que as nanopartículas funcionalizadas com o grupo funcional amino apresentam grande afinidade cinética e termodinâmica pelos íons cobre e cobalto, sendo um promissor material para a reciclagem de metais estrategicamente abundantes em materiais eletrônicos, cujo modelo é representado na Figura 42.

Suas análises de adsorção mostram que em pouco menos de uma hora são adsorvidos 200 mg de cobre por grama de nanopartículas. Sendo assim, torna-se necessário um estudo de adsorção em grande escala para refinar os parâmetros de síntese ou de condições reacionais para que este método passe a ser concretamente competitivo no mercado de reciclagem de metais estratégicos, por meio da hidrometalurgia⁸⁹⁻¹⁰³.

Figura 32. Modelo para as nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas com AEAPTMS evidenciando a complexação dos grupos aminos com os sais de sulfato de cobre em geometria quadrado planar.

Um estudo da adsorção de nanopartículas saturadas com cátions cobre mostrou-se eficiente na adsorção de mioglobinas. Os dados referentes a isoterma de adsorção para a mioglobina apresentaram um perfil de isoterma do tipo C, específica para mudanças pequenas de concentração, indicando uma baixa sensibilidade na adsorção ou mesmo baixa quantidade de adsorção por parte das nanopartículas. O tamanho médio da proteína e o acesso ao grupo funcional quelante na proteína poderiam interferir diretamente na quantidade máxima de adsorção.

Futuramente, estudos em diferentes grupos funcionais, como tióis ou carboxílicos, podem ser desenvolvidos para promover a separação de diferentes proteínas em uma mistura proteica.

Parâmetros físico-químicos de adsorção, como a constante de equilíbrio, podem permitir estabelecer o grau de afinidade pelas diferentes proteínas, o que é de suma importância para a dessorção e liberação da proteína em outra solução, promovido, por exemplo, pelo controle do pH da solução^{86,87,90}.

A proposta de utilização das nanopartículas com íons metálicos imobilizados foi devidamente comprovada na comparação da captura do citocromo-C e da mioglobina, abrindo muitas perspectivas no desenvolvimento da Cromatografia Magnética por Afinidade, ampliando bastante o campo de atuação da técnica IMAC, em sistemas biológicos e oferecendo uma alternativa perante as pesquisas desenvolvidas na área de separação de proteínas^{104–117}.

REFERÊNCIAS

1. Toma, H. E. Magnetic nanohydrometallurgy: a nanotechnological approach to elemental sustainability. *Green Chem.* **17**, 2027–2041 (2015).
2. Clark, J. H. Green chemistry: today (and tomorrow). *Green Chemistry* **8**, 17 (2006).
3. Cui, J. & Zhang, L. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *J. Hazard. Mater.* **158**, 228–256 (2008).
4. Toma, H. E. Green Processing of Strategic Elements Based on Magnetic Nanohydrometallurgy. **29**, 948–959 (2018).
5. Wang, Y., Xue, Y., Huang, K. & Cen, L. The Canadian Journal of Chemical Engineering. *Can. J. Chem. Eng.* 1–14 (2019).
doi:10.1002/cjce.23563
6. Regel-Rosocka, M., Staszak, K., Wieszczycka, K. & Masalska, A. Removal of cobalt(II) and zinc(II) from sulphate solutions by means of extraction with sodium bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinate (Na-Cyanex 272). *Clean Technol. Environ. Policy* (2016). doi:10.1007/s10098-016-1123-1
7. Surovikin, Y. V, Likholobov, V. A., Sergeev, V. V & Makarov, I. V. Application of New Carbon – Carbon Sorbents to the Removal of Organic Impurities from Process Liquors in the Hydrometallurgy of Cobalt. **48**, 371–381 (2014).
8. Jadhav, U. & Hocheng, H. Hydrometallurgical Recovery of Metals from Large Printed Circuit Board Pieces. *Sci. Rep.* **5**, 14574 (2015).
9. Dindar, M. H., Fathi, S. A. M., Yaftian, M. R. & Noushiranzadeh, N. Solid phase extraction of copper(II) ions using C18-silica disks modified by

- oxime ligands. *J. Hazard. Mater.* **179**, 289–294 (2010).
10. Bayramoğlu, G., Yilmaz, M. & Arica, M. Y. Reversible immobilization of laccase to poly(4-vinylpyridine) grafted and Cu(II) chelated magnetic beads: Biodegradation of reactive dyes. *Bioresour. Technol.* **101**, 6615–6621 (2010).
 11. Condomitti, U., Zuin, A., Silveira, A. T., Araki, K. & Toma, H. E. Magnetic nanohydrometallurgy: A promising nanotechnological approach for metal production and recovery using functionalized superparamagnetic nanoparticles. *Hydrometallurgy* **125–126**, 148–151 (2012).
 12. Kaksonen, A. H., Mudunuru, B. M. & Hackl, R. The role of microorganisms in gold processing and recovery - A review. *Hydrometallurgy* **142**, 70–83 (2014).
 13. Deng, Y. *et al.* Preparation of iron-based MIL-101 functionalized polydopamine@Fe₃O₄ magnetic composites for extracting sulfonylurea herbicides from environmental water and vegetable samples. *J. Sep. Sci.* 1–10 (2018). doi:10.1002/jssc.201701391
 14. Lou, Z. *et al.* Synthesis of a novel functional group-bridged magnetized bentonite adsorbent: Characterization, kinetics, isotherm, thermodynamics and regeneration. *Hydrometallurgy* **25**, 587–594 (2018).
 15. Almeida, S. D. N. & Toma, H. E. Neodymium(III) and lanthanum(III) separation by magnetic nanohydrometallurgy using DTPA functionalized magnetite nanoparticles. *Hydrometallurgy* **161**, 22–28 (2016).
 16. Jha, M. K. *et al.* Hydrometallurgical recovery/recycling of platinum by the leaching of spent catalysts: A review. *Hydrometallurgy* **133**, 22–32 (2013).
 17. Condomitti, U. *et al.* Silver recovery using electrochemically active magnetite coated carbon particles. *Hydrometallurgy* **147–148**, 241–245

- (2014).
18. Akcil, A. *et al.* Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixiviants - A review. *Waste Manag.* **45**, 258–271 (2014).
 19. Park, Y. J. & Fray, D. J. Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards. *J. Hazard. Mater.* **164**, 1152–1158 (2009).
 20. Huang, K., Guo, J. & Xu, Z. Recycling of waste printed circuit boards: A review of current technologies and treatment status in China. *J. Hazard. Mater.* **164**, 399–408 (2009).
 21. Hall, W. J. & Williams, P. T. Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards. *Resour. Conserv. Recycl.* **51**, 691–709 (2007).
 22. Donaldson, E. C. & Alam, W. *Surface Forces. Wettability* (2013).
doi:10.1016/b978-1-933762-29-6.50008-9
 23. Laboratorium, N. & Eindhoven-holland, G. 7 the London--Van Der Waals Attraction. (1937).
 24. Saville, D. A. REVIEWS. **222**, 4–7 (1991).
 25. Hoek, E. M. V & Agarwal, G. K. Extended DLVO interactions between spherical particles and rough surfaces. **298**, 50–58 (2006).
 26. Dayyani, N., Ramazani, A., Khoee, S. & Shafiee, A. Synthesis and Characterization of the First Generation of Polyamino-Ester Dendrimer-Grafted Magnetite Nanoparticles from 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES) via the Convergent Approach. *Silicon* 1–7 (2017).
doi:10.1007/s12633-016-9497-6
 27. Shen, L.-F., Zhu, Y.-Z., Zhang, P.-F. & Wang, H.-F. Capturing of Nano-TiO₂ from Complex Mixtures by Bisphosphonate-Functionalized Fe₃O₄

- Nanoparticles. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **5**, 1704–1710 (2017).
28. Li, G., Zhao, Z., Liu, J. & Jiang, G. Effective heavy metal removal from aqueous systems by thiol functionalized magnetic mesoporous silica. *J. Hazard. Mater.* **192**, 277–283 (2011).
 29. Xie, Y. *et al.* Highly regenerable mussel-inspired Fe₃O₄@Polydopamine-Ag core-shell microspheres as catalyst and adsorbent for methylene blue removal. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 8845–8852 (2014).
 30. Lin, S. *et al.* Comparison of the adsorption preference using superparamagnetic Fe₃O₄-SH nanoparticles to remove aqueous heavy metal contaminants. *Chem. Eng. Res. Des.* **125**, 319–327 (2017).
 31. Zavareh, S., Behrouzi, Z. & Avanes, A. Cu (II) binded chitosan/Fe₃O₄nanocomomposite as a new biosorbent for efficient and selective removal of phosphate. *Int. J. Biol. Macromol.* **101**, 40–50 (2017).
 32. Qiu, Y. *et al.* One-step preparation of nano-Fe₃O₄ modified inactivated yeast for the adsorption of patulin. *Food Control* **86**, 310–318 (2018).
 33. Amici, J., Allia, P., Tiberto, P. & Sangermano, M. Poly(ethylene glycol)-coated Fe₃O₄ nanoparticles by UV-thiol-ene addition of PEG dithiol on vinyl-functionalized magnetite surface. *Macromol. Chem. Phys.* **212**, 1629–1635 (2011).
 34. Wang, Z., Wu, D., Wu, G., Yang, N. & Wu, A. Modifying Fe₃O₄ microspheres with rhodamine hydrazide for selective detection and removal of Hg²⁺ ion in water. *J. Hazard. Mater.* **244–245**, 621–627 (2013).
 35. Agarwal, S. *et al.* Mo (IV) adsorption from nitric acid media by Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) coated silanized magnetite nanoparticles. *J. Mol. Liq.* **218**, 346–353 (2016).

36. Ding, C., Ma, X., Yao, X. & Jia, L. Facile synthesis of copper(II)-decorated magnetic particles for selective removal of hemoglobin from blood samples. *J. Chromatogr. A* **1424**, 18–26 (2015).
37. Lou, Z., Zhang, W., Hu, X. & Zhang, H. Synthesis of a novel functional group-bridged magnetized bentonite adsorbent: Characterization, kinetics, isotherm, thermodynamics and regeneration. *Chinese J. Chem. Eng.* **25**, 587–594 (2017).
38. Kanimozhi, S. & Perinbam, K. Synthesis of amino-silane modified superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles and its application in immobilization of lipase from *Pseudomonas fluorescens* Lp1. *Mater. Res. Bull.* **48**, 1830–1836 (2013).
39. Pallavicini, P. *et al.* Silane-coated magnetic nanoparticles with surface thiol functions for conjugation with gold nanostars. *Dalt. Trans.* 21088–21098 (2015). doi:10.1039/C5DT02812D
40. Kursunlu, A. N., Ozmen, M. & Guler, E. Novel magnetite nanoparticle based on BODIPY as fluorescent hybrid material for Ag(I) detection in aqueous medium. *Talanta* **153**, 191–196 (2016).
41. Yao, X., Ma, X., Gao, X. & Jia, L. Preparation of magnetic metal organic framework nanocomposites for efficient and selective adsorption of hemoglobin from bovine blood. *RSC Adv.* **7**, 29330–29338 (2017).
42. Guerra, R. R. G. *et al.* Factorial design evaluation of the Suzuki cross-coupling reaction using a CrossMark magnetically recoverable palladium catalyst. *B1 - 2,193 - Tetrahedron Lett.* **58**, 903–908 (2017).
43. De, U. Desenvolvimento de Nanomateriais Superparamagnéticos Funcionais para uma Química Sustentável ANDRÉ ZUIN
Desenvolvimento de Nanomateriais Superparamagnéticos Funcionais

- para uma Química Sustentável. (2011).
44. Kurtan, U., Esir, S., Baykal, A. & S??zeri, H. Poly(amidoamine)-Grafted Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Characterization. *J. Supercond. Nov. Magn.* **27**, 2097–2103 (2014).
 45. Pill, M. F., Schmidt, S. W., Beyer, M. K., Clausen-Schaumann, H. & Kersch, A. A density functional theory model of mechanically activated silyl ester hydrolysis. *J. Chem. Phys.* **140**, 044321 (2014).
 46. Feigl, F. *et al.* Assuntos Gerais. **27**, 169–176 (2004).
 47. Uezu, N. S. & Paulo, S. Desenvolvimento da Nanohidrometalurgia Magnética Aplicada ao Processamento das Terras Raras. (2017).
 48. Melo, F. M. *et al.* Magnetic behavior of superparamagnetic nanoparticles containing chelated transition metal ions. *J. Magn. Magn. Mater.* **487**, 165324 (2019).
 49. Da Silva, D. G. *et al.* Introducing Environmental and Sustainable Chemistry Topics Using a Nanotechnology Approach: Removing Hazardous Metal Ions by Means of Humic-Acid-Modified Superparamagnetic Nanoparticles. *J. Chem. Educ.* **93**, 1929–1934 (2016).
 50. Oliveira, D., de Melo, F. M. & Toma, H. E. One-pot single step to label microtubule with MPA-capped CdTe quantum dots. *Micron* **108**, 19–23 (2018).
 51. Siu, P. C. C., Koong, L. F., Saleem, J., Barford, J. & McKay, G. Equilibrium and kinetics of copper ions removal from wastewater by ion exchange. *Chinese J. Chem. Eng.* **24**, 94–100 (2016).
 52. Condomitti, U. *et al.* Silver recovery using electrochemically active magnetite coated carbon particles. *Hydrometallurgy* **147–148**, 241–245

- (2014).
53. Grasseschi, D. & Toma, H. E. The SERS effect in coordination chemistry. *Coord. Chem. Rev.* **333**, 108–131 (2017).
 54. Xu, J. *et al.* A review of functionalized carbon nanotubes and graphene for heavy metal adsorption from water: Preparation, application, and mechanism. *Chemosphere* **195**, 351–364 (2018).
 55. El-Khaiary, M. I., Malash, G. F. & Ho, Y. S. On the use of linearized pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems. *Desalination* **257**, 93–101 (2010).
 56. Sharaf El-Deen, G. E. & Sharaf El-Deen, S. E. A. Kinetic and isotherm studies for adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto coconut shell activated carbon. *Desalin. Water Treat.* **57**, 28910–28931 (2016).
 57. Ho, Y. S. & McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* **34**, 451–465 (1999).
 58. Azizian, S. Kinetic models of sorption: A theoretical analysis. *J. Colloid Interface Sci.* **276**, 47–52 (2004).
 59. Aharoni, C. & Tompkins, F. C. Kinetics of Adsorption and Desorption and the Elovich Equation. *Adv. Catal.* **21**, 1–49 (1970).
 60. Giles, C. H. & Smith, D. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm Part I. Theoretical. *J. Colloid Interface Sci.* **47**, (1974).
 61. Limousin, G. Sorption isotherms : A review on physical bases , modeling and measurement. **22**, 249–275 (2007).
 62. Li, W. & Zhao, D. Extension of the stober method to construct mesoporous SiO₂ and TiO₂ shells for uniform multifunctional core-shell structures. *Adv. Mater.* **25**, 142–149 (2013).

63. Tohdee, K., Kaewsichan, L. & Asadullah. Enhancement of adsorption efficiency of heavy metal Cu(II) and Zn(II) onto cationic surfactant modified bentonite. *J. Environ. Chem. Eng.* **6**, 2821–2828 (2018).
64. Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 1361–1403 (1918).
65. Changmei, S. *et al.* A resin with high adsorption selectivity for Au (III): Preparation, characterization and adsorption properties. *Chem. Eng. J.* **172**, 713–720 (2011).
66. Dong, Z., Liu, J., Yuan, W., Yi, Y. & Zhao, L. Recovery of Au(III) by radiation synthesized aminomethyl pyridine functionalized adsorbents based on cellulose. *Chem. Eng. J.* **283**, 504–513 (2016).
67. S??nchez, J. M., Hidalgo, M. & Salvad??, V. Selective adsorption of gold (III) and palladium (II) on new phosphine sulphide-type chelating polymers bearing different spacer arms. Equilibrium and kinetic characterization. *React. Funct. Polym.* **46**, 283–291 (2001).
68. Fujiwara, K., Ramesh, A., Maki, T., Hasegawa, H. & Ueda, K. Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified crosslinked chitosan resin. *J. Hazard. Mater.* **146**, 39–50 (2007).
69. Chen, Y. H., Liu, D. Y. & Lee, J. F. Study of Cr(VI) adsorption onto magnetite nanoparticles using synchrotron-based X-ray absorption spectroscopy. *Phys. Chem. Miner.* **0**, 1–7 (2018).
70. Ramesh, A., Hasegawa, H., Sugimoto, W., Maki, T. & Ueda, K. Adsorption of gold(III), platinum(IV) and palladium(II) onto glycine modified crosslinked chitosan resin. *Bioresour. Technol.* **99**, 3801–3809 (2008).

71. Han, Y. *et al.* Unraveling the growth mechanism of silica particles in the stöber method: In situ seeded growth model. *Langmuir* **33**, 5879–5890 (2017).
72. Bruce I.J., Sen, T. Surface modification of magnetic nanoparticles with alkoxysilanes and their application in magnetic bioseparations. *Langmuir* **21**, 7029–7035 (2005).
73. Ahn, T., Kim, J. H., Yang, H., Lee, J. W. & Kim, J. Formation Pathways of Magnetite Nanoparticles by Coprecipitation Method. (2012).
doi:10.1021/jp211843g
74. Netto, C. G. C. M., Toma, H. E. & Andrade, L. H. Superparamagnetic nanoparticles as versatile carriers and supporting materials for enzymes. *J. Mol. Catal. B Enzym.* **85–86**, 71–92 (2013).
75. Andrade, M. F. C., Parussulo, A. L. A., Netto, C. G. C. M., Andrade, L. H. & Toma, H. E. Lipase immobilized on polydopamine-coated magnetite nanoparticles for biodiesel production from soybean oil. *Biofuel Res. J.* **3**, 403–409 (2016).
76. Alex, D., Mathew, A. & Sukumaran, R. K. Esterases immobilized on aminosilane modified magnetic nanoparticles as a catalyst for biotransformation reactions. *Bioresour. Technol.* **167**, 547–550 (2014).
77. Settanni, G. *et al.* Protein corona composition of PEGylated nanoparticles correlates strongly with amino acid composition of protein surface. (2016).
doi:10.1039/x0xx00000x
78. Chi, R., Cheung, F., Wong, J. H. & Ng, T. B. Immobilized metal ion affinity chromatography : a review on its applications. 1411–1420 (2012).
doi:10.1007/s00253-012-4507-0
79. Yelle, S. & Nguyen-quoc, B. Purification of Tomato Sucrose Synthase

- Phosphorylated Isoforms by Fe (III) -Immobilized Metal Affinity Chromatography. **365**, 163–169 (1999).
80. Centre, S. & Christian, B. Surface topography of histidine residues : A facile probe by immobilized metal ion affinity chromatography. **86**, 1811–1815 (1989).
 81. Sepharose, C. & Laboratories, M. Isolation of Phosphoproteins by Immobilized Metal (Fe³⁺) Affinity Chromatography. **254**, 250–254 (1986).
 82. Publishers, E. S., Chrom, A., Dobell, R. A. H. & Roche, H. E. R. Journal of Chromatography. 411 (1977) 177 Elsevier Science Publishers B.V.. Amsterdam CHROM. 19 939. **411**, (1987).
 83. LIU, P., LIU, G. feng, CHEN, D. lin, CHENG, S. yi & TANG, N. Adsorption properties of Ag(I), Au(III), Pd(II) and Pt(IV) ions on commercial 717 anion-exchange resin. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.* **19**, 1509–1513 (2009).
 84. Kieffer, E. W. F. & Whitten, R. C. book reviews. **48**, (1977).
 85. Li, W. *et al.* Gas-assisted superparamagnetic extraction for selective separation of binary mixed proteins. *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 16314–16320 (2013).
 86. Richard, S. *et al.* Antioxidative Theranostic Iron Oxide Nanoparticles toward Brain Tumors Imaging and ROS Production. *ACS Chem. Biol.* **11**, 2812–2819 (2016).
 87. Boisselier, E. & Astruc, D. Gold nanoparticles in nanomedicine: preparations, imaging, diagnostics, therapies and toxicity. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1759 (2009).
 88. Yamaura, M. *et al.* Preparation and characterization of (3-

- aminopropyl)triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **279**, 210–217 (2004).
89. Da Silva, J. F. M., Garden, S. J. & Pinto, A. C. The Chemistry of Isatins: A Review from 1975 to 1999. *Journal of the Brazilian Chemical Society* (2001). doi:10.1590/S0103-50532001000300002
 90. Park, K. Drug delivery of the future : Chasing the invisible gorilla. *J. Control. Release* **240**, 2–8 (2016).
 91. Paschalidou, P. & Pashalidis, I. Hydrometallurgy Recovery of uranium from phosphate rock with EDTA-mediated dissolution and cation exchange. *Hydrometallurgy* **189**, 105118 (2019).
 92. Wang, Y., Liu, Z., Zhang, J., Mao, R. & Zhang, Y. Advanced converter sludge utilization technologies for the recovery of valuable elements : A review. *J. Hazard. Mater.* **381**, 120902 (2020).
 93. Song, Q., Zhang, L. & Xu, Z. Indium recovery from In-Sn-Cu-Al mixed system of waste liquid crystal display panels via acid leaching and two-step electrodeposition. *J. Hazard. Mater.* **381**, 120973 (2020).
 94. Li, X. *et al.* Environmental-Friendly Process for Recovering Copper and Nickel from Jinchuan Tailings by Silica-Based Selective Adsorbents. (2014). doi:10.1021/ie501527r
 95. Lin, M. *et al.* Application of hydrometallurgy techniques in quartz processing and purification : a review. **303**, (2018).
 96. Liu, J., Zhang, T., Dou, Z., Liu, Y. & Lv, G. Hydrometallurgy Mechanochemical decomposition of mixed rare earth concentrate in the. *Hydrometallurgy* **189**, 105116 (2019).
 97. Zhang, K., Zeng, Y., Liu, Z., Cao, H. & Zhu, W. Hydrometallurgy Investigation on the radiation decontamination of lanthanum oxide during

its production from ion-adsorption rare earth ores in China.

Hydrometallurgy **189**, 105117 (2019).

98. Liu, G. & Liu, Y. Hydrometallurgy Approaches to improve alumina extraction based on the phase transformation mechanism of recovering alkali and extracting alumina by the calcification-carbonization method. *Hydrometallurgy* **189**, 105123 (2019).
99. Du, C., Gao, X., Ueda, S. & Kitamura, S. Hydrometallurgy Separation and recovery of phosphorus from steelmaking slag via a selective leaching – chemical precipitation process. *Hydrometallurgy* **189**, 105109 (2019).
100. Nicol, M. J., Ruiz-sánchez, A., Senanayake, G., Tjandrawan, V. & Lapidus, G. T. Hydrometallurgy The electrochemical behaviour of enargite in ammoniacal solutions . II . Cathodic reactions. *Hydrometallurgy* **189**, 105115 (2019).
101. Micheau, C., Lejeune, M., Arrachart, G., Draye, M. & Turgis, R. Hydrometallurgy Recovery of tantalum from synthetic sulfuric leach solutions by solvent extraction with phosphonate functionalized ionic liquids. *Hydrometallurgy* **189**, 105107 (2019).
102. Grigorieva, N. A., Fleitlikh, I. Y., Pavlenko, N. I. & Logutenko, O. A. Hydrometallurgy Silver extraction from nitrate solutions with the disulfide of bis (2 , 4 , 4- trimethylpentyl) dithiophosphinic acid. *Hydrometallurgy* **189**, 105108 (2019).
103. Hashemzadeh, M., Dixon, D. G. & Liu, W. Hydrometallurgy Modelling the kinetics of chalcocite leaching in acidified cupric chloride media under fully controlled pH and potential. *Hydrometallurgy* **189**, 105114 (2019).
104. Nicolás, P., Luján, M. & Lassalle, V. Magnetic solid-phase extraction : A nanotechnological strategy for cheese whey protein recovery. *J. Food*

- Eng.* **263**, 380–387 (2019).
105. Shen, H. *et al.* DNA-Directed Immobilized Enzymes on Recoverable Magnetic Nanoparticles Shielded in Nucleotide Coordinated Polymers. *Ind. Eng. Chem. Res.* **58**, 8585–8596 (2019).
 106. Jang, J. *et al.* Effects of Recovery Time during Magnetic Nanofluid Hyperthermia on the Induction Behavior and Efficiency of Heat Shock Proteins 72. *Sci. Rep.* 1–9 (2017). doi:10.1038/s41598-017-14348-2
 107. Zhang, M., Qiao, J. & Qi, L. Analytica Chimica Acta Dual-functional polymer-modified magnetic nanoparticles for isolation of lysozyme. **1035**, 70–76 (2018).
 108. Lapin, J. & Nevzorov, A. A. Automated assignment of NMR spectra of macroscopically oriented proteins using simulated annealing. *J. Magn. Reson.* **293**, 104–114 (2018).
 109. Jose, L. *et al.* Magnetically steerable Fe₃O₄@Ni²⁺-NTA-polystyrene nanoparticles for the immobilization and separation of his 6 -protein. *Eur. Polym. J.* **112**, 524–529 (2019).
 110. Wang, J., Li, J., Yan, G., Gao, M. & Zhang, X. Preparation of a thickness-controlled Mg-MOFs-based magnetic graphene composite as a novel hydrophilic matrix for the effective identification of the glycopeptide in the. 3701–3709 (2019). doi:10.1039/c8nr10074h
 111. Peng, J. *et al.* Repetitive transcranial magnetic stimulation promotes functional recovery and differentiation of human neural stem cells in rats after ischemic stroke. *Exp. Neurol.* **313**, 1–9 (2019).
 112. Lee, J. Y. Comparison of Efficiency of Purification (from Human Plasma) of a Nerve Agent Adduct of Butyrylcholinesterase Between the Affinity Gel Method and Immunomagnetic Separation. **56**, 248–253

- (2018).
113. Zhou, X. *et al.* Multifunctional luminescent immuno-magnetic nanoparticles: toward fast, efficient, cell-friendly capture and recovery of circulating tumor cells. 393–400 (2019). doi:10.1039/c8tb02701c
 114. Chen, J., Xu, Y., Lu, Y. & Xing, W. Isolation and Visible Detection of Tumor-Derived Exosomes from Plasma. *Anal. Chem.* **90**, 14207–14215 (2018).
 115. Nicolás, P., Luján, M. & Lassalle, V. A review of magnetic separation of whey proteins and potential application to whey proteins recovery , isolation and utilization. *J. Food Eng.* **246**, 7–15 (2019).
 116. Liu, D. *et al.* Talanta Development and evaluation of a novel in situ target-capture approach for aptamer selection of human noroviruses. *Talanta* **193**, 199–205 (2019).

Felipe Furlan Kaid

Rua General Osório, 444, apto G31, Vila Nova Aparecida
Mogi das Cruzes – SP
felipekaid@gmail.com
(11) 99981-6408 / (11) 4741-1212

Formação

Doutor em Ciências Químicas pela Universidade de São Paulo, sob a orientação do Prof. Dr. Henrique Eisi Toma na área de nanotecnologia – no período de 2016 a 2019.

Bacharelado em Química com enfoque em tecnologia na Universidade de São Paulo – no período de 2010 a 2015.

Licenciado em Química – Resolução Nº2/97, pela Faculdade Oswaldo Cruz – no ano de 2015.

Experiência

Professor de Ensino Básico, Técnico e Tecnológico do Instituto Federal de Suzano – início em dezembro de 2015

Professor de química no cursinho noturno do Colégio Objetivo de Mogi das Cruzes – no período de 2010 a 2015.

Plantonista das matérias de química, física, matemática e biologia do Colégio Objetivo de Mogi das Cruzes – no período de 2009 a 2015.

Publicações

Magnetic behavior of superparamagnetic nanoparticles containing chelated transition metal ions, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165324>

Apresentações em Congressos

Green Mineral Processing of Cobalt Ions based on Funcionalized Superparamagnetic Nanoparticles, IUPAC 2019 – Paris – Workshop: Chemistry Across the themes – Sustainable Chemistry, Materials and Resources for the City of th 2050s.