

OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITO MAGNÉTICO PARA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS

Theodoro da Rosa Salles¹; Franciele da Silva Bruckmann², Ivana Zanella da Silva³, Sergio Robeto Mortari³, Cristiano Rodrigo Bohn Rhoden⁴

RESUMO

O crescimento da atividade industrial trouxe inúmeras tecnologias para o mercado nacional, gerando empregos e oportunidades. Contudo, esta é uma das principais responsáveis pela geração de resíduos de metais pesados que ao serem direcionados a corpos d'água ajudam no crescimento de doenças. Junto a isso, os métodos de tratamento de efluentes empregados atualmente, muitas vezes, não apresentam uma significativa eficiência na remoção destes microcontaminantes, o que faz com que seja necessário o desenvolvimento de novas técnicas de tratamento. O objetivo deste trabalho é obter um nanocompósito magnético, contendo partículas de óxido de grafeno e quitosana, para remoção de metais pesados. O nanocompósito magnético foi obtido utilizando uma metodologia simples, eficiente e de baixo custo. A remoção dos metais pesados foi avaliada utilizando ICP-OES e ICP-MS. Mediante as caracterizações foi possível confirmar a obtenção do nanocompósito magnético ($GO \cdot CS \cdot Fe_3O_4$), bem como sua eficiência na remoção dos metais.

Palavras-chave: Óxido de grafeno; Quitosana; Ferrita; Microcontaminantes.

Eixo Temático: Tecnologia, Inovação e Desenvolvimento Sustentável (TIDS).

1. INTRODUÇÃO

A atividade industrial é uma das principais responsáveis pelas inovações presentes no mercado. Segundo o CNI (Confederação Nacional da Indústria), ela

¹ Autor/Apresentador – Acadêmico do curso de Engenharia Química -Universidade Franciscana-UFN. E-mail: theodoro.rsalles@gmail.com

² Mestranda do Programa de Pós-graduação em Nanociências- Universidade Franciscana – UFN. E-mail: francielebruckmann2@gmail.com

³ Professores do Programa de Pós-graduação em Nanociências- Universidade Franciscana – UFN. E-mails: ivanazanella@gmail.com e mortari@ufn.edu.br.

⁴ Orientador - Professor do Programa de Pós-graduação em Nanociências- Universidade Franciscana – UFN. E-mail: cristianorbr@gmail.com

representa 20% do PIB. Contudo, esta é uma das maiores geradoras de resíduos de metais pesados, que são potencialmente agressores aos seres humanos e ao meio ambiente. Estes microcontaminantes, quando direcionados a corpos d'água, e em excesso, contribuem para disseminação de doenças e problemas fisiológicos (WANG; LUAN; WU, 2019). Desta forma, muitas indústrias buscam formas eficientes e de baixo custo para remoção destes metais de seus efluentes.

Os métodos de tratamento de efluentes empregados atualmente, tais como coagulação e floculação, muitas vezes não apresentam resultados significativos, e em alguns casos acabam gerando resíduos que necessitam serem tratados elevando o custo operacional nas estações de tratamentos (MOREIRA et al., 2019). Assim, conseqüentemente eles podem atingir o meio ambiente e comprometer o ecossistema, cultivo de plantas e culturas agrícolas, e retornarem ao consumo humano (BELTRAME; LHAMBY; BELTRAME, 2016).

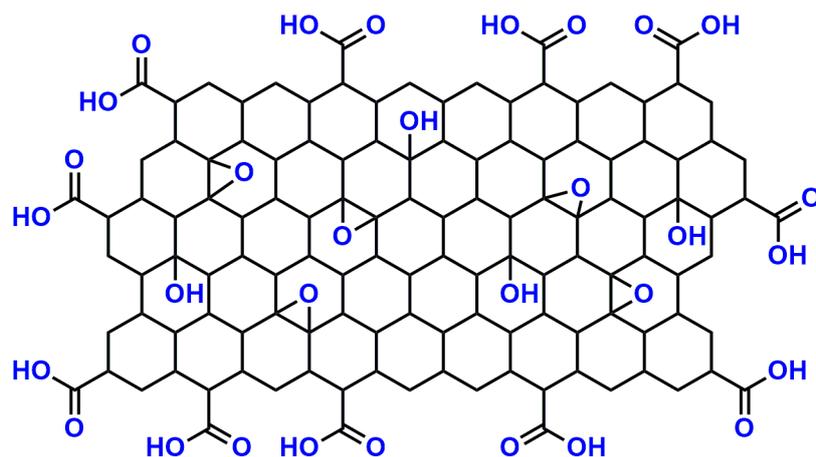
Em decorrência disso, diversas pesquisas estão sendo desenvolvidas na busca de minimizar os problemas causados pelos microcontaminantes, considerando a ecotoxicológica (CAMPOS, 2018). Dentre as alternativas, a adsorção demonstra-se uma excelente opção na remoção de metais pesados presentes na água.

A adsorção é uma operação unitária, na qual ocorre a deposição do adsorbato (contaminante) sobre a superfície do adsorvente (GEANKOPLIS; HERSEL; LEPEK, 2018). O sucesso deste processo depende das características do adsorvente, como estrutura química, área superficial e morfologia (TONUCCI, 2014). Junto a isso, a nanotecnologia surge com um conjunto de técnicas para manipulação da matéria em escala atômica e molecular (FAHNING; LOBÃO, 2011). Um fator que tem sido amplamente estudado em estudos de adsorção é a utilização de adsorventes magnéticos, uma vez que estes possibilitam a reutilização do material e diminuição de custos operacionais, sendo possível evitar as etapas de filtração e centrifugação do processo (RHODEN et al., 2021).

O óxido de grafeno (GO) (figura 1) é um material 2D derivado do grafeno que possui elevada área superficial. Obtido a partir da esfoliação e oxidação química do grafite, ele apresenta grupos funcionais oxigenados em sua estrutura, como

carboxilas, hidroxilas, carbonilas e epóxi (RHODEN et al., 2021). Por apresentar características importantes para a adsorção, O GO tem sido bastante utilizado na remoção de metais pesados e formação de nanocompósito.

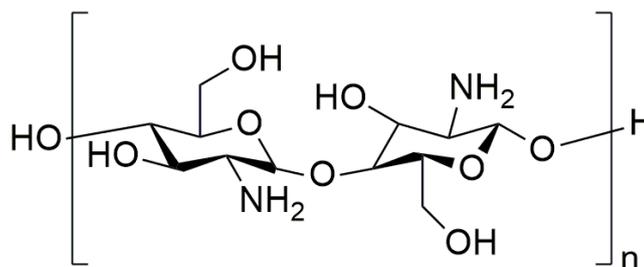
Figura 1 – Estrutura do óxido de grafeno.



Fonte: construção do autor.

A quitosana (NCS) (figura 2) é um biopolímero obtido através da desacetilação da quitina (RASOULZADEHZALI; NAMAZI, 2018). Trata-se de um nanomaterial catiônico que possui amina e hidroxila como grupos funcionais, que conferem a ela características com elevada sensibilidade a pH e biocompatibilidade, sendo possível utilizá-la na formação de nanocompósitos. Sendo ela um biopolímero de baixo custo e atóxico, apresenta uma ótima relação custo-benefício com ampla possibilidade de utilização como agente farmacêutico e na remoção de micropoluentes aquáticos (KUMAR et al., 2017).

Figura 2 – estrutura química da nanoquitosana.



Fonte: construção do autor.

O GO e a CS têm sido amplamente utilizados em conjunto. Recentemente, Li e seus colaboradores (2019) sintetizaram um hidrogel de GO-CS-álcool polivinílico para adsorção de Cd^{2+} e Ni^{2+} , em uma síntese fácil e econômica.

O presente trabalho tem como objetivo, sintetizar um nanocompósito magnético (GO·CS· Fe_3O_4) para remoção de metais pesados de uma água residuária obtida de uma indústria metalmeccânica da cidade de Santa Maria/RS.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

No desenvolvimento deste trabalho foram utilizados os reagentes comerciais e equipamentos de análise listados a seguir: Acetona - Synth® (Brasil); Ácido clorídrico 37% - Synth® (Brasil); Ácido Sulfúrico 98% - Synth® (Brasil); Água milli-q - Millipore® (Alemanha); Grafite - Sigma® (Estados Unidos); Balança analítica AUW 220D - Shimadzu® (Japão); Balão de fundo redondo - Ilmabor® (Alemanha); Balão de fundo redondo - Poliglass® (Brasil); Béquer de vidro - Laborglas® (Brasil); Capela de exaustão - Permutation® (Brasil); Espectrofotômetro de infravermelho - Spectro One, Perkin Elmer (EUA); Estufa de esterilização - J Prolab® (Brasil); Ultrassom - Unique® (Brasil); pHmetro - Denver Instrument® (China); Rotaevaporador - Fisaton® (Brasil); Difractômetro de Raios-X - D2 Phase, Bruker® (Alemanha).

2.2 OBTENÇÃO DO NANOCOMPÓSITO MAGNÉTICO

Para a magnetização do nanocompósito, adiciona-se a um balão de 1000mL, contendo 500mL de água Milli-Q® previamente desoxigenada, a CS e GO previamente preparados, cloreto de ferro II (FeCl_2) e hidróxido de amônio (NH_4OH) para ajustar o pH (pH=9). A mistura é então submetida a irradiação ultrassônica por 120 minutos (RHODEN, et al; 2017). Sequencialmente, aproxima-se o balão a um campo magnético externo de maneira que o produto obtido fique retido no fundo do balão, podendo ser lavada consecutivamente com metanol e acetona, sem perda de material. Por fim, o material é levado a estufa a 80°C durante 20 minutos para a evaporação dos solventes remanescentes (BRUCKMANN, et al., 2020).

2.3 REMOÇÃO DOS METAIS PESADOS

A metodologia utilizada neste estudo na coleta preliminar da água residuária de uma indústria metalmeccânica da cidade de Santa Maria -RS. As amostras foram coletadas em pequenas quantidades utilizando frascos de polietileno com capacidade de 1 L e mantidos sob refrigeração, conforme as regras estabelecidas pela ABNT NBR 9.897 e 9.898.

Para o procedimento de adsorção foram realizados ensaios em laboratório para avaliar a eficiência do nanocompósito sintetizado. As alíquotas coletadas, nos tempos 0 e 180 minutos, foram analisadas conforme metodologia descrita abaixo.

Os elementos químicos Cobalto (Co), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Nickel (Ni), Vanádio (V) e Zinco (Zn), foram determinados pela Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) utilizando o equipamento Spectro Ciros CDD, SPECTO Analytical Instruments (Alemanha). As linhas espectrais selecionadas foram Co (228,616 nm), Fe (238,204 nm), Mn (257,611 nm), Ni (231, 604 nm), V (292,464 nm) e Zn (213,856 nm). Os elementos químicos Cádmio (Cd), Cromo (Cr) e Cobre (Cu) foram determinados por Espectroscopia de massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) utilizando o equipamento Elan DRC II, PerkinElmer Sciex (Canada). As razões m/z de íons monitorados foram Cd (112), Cr (52) e Cu (63).

2.4 CARACTERIZAÇÕES

A difração de raios X (DRX), mede diretamente a distância e o ângulo entre os planos paralelos do retículo cristalino. As análises de difração de raios-X foram realizadas utilizando o difratômetro da marca Bruker, modelo D2 Phaser, localizado na Central Analítica da Universidade Franciscana - UFN. As amostras foram maceradas e dispostas no porta-amostras de forma que ficassem com a superfície mais lisa possível (RHODEN, 2018).

Outra técnica instrumental bastante utilizada é a espectroscopia de infravermelho fornece evidências da presença de grupos funcionais em estruturas orgânicas. O equipamento utilizado para caracterizar os nanomateriais sintetizados até o momento foi FTIR da Perkin-Elmer, modelo Spectro One. As pastilhas foram obtidas com 2 mg de amostra e 200 mg do suporte (KBr). O espectro aparece, em

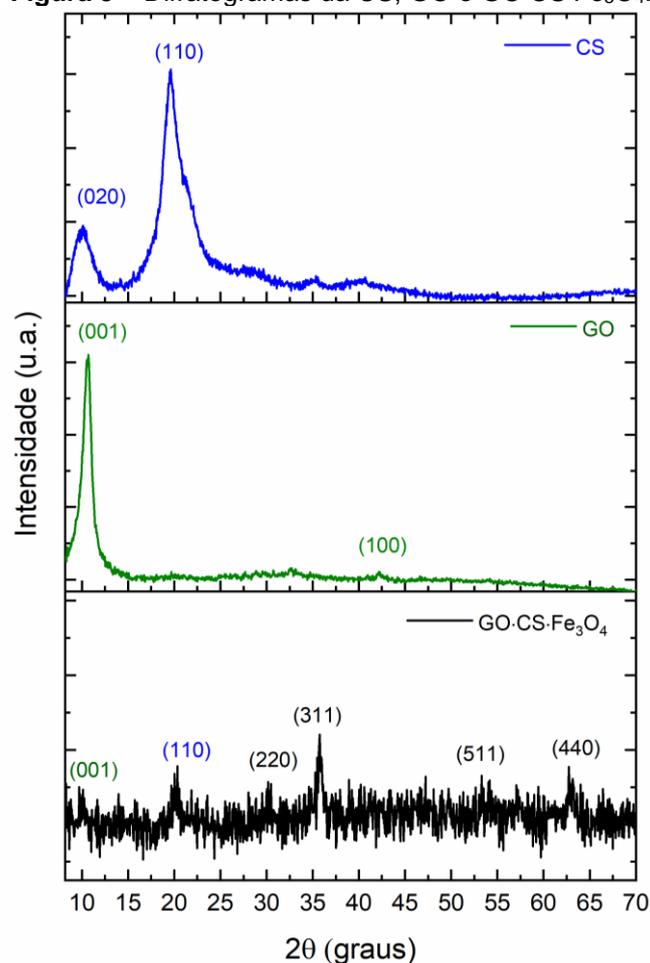
forma de bandas, resultante das vibrações das moléculas ao absorverem a radiação infravermelha (RHODEN, 2018).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 NANOCOMPÓSITO GO·NCS·Fe₃O₄

A figura 3 apresenta os difratogramas de raios-X da nanoquitosana, óxido de grafeno e do nanocompósito GO·CS·Fe₃O₄.

Figura 3 – Difratogramas da CS, GO e GO·CS·Fe₃O₄.



Fonte: Construção do autor.

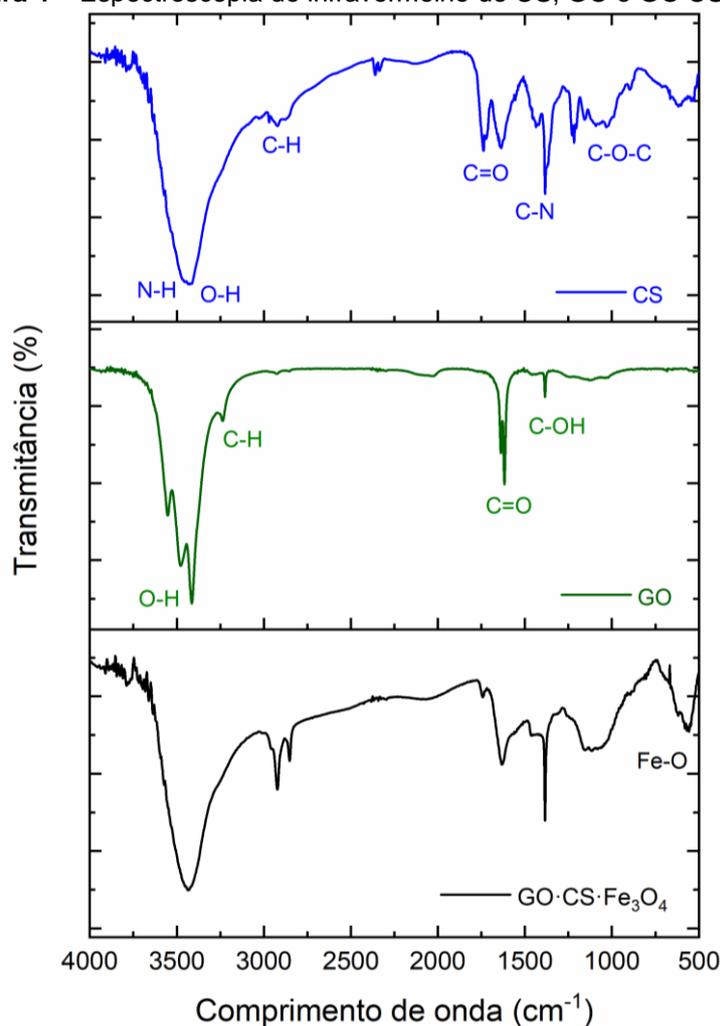
A partir dos resultados de DRX obtidos para a quitosana, é possível observar dois picos $2\theta \approx 10,5^\circ$ e $22,50^\circ$, característicos dos planos (020) e (110) respectivamente, corroborando com os resultados encontrados por Dey et al (2017). O difratograma do GO mostra uma completa oxidação e esfoliação do grafite,

ausência do pico em $2\theta \approx 26^\circ$ e presença do pico em torno de $2\theta \approx 11,7^\circ$ (001), característico da formação do óxido de grafeno. O surgimento do pico em $2\theta \approx 41^\circ$ (100) revela uma pequena distância entre as camadas do nanomaterial (SALLES et al., 2020).

O resultado de difração de raios-X do $\text{GO}\cdot\text{CS}\cdot\text{Fe}_3\text{O}_4$ apresenta um picos em torno de $2\theta \approx 11,7^\circ$ e $20,50^\circ$, indicando a presença de GO e CS respectivamente. Os picos em $2\theta \approx 30^\circ$ (220), 35° (311), $57,2^\circ$ (511) e 63° (440) denotam a presença de nanopartículas de Fe_3O_4 (SHAHBAZI; MARNANI; SALAHSHOOR, 2019).

A figura 4 apresenta os espectros de infravermelho (FTIR) da quitosana, óxio de grafeno e do nanocompósito.

Figura 4 – Espectroscopia de infravermelho de CS, GO e $\text{GO}\cdot\text{CS}\cdot\text{Fe}_3\text{O}_4$



Fonte: Construção do autor.

O FTIR da quitosana apresenta uma banda intensa em 3432 cm^{-1} , característica das vibrações de alongamento dos grupos N-H e O-H, em 2925 cm^{-1} indica o estiramento da ligação C-H, 1630 cm^{-1} representa a ligação entre C=O, 1400 cm^{-1} denota a presença das ligações C-N e 1031 cm^{-1} o estiramento C-O-C (ZULFIKAR et al, 2016). Já para o GO, a banda mais intensa em 3407 cm^{-1} representa o estiramento O-H, indicando a presença de grupos funcionais OH e COOH na estrutura do nanomaterial. A banda em 3227 cm^{-1} motra o alongamento da ligação C-H, 1636 cm^{-1} o alongamento vibracional de C=O e em 1387 cm^{-1} denota a presença de grupos C-OH (SALLES et al., 2020) (RHODEN et al., 2021).

O FTIR do nanocompósito GO-CS-Fe₃O₄, além das bandas mencionadas anteriormente dos nanomateriais CS e GO, há a presença da banda em 588 cm^{-1} , características de partículas de Fe₃O₄, indicando sua presença no nanocompósito obtido (RHODEN et al., 2021).

3.2 REMOÇÃO DOS METAIS PESADOS

A tabela 1 mostra os resultados obtidos após aplicação do tratamento utilizando o nanocompósito magnético, bem como o padrão CONAMA 430/2011.

Tabela 1 – Remoção dos contaminantes metálicos em água residuária (amostra real).

| Parâmetro | Amostra Bruta | Amostra Tratada | Padrão CONAMA 430/2011* |
|---|---------------|-----------------|-------------------------|
| Cádmio total (mg.L ⁻¹) | 0,00748 | <LQ | 0,2 |
| Cromo total (mg.L ⁻¹) | 0,578 | 0,0043 | 1,10 |
| Cobre dissolvido (mg.L ⁻¹) | 0,126 | 0,0205 | 1,00 |
| Cobalto total(mg.L ⁻¹)* | 0,025 | 0,0013 | 0,05 |
| Ferro dissolvido (mg.L ⁻¹) | 4,82 | 0,410 | 15,00 |
| Manganês dissolvido (mg.L ⁻¹) | 1,01 | 0,1270 | 1,00 |
| Níquel total (mg.L ⁻¹) | 0,81 | 0,0610 | 2,00 |
| Vanádio total(mg.L ⁻¹)* | 13,2 | 0,0038 | 0,10 |
| Zinco total (mg.L ⁻¹) | 5,29 | 0,0419 | 5,00 |

Fonte: Construção do autor.

Uma vez que a concentração dos contaminantes na amostra tratada é mais baixa que os limites encontrados na regulamentação em questão (CONAMA

430/2011), é possível verificar a eficiência do nanocompósito na remoção destes micropoluentes aquáticos. A alta remoção destes metais pesados da amostra bruta, indica uma excelente capacidade de adsorção do nanomaterial obtido neste estudo.

4. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos ao decorrer deste trabalho, é possível confirmar a obtenção do nanocompósito GO·CS·Fe₃O₄, bem como sua eficiência na remoção dos metais pesados. A partir destes resultados iniciais, serão realizados novos testes de adsorção, bem como estudos da variação do pH da solução, concentração do adsorvente, estudo cinético e termodinâmico, afim de encontrar a melhor condição para que o processo ocorra.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPERGS, a CAPES e a Universidade Franciscana UFN pelas bolsas concedidas.

REFERÊNCIAS

BELTRAME, T. F.; LHAMBY, A. R; BELTRAME, A.; Efluentes, resíduos sólidos e educação ambiental: Uma discussão sobre o tema. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 20, n. 1, p. 351-362, 2016.

BRUCKMANN, F. S. et al. Synthesis, characterization and cytotoxicity evaluation of magnetic nanosilica in L929 cell line. **Disciplinarum Scientia| Naturais e Tecnológicas**, v. 21, n. 3, p. 1-14, 2020.

CAMPOS, A. C. V. **Otimização e validação do método para análise de microcontaminantes de preocupação emergente por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas utilizando derivatização online**. Dissertação de Mestrado (PPGQUIM), Universidade Federal de Ouro Preto, 2018

DEY, S. C. et al. Preparation, characterization and performance evaluation of chitosan as an adsorbent for remazol red. **International Journal of Latest Research in Engineering and Technology**, v. 2, n. 2, p. 52-62, 2016.

FAHNING, B. M.; LOBÃO, E. B. **Nanotecnologia aplicada a fármacos**. 2011. Disponível em: < <http://www.ucv.edu.br/fotos/files/06.pdf>> Acesso em: 10 de Agosto de 2018.

GEANKOPLIS, C. J.; HERSEL, A. A.; LEPEK, D. H. **Transport Processes and Separation Process Principles**. 5 th . Ed. New York: Pearson Education, 2018.

KUMAR, R. S. et al. Nanochitosan modified glass ionomer cement with enhanced mechanical properties and fluoride release. **International journal of biological macromolecules**, v. 104, p. 1860-1865, 2017.

LI, C. et al. Adsorption of Cd²⁺ and Ni²⁺ from aqueous single-metal solutions on graphene oxide-chitosan-poly (vinyl alcohol) hydrogels. **Langmuir**, v. 35, n. 13, p. 4481-4490, 2019.

MOREIRA, A. C. O.; SALLES, T. R.; SILVA, I. Z.; RHODEN, C. R. B. Desenvolvimento de um protocolo de remoção de metais pesados acoplado a uma estação de tratamento. **XXIII Simpósio de Ensino, Pesquisa e Extensão – SEPE**, 2019, Santa Maria/RS.

RASOULUZADEHZALI, M.; NAMAZI, H. Facile preparation of antibacterial chitosan/graphene oxide-Ag bio-nanocomposite hydrogel beads for controlled release of doxorubicin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 116, p. 54-63, 2018.

RHODEN, C. R. B. et al. Study from the influence of magnetite onto removal of hydrochlorothiazide from aqueous solutions applying magnetic graphene oxide. **Journal of Water Process Engineering**, v. 43, p. 102262, 2021.

RHODEN, C. R. B. et al. Síntese fácil e direta do óxido de grafeno magnético. **Disciplinarum Scientia**, v. 18, n. 2, p. 389-397, 2017.

RHODEN, C. R. B. **Síntese de análogos de peptídeos incorporados a materiais nanoparticulados de carbono funcionalizados via reações multicomponentes**. 2018. 107f. Tese de Doutorado (Doutor em Nanociências), Universidade Franciscana, 2018.

SALLES, T. R. et al. Graphene oxide optimization synthesis for application on laboratory of Universidade Franciscana. **Disciplinarum Scientia Naturais e Tecnológicas**, v. 21, n. 3, p. 15-26, 2020.

SHAHBAZI, A.; MARNANI, N. N.; SALAHSHOOR, Z.. Synergistic and antagonistic effects in simultaneous adsorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solutions onto chitosan functionalized EDTA-silane/mGO. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 22, p. 101398, 2019.

TONUCCI, M. C. **Adsorção De Diclofenaco, Estradiol E Sulfametoxazol Em Carvões Ativados E Nanotubos De Carbono: Estudos Cinéticos E Termodinâmicos**. p. 109f. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental), Univiersidade Federal de Ouro Preto, 2014.



WANG, C.; LUAN, J.; WU, C. Metal-organic frameworks for aquatic arsenic removal. **Water research**, v. 158, p. 370-382, 2019.

ZULFIKAR, M. A. et al. Preparation of Fe₃O₄-chitosan hybrid nano-particles used for humic acid adsorption. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 6, p. 64-75, 2016.