UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

HELTON PEREIRA NOGUEIRA

Nanocompósitos magnéticos para concentração/remoção de contaminantes de águas

Versão Corrigida da Tese Conforme a Resolução CoPGr5890 Original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG: 29/05/2019

Intencionalmente em branco

HELTON PEREIRA NOGUEIRA

Nanocompósitos magnéticos para concentração/remoção de contaminantes de águas

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

Orientador: Prof. Dr. Koiti Araki

São Paulo 2019 Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletronico, 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

Nogueira, Helton Pereira Nanocompósitos magnéticos para concentração/remoção de contaminantes de águas / Helton Pereira Nogueira. - São Paulo, 2019. 225 p. Tese (doutorado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental. Orientador: Araki, Koiti 1. Química Ambiental. 2. Adsorventes. 3. Nanocompósitos. 4. Magnetismo. 5. Química Analítica. I. T. II. Araki, Koiti, orientador. Folha de aprovação

Intencionalmente em branco

Dedicatória

Intencionalmente em branco

AGRADECIMENTO(S)

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CPNq) pelo apoio financeiro ao projeto de pesquisa;

Ao Prof. Dr. Koiti Araki pela orientação e contribuição fundamental ao desenvolvimento deste projeto;

Aos Professores Pedro Vitoriano, Cassiana Seimi Nomura e Alcindo pelo apoio na obtenção de dados;

Ao Professor Pedro Vidinha e seu grupo, pelo fornecimento de equipamentos fundamentais ao desenvolvimento do projeto,

Aos funcionários da Central Analítica, por todas as dúvidas sanadas referentes às técnicas analíticas utilizadas, em especial ao Alfredo Duarte, Giovana C. de Freitas Lemeszenksi, Marcio Nardelli Wandermuren e Vânia A. B. Bueno Silva;

Aos colegas do Bloco 2, os quais para não correr o risco de esquecer algum nome já agradeço de forma geral,

A pesquisadora Jilian Nei de Freitas pela indicação do presente grupo em que trabalho;

As pesquisadoras Fabiana Carvalho e Márcia Favaro Ferrarezi por terem me inspirado no caminho da pesquisa desde a iniciação científica;

A Celta Brasil pelo fornecimento de material para testes.

Ao Centro Universitário da Fundação Educacional Inaciana, pelo apoio na obtenção dos dados de cromatografia em fase gasosa.

A Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), que me forneceu uma formação sólida com a qual posso desenvolver qualquer projeto.

Intencionalmente em branco

"A verdadeira viagem de descobrimento não consiste em procurar novas paisagens, e sim em ter novos olhos." Marcel Proust

Intencionalmente em branco

RESUMO

Nogueira, H.P. Nanocompósitos magnéticos para concentração/remoção de contaminantes de águas. 2019. Tese - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Zeólitas e carvão ativado são materiais eficazes para o tratamento de efluentes devido a sua grande área superficial e possibilidades de funcionalização, que permitem o desenvolvimento de novos materiais derivados visando a processos de concentração/remoção de contaminantes, por exemplo, em águas. A preparação de nanocompósitos magnéticos e sua aplicação na remoção seletiva de poluentes em meio aguoso tornou-se viável devido as interações distintas que ocorrem entre zeólita e carvão ativado com compostos orgânicos, íons metálicos e compostos nitrogenados. Assim, novos materiais voltados para sistemas de tratamento de águas residuais e monitoramento ambiental foram desenvolvidos com base em materiais bem estabelecidos. Os nanocompósitos foram caracterizados estrutural е morfologicamente por técnicas de microscopia eletrônica de varredura, termogravimetria, espectroscopia no infravermelho, espalhamento de luz, difração de raios x, bem como suas capacidades de adsorção. Foi avaliado também a viabilidade de aplicações em métodos analíticos, como pré-concentração por extração em fase sólida magnética (M-SPE), e, para tratamento de efluentes em amostras reais.

Contaminação por cromo (VI), outras espécies potencialmente tóxicas e amônio foram removidos de águas residuais, gerando produtos tratados com níveis de contaminantes suficientemente baixos para atenderem as recomendações da EPA (Environmental Protection Agency) e CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), permitindo seu descarte na natureza.

Os materiais demonstraram ser adequados para pré-concentração rápida, eficiente, economicamente competitiva e ambientalmente amigável de amostras por M-SPE para quantificação analítica de espécies orgânicas ou inorgânicas, por técnicas analíticas convencionais. Assim, foi demonstrado a possibilidade de determinação simultânea de elementos potencialmente tóxicos e de outros cátions metálicos em concentrações traço (ppb), diretamente no material compósito magnético, por espectroscopia de fluorescência de raios X de energia dispersiva (EDX), além da quantificação de traços de compostos orgânicos semi-voláteis por cromatografia em

fase gasosa com detector por espectrometria de massas, aumentando a sensibilidade para além do limite nominal de detecção por essas técnicas.

Palavras-chave: Extração em fase sólida, Poluentes, Análise de traços, Tratamento de efluentes

ABSTRACT

Nogueira, H.P **Magnetic Adsorbent Nanocomposites for water treatment.** 2019. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Zeolites and activated carbon are effective materials for the treatment of effluents due to their large surface area and functionalisation possibilities, which allow the development of new derived materials aiming at the concentration/removal of contaminants from water, for example. The preparation of magnetic nanocomposites and their application in the selective removal of pollutants in aqueous media has become feasible due to the distinct interactions that occur between zeolite and activated carbon with organic compounds, metal ions and nitrogen compounds. Thus, new materials for wastewater treatment and environmental monitoring systems were developed based on well-established materials. The nanocomposites were structural and morphologically characterized by scanning electron microscopy, thermogravimetry, infrared spectroscopy, light scattering, x-ray diffraction, as well as their adsorption capacities, viability of applications in analytical methods such as preconcentration by extraction in magnetic solid phase, M-SPE, were evaluated, and the composite materials Cmag and Zmag applied for treatment of real samples. Chromium (VI) contamination, heavy metal cations and ammonium were removed from wastewater, generating treated products with levels of contaminants low enough to meet the EPA and CONAMA recommendations, allowing their disposal in the wild. The materials have been shown to be suitable for rapid, efficient, economically competitive and environmentally friendly preconcentration of samples per M-SPE for analytical quantification of organic or inorganic species by conventional analytical techniques. Thus, it was demonstrated the possibility of simultaneous analysis of heavy metals and other metal cations in trace concentrations (ppb), directly in the magnetic composite material, by dispersive energy X-ray fluorescence spectroscopy (EDX), in addition to the quantification of traces of volatile organic compounds (VOC) by gas chromatography with mass spectrometry detector, increasing the sensitivity beyond nominal limit of detection the by these techniques.

Keywords: Solid phase extraction, pollutants, trace analysis, wastewater treatment

Intencionalmente em branco

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Analito - Espécie química de interesse em uma determinação analítica.

AC – Carvão ativado

BET - Referência ao modelo de Brunauer, Emmet e Teller sobre a teoria de adsorção multicamadas.

BTEX - Lista específica de alguns compostos aromáticos presentes na gasolina: Benzeno, tolueno, etilbenzeno, o,m,p-xilenos.

Cmag e Zmag – nanocompósitos constituídos por grânulos de carvão ativo e zeólita Y decorados com nanopartículas de óxido de ferro como magnetita.

Char - Designa o produto de carbonização de um material natural ou sintético que não passou por uma fase fluída durante o processo de produção.

Charcoal- Material sólido, negro, poroso, obtido através da queima de matéria orgânica na ausência de ar. Conhecido popularmente como carvão vegetal.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo.

Coal - Designa o carvão de origem mineral.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente.

- **DBO -** Demanda bioquímica de oxigênio.
- **DLS -** "Dynamic light scattering" Espalhamento de luz dinâmico.
- DQO Demanda química de oxigênio.

DRX - Difração de raios-X.

EDX ou EDXRFS- Espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva.

ETE - Estação de tratamento de esgoto.

EtOH - Etanol.

FT-IR - Espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier.

GAC - Carvão ativo granular.

GC/FID - Cromatografia gasosa com detector de ionização de chama.

GC/MS - Cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas.

Headspace - Sistema de injeção cromatográfica onde a agulha da seringa do injetor penetra o vial da amostra retirando apenas a fase gasosa da amostra que está em equilíbrio com a fase líquida da mistura contendo a espécie de interesse.

HPLC - Cromatografia líquida de alta eficiência.

- ICP-OES Espectrometria de emissão ótica induzida por plasma.
- ICP-MS Espectrometria de massa induzida por plasma acoplado.
- **IUPAC -** União internacional de Química pura e aplicada.
- LC/MS Cromatografia líquida com detector de espectrometria de massas.
- LQSN Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia.
- Nmag Nanopartícula superparamagnética de óxido de ferro.

MeOH - Metanol.

- MEV Microscopia eletrônica de varredura.
- **MS** Magnetização de saturação.
- PAH Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
- pH Concentração hidrogeniônica em escala logarítmica.
- **ppb** Concentração em partes por bilhão (equivalente a μg L⁻¹).
- **ppm** Concentração em partes por milhão (equivalente a mg L⁻¹).
- **ppt -** Concentração em partes por trilhão (equivalente a ng L⁻¹).
- TG Análise termogravimétrica.
- TOC Compostos orgânicos totais.
- TXRFS Espectrometria de Fluorescência de raios-X por reflexão total.
- u.a. unidades arbitrárias.

USEPA ou EPA - "United States Environmental Protection Agency" Agência norte americana

de proteção ambiental.

- Vial Frasco de vidro transparente com tampa de rosca e septo.
- VOC Compostos orgânicos voláteis.
- VSM Magnetômetro de amostra vibrante.

SUMÁRIO

Carta ao leitor	19
Introdução: A questão da água	21
Contaminantes: Fontes e impactos	22
Tratamento de Efluentes	25
Nanotecnologia	31
Magnetismo	35
Análise Ambiental	
Objetivos	44
Materiais e Métodos	46
Preparação dos Materiais	46
Carvão Ativado Magnético	46
Zeólita Magnética	48
Aplicação dos materiais magnéticos	50
Análise termogravimétrica	67
Estudo de caso 1	70
Remoção Eficiente de Cr(VI) de Águas Residuais por Nanocompósitos	
Superparamagnéticos de Carvão Ativado	70
Introdução	71
Estudo de caso 2:	
Derivados de zeólita para remoção de cátion amônio e outras espécies	
Introdução	
Resultados e Discussão	95
Recuperação de Terras Raras	
Estudo de caso 3:	
Preparo de amostra por extração em fase sólida magnética (M-SPE)	

Resumo	106
Introdução	107
Metodologia	112
Conclusão Parcial	138
Conclusão	139
Bibliografia	142
Anexos	150
Curriculum Vitae	

Carta ao leitor

Primeiramente gostaria de pedir licença ao leitor desta tese, para esclarecer a forma como pretendo me comunicar ao longo deste texto e os motivos pelos quais desenvolvi esse trabalho.

Como o próprio título sugere, este é um trabalho voltado ao desenvolvimento de materiais para tratamento de águas. A questão por si só já é digna de muitas discussões e trabalhos, visto que a vida sem esse material é bem questionável, e a forma como a humanidade de maneira geral conseguiu deteriorá-lo é igualmente impressionante.

Esse trabalho não tem por objetivo a criação de algo totalmente novo, como a invenção de materiais com estruturas e propriedades jamais vistas, com grandes possibilidades de estudos na fronteira da ciência, mas sim com o fazer algo igualmente "novo" com "materiais bem conhecidos". Sim, esse trabalho é baseado em uma releitura daquilo que encontrei de mais interessante na literatura atual.

Qualquer pesquisador diria que não há nada de novo em se utilizar carvão ativado ou zeólita para tratar água, pois atualmente é uma tecnologia de uso corriqueiro e nada poderia ser acrescentado ao que já se conhece. Mas, o que aconteceria com esses mesmos materiais com uma mãozinha da nanotecnologia? Melhor ainda, e se além de novos horizontes esse material trouxesse a possibilidade de aplicação imediata? Esse é um dos focos principais deste trabalho, ou seja dar vida nova a materiais já consagrados, que passam a apresentar novas e interessantes perspectivas. É uma tese voltada não apenas para a geração de conhecimento e sim de tecnologia. Um trabalho que torna real e palpável o uso de nanotecnologia em grande escala. Assim, nos preocupamos não apenas com as bases científicas, mas também com o impacto

financeiro e a sustentabilidade da tecnologia gerada, numa tentativa de aproximar mais a academia do mercado. Provavelmente, este é um dos aspectos mais econômica e socialmente impactantes, mas cujas exigências dificilmente são levadas em consideração durante o desenvolvimento de projetos estritamente acadêmicos.

Introdução: A questão da água

O uso intensivo da água na agricultura, atividade industrial e uso doméstico estão gerando quantidades cada vez maiores de efluentes carregados com os mais diversos tipos de contaminantes. Sem o devido tratamento, prejudicam o meio ambiente e comprometem todo o sistema de abastecimento, com consequências profundas na saúde pública e no bem-estar social.

A atividade industrial tem papel fundamental na economia, mas traz consigo além dos benefícios os mais diversos desafios no que tange a sustentabilidade e descontaminação de efluentes. Este, em particular, devido à grande complexidade das misturas geradas, onde podemos destacar materiais orgânicos e metais pesados de elevado potencial tóxico comumente aplicados nos processos de produção.

No caso da cidade de São Paulo, a rápida expansão urbana, consequência da expansão cafeeira no século XIX, culminou no início da rápida deterioração de seus recursos hídricos. A fundação em 1878 do primeiro sistema de abastecimento de água de São Paulo, a Companhia de Águas e Esgotos Cantareira, fruto da especulação imobiliária da época, atendeu a crescente demanda por recursos hídricos, e como consequência o aumento no volume de contaminantes despejados nas águas dos rios. Também foi notório o aumento da poluição atmosférica, situação agravada durante o período de Francisco Prestes Maia, que priorizou o fluxo de veículos por via rodoviária em detrimento do modal hidroviário, negligenciando a saúde dos rios da cidade.

Contaminantes: Fontes e impactos

No caso dos grandes centros, a rápida expansão urbana ocorrida principalmente a partir da segunda metade do século 20, trouxe consigo a deterioração dos recursos hídricos devido ao curso dos rios transportar os mais variados tipos de contaminantes (Fármacos, pesticidas, solventes orgânicos, corantes, dentre outros).^{1,2} E, embora o Brasil possua 14% da água doce do planeta, sua distribuição é desigual. Enquanto a disponibilidade na região amazônica chega a 700.000 m³ de água por habitante por ano, em São Paulo estão disponíveis menos de 0,05% dessa quantidade ³. Esta situação agrava o problema, pois há o conflito da maior demanda devido a maior atividade industrial com menor disponibilidade regional.

Os níveis de contaminação por espécies orgânicas e metais dos rios Tietê e Pinheiros foram estudados por Cunha e colaboradores.⁴ Embora não houvessem registros de atividade agrícola que influenciasse a análise, que foi realizada com amostras do trecho urbano dos cursos daqueles rios, foram relatados a presença de organoclorados, tais como 4,4-DDD, 2,4,6-triclorofenol, e clorofórmio, dentre outros.

Além da presença de organoclorados, também foram verificados elevados índices de agentes eutrofizantes, ou seja, fontes de nitrogênio e fósforo nas águas residuais, os quais aumentam a população de algas e desequilibram o bioma aquático, reduzindo a disponibilidade de oxigênio dissolvido. ⁵

A contaminação por organoclorados também pode ser observada na bacia de Santos, onde a contaminação por hexaclorobenzeno (HCB) e pentaclorofenol (PCP), resultante do despejo de grandes quantidades destes materiais na água e no solo durante a década de 70 persiste, sendo ainda possível encontrar áreas onde a contaminação por HCB atinge níveis 10 vezes maiores que o recomendado.⁶

Pesticidas organofosforados, assim como os organoclorados, apresentam toxidade em seres humanos, onde atuam inibindo irreversivelmente a enzima acetilcolinesterase no sistema nervoso, porém, podem ser facilmente biotransformados no fígado. A excreção destes compostos e de seus produtos de biotransformação é bastante rápida.⁷

Os níveis de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, PAHs, um grupo de compostos formados durante a combustão incompleta de combustíveis fósseis, madeira, e carvão, dentre outros, é um importante termômetro do impacto da atividade humana no meio ambiente. Dos 100 possíveis compostos, 16 são tomados como os mais representativos para quantificação, de acordo com a norma norte-americana (*Environemntal Protection Agency*) EPA-610.⁸ Os PAHs são poluentes de reconhecida atividade mutagênica e carcinogênica. De fato, eles foram os primeiros carcinógenos a serem estudados devido a sua metabolização por animais superiores⁹, sendo totalmente desaconselhável sua ingestão. O acúmulo de PAHs no sistema hídrico surge como consequência da intensa atividade industrial próxima à regiões de bacias hidrográficas¹⁰. Devido ao seu potencial impacto na saúde humana, Binghui Zheng e colaboradores¹¹ efetuaram estudos em regiões específicas da China, onde encontraram níveis médios de contaminação em diversos locais, indicando a real necessidade de se efetuar o controle desses poluentes.

No que tange aos elementos potencialmente tóxicos, destacam-se espécies derivadas de elementos tais como cromo, cádmio, chumbo, mercúrio e níquel, todos amplamente presentes em processos industriais ou de mineração, e com reconhecido potencial tóxico. Cromo, por exemplo, é um dos elementos de maior versatilidade no

23

meio industrial, sendo aplicado nas industrias de tingimento, na produção de aço inox, em processos galvanoplásticos e produção de pigmentos,¹² porém, o mesmo também é considerado em estudos de toxidade, principalmente atribuído a espécie hexavalente, Cr(VI), reconhecida como um potente carcinógeno de efeito bioacumulativo.¹³

Outra fonte intensa de poluição ambiental a ser considerada é a indústria têxtil, onde podemos encontrar um alto grau de contaminação por corantes e outros produtos químicos oriundos de processos de tingimento e estamparia, os quais são extremamente danosos ao meio ambiente. Atualmente é considerado como sendo a segunda maior fonte de poluição dos recursos hídricos do planeta, perdendo apenas para a agricultura. O setor têxtil responde por aproximadamente 20% da poluição de águas (estimativa do Banco Mundial) devido a processos de tingimento e tratamento de fibras e tecidos. Todavia, o percentual pode ser ainda maior visto que o problema atinge desde o princípio da cadeia produtiva, onde as lavouras de algodão respondem pelo segundo maior consumo de agrotóxicos na agricultura.¹⁴ Em média, são consumidos 200 litros de água para cada quilograma de material têxtil produzido, tendo como consequência a geração de grandes volumes de águas residuais. Estes apresentam uma grande variedade de poluentes, dos quais podem ser destacados:¹⁵ a) Aminas aromáticas (benzidina e toluidina), b) Elementos potencialmente tóxicos, c) Corantes, d) Amônia, e e) Pigmentos.

No caso de corantes e pigmentos, a presença de cor interfere diretamente na penetração da luz solar nos corpos d'água perturbando o sistema aquático devido a alteração na atividade fotossintética. Logo, a descoloração do efluente e reuso da água industrial é uma unanimidade e um desejo a nível mundial. No caso de compostos derivados de nitrogênio, os mesmos lideram o processo de eutrofização,

24

os quais contribuem para a redução nos níveis de oxigênio dissolvido no meio aquático. Também, destaca-se a atividade agrícola onde, tanto no processo de plantio quanto na produção de fertilizantes, são lançados no meio ambiente quantidades consideráveis de poluentes, tendo-se em vista um quadro mundial onde, de acordo com dados levantados pela IFA/ANDA (International Fertilizer Association/Associação Nacional para Difusão de Adubos), espera-se um consumo mundial superior à 200 MT (megatoneladas) de fertilizantes em 2018. E, com taxa de crescimento no âmbito nacional da ordem de 5% ao ano, vislumbra-se um cenário de elevada demanda de sistemas de tratamento para águas residuais e de lençóis freáticos.

Tratamento de Efluentes

Os resíduos industriais e domésticos decorrentes das atividades humanas devem ser adequadamente tratados em estações de tratamento de efluentes (ETE), Figura 1, a fim de remover a maior quantidade possível de poluentes, minimizando assim possíveis impactos ao meio ambiente.¹⁶



Figura 1: Esquema simplificado de uma estação de Tratamento de Efluentes. Adaptado de Silva, Gisele.¹⁷

Uma vez que o tratamento visa à minimização de impactos, sua eficácia deve ser rigorosamente controlada, a fim de evitar o despejo de rejeitos inapropriados nos corpos hídricos. Logo, a avaliação de quão eficiente é o sistema para remoção da carga tóxica, dá-se por medidas de parâmetros de qualidade da água, tais como as medidas de DQO (demanda química de oxigênio), DBO (demanda bioquímica de oxigênio), toxicidade, ou pela quantificação da concentração de compostos cuja remoção é indispensável.¹⁸

Amplamente utilizados, os tratamentos baseados em processos biológicos apresentam como um grande diferencial a possiblidade de tratamento de grandes volumes devido a simplicidade operacional. O sistema de lodos ativados é um dos que pertencem a essa categoria, consistindo em uma complexa associação de micro-organismos composta por bactérias, protozoários, fungos e micrometazoários que oxidam os compostos orgânicos e inorgânicos presentes nos efluentes ^{19,20}.

Após o processo de degradação da matéria orgânica nos tanques de aeração e do processo de sedimentação que ocorre nos decantadores secundários, o efluente clarificado é devolvido ao meio ambiente. A fase sólida, por sua vez, é disposta em centrífugas ou filtros prensas para aumentar o teor de sólidos e facilitar o transporte; e sua disposição final é feita em aterros sanitários aprovados pelos órgãos ambientais.

A tecnologia do lodo ativado apresenta as seguintes características:

Vantagens:

- Exige pouca área para implantação;
- Maior eficiência no tratamento;
- Maior flexibilidade de operação;

Desvantagens:

Custo operacional elevado;

- Controle laboratorial diário;
- Operação mais delicada.

Outra forma de tratamento de efluentes atualmente empregada é o Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente (RAFA). Neste, o tratamento biológico ocorre por processo anaeróbio, e a decomposição da matéria orgânica é promovida por microrganismos presentes num manto de lodo. O esgoto entra pela parte de baixo do reator e passa pela camada de lodo que atua como um filtro.²¹



Figura 2: Esquema de um reator de fluxo anaeróbico, adaptado de Sandra, C. et. al. ¹¹⁴

Vantagens:

- Baixa produção de resíduo biológico,
- Resíduos de lodo biológico é um produto altamente estabilizado que via de regra pode ser facilmente desaguado,
- Baixo requerimento de nutrientes,
- Sem necessidade de energia para aeração,
- Produção de metano, um produto final útil,
- Podem ser aplicadas taxas de carregamento muito altas sob condições favoráveis, e

Lodo anaeróbico ativo pode ser preservado sem alimento por muitos meses.

Desvantagens:

- A digestão anaeróbia é um processo bastante sensível, por exemplo, a presença de compostos específicos, como CHCl₃, CCl₄, e CN⁻.
- São necessários períodos de tempo relativamente longos para iniciar o processo, como resultado da baixa taxa de crescimento das bactérias anaeróbias.
- A digestão anaeróbica é essencialmente um método de pré-tratamento; de modo que um pós-tratamento adequado é normalmente necessário antes que o efluente possa ser descarregado em águas superficiais.

Como o método RAFA não é eficiente o suficiente para remover toda a carga de contaminantes, outro método de suporte é normalmente utilizado, a lagoa facultativa^{22,23}, ou lagoa de estabilização. Em lagoas facultativas, as condições aeróbias são mantidas nas camadas superiores das águas, enquanto as condições anaeróbias predominam em camadas próximas ao fundo da lagoa. Embora parte do oxigênio necessário para manter as camadas superiores aeróbias seja fornecido pelo ambiente externo, a maior parte vem da fotossíntese realizada por algas, que crescem naturalmente em águas com grandes quantidades de nutrientes e energia solar. As bactérias que vivem nas lagoas utilizam o oxigênio produzido pelas algas para oxidar a matéria orgânica. Um dos produtos finais desse processo é o gás carbônico, que é utilizado pelas algas na sua fotossíntese.

Um dos processos físico-químicos comumente utilizados no processo de separação é a flotação, no qual uma substância coagulante ajuda na formação de

flocos. Com isso, as partículas ficam mais concentradas e fáceis de serem removidas. Para ajudar no tratamento, a água é pressurizada, formando bolhas que atraem as partículas, fazendo com que elas flutuem na superfície. O lodo formado é removido e enviado para disposição final.

Outra forma comumente proposta é a retenção em meios biológicos²⁴, mais especificamente plantas aquáticas que podem reter e utilizar os poluentes como nutrientes ou simplesmente podem transferir os poluentes para sua estrutura por capilaridade através das raízes.

Como pode ser observado, os métodos mais amplamente utilizados são baseados em processos biológicos, que demandam tempo. Além disso, devido à complexidade dos poluentes como os novos corantes ²², podem se mostrar ineficientes.

Como forma de se oferecer soluções adicionais aos métodos tradicionais, temos o tratamento via materiais adsorventes, os quais possuem maior flexibilidade de aplicação no que tange as condições iniciais do efluente. Este é um aspecto muito relevante em processos biotecnológicos, tendo-se em vista que dependendo das condições do efluente, os micro-organismos podem ser afetados e consequentemente, a eficiência do sistema de tratamento prejudicada.

O carvão ativado oferece uma forma atraente e de baixo custo para remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos da água, sendo eficiente na remoção de diversos pesticidas e outros poluentes.^{25,26} Seyhi e colaboradores estudaram a utilização de carvão ativo na remoção do inseticida Heptachlor de meio aquoso, tendo abatido a carga orgânica em mais de 97% ²⁷.

Devido a sua elevada eficiência, o carvão ativado tornou-se o adsorvente de escolha para o tratamento de águas residuais contaminadas com corantes, conforme

ilustrado na Tabela 1²⁸, onde pode-se verificar sua versatilidade e elevada capacidade de adsorção dos mais diversos corantes.

Tabela 1: Capacidade de adsorção de carvões ativados comerciais, qm (mg/g).

Fornecedor	Corante	q m
Taipei Chemical Corp. (Taiwan)	Acid Yellow	1179
Chemviron Carbon (UK)	Remazol yellow	1111
Merck Co. (Taiwan)	Reactive red 2	712,3
E. Merck (India)	Basic blue 9	296,3
Calgon Corporation (USA)	Direct brown 1	7,69

A ampla aplicabilidade do carvão deriva de sua estrutura de microporos as quais conferem elevada área superficial ao material, permitindo ao mesmo a adsorção de grande quantidade de contaminantes, tanto orgânicos como inorgânicos. Esta propriedade pode ser modulada em função da distribuição de tamanho de poros, grupos funcionais e área superficial para atender necessidades específicas de uso.

Assim como o carvão ativado, as zeólitas também são bastante difundidas como materiais para tratamento de efluentes, atualmente são conhecidas mais de 80 espécies de zeólitas naturais e mais de 150 artificiais, sendo o uso como *"peneira molecular"* um dos mais difundidos. Devido ao seu baixo custo de processamento ²⁹, o uso de zeólitas em sistemas de tratamento de águas já é uma realidade. De fato, este material possui diversos atrativos como estabilidade química, estreita distribuição de tamanho de poros e especificidade na captura de íons. Diversos estudos referentes a captura de cátions amônio, metais pesados, corantes, ânions inorgânicos e diversas espécies orgânicas por zeólitas vêm sendo realizados.³⁰

A Zeólita Y, cuja correspondente na natureza é o mineral Faujasita, é citada na literatura como um dos materiais zeólitos com maior afinidade por cátions amônio³¹.



Figura 3: Estrutura da Faujasita (Zeólita Y), adaptado de Boddenberg, B. e col.³²

Novos materiais compósitos estão sendo preparados a partir de materiais já consagrados na literatura para aplicação em sistemas de tratamento de águas, sendo o desenvolvimento de novas metodologias de aplicação um dos focos do presente. Assim, esperou-se desenvolver um sistema de tratamento *multi-estágios* para recuperação de águas residuais por processos de adsorção e separação magnética, como alternativa ao método tradicional para remoção de poluentes geralmente realizada por meio biológico³¹.

Nanotecnologia

A nanotecnologia é atualmente umas das ferramentas mais avançadas no que tange a fronteira do conhecimento científico-tecnológico, que se baseia no controle das características e propriedades da matéria em escala nanométrica, ou seja, a bilionésima parte do metro. Para se ter uma ideia dessa escala, um fio de cabelo humano possui aproximadamente 50.000 nm.³³

Seu impacto nas mais diversas áreas do conhecimento humano vêm atraindo a atenção da comunidade científica e de inúmeras empresas, as quais podem aplicar os produtos nanotecnológicos visando uma melhora significativa na qualidade de vida e produtividade. Contudo, um fator importante a ser levado em consideração é o custo de produção desses materiais, que em um primeiro momento pode desencorajar empresas e industrias na adoção de soluções nanotecnológicas.^{34–39}

O grande atrativo das nanopartículas vem do fato delas estarem na fronteira entre o comportamento macro e atômico/molecular, com propriedades dependentes da grande área de superfície provocado pela redução do volume das partículas. Consequentemente, aumenta a concentração de defeitos e de átomos com esfera de coordenação incompleta muito mais ativas/reativas, além de induzir o aparecimento de novas propriedades e aumentar as possibilidades de combinação gerando materiais nanoestruturados e compósitos. Emergem, portanto, propriedades catalíticas, ópticas, magnéticas, dentre outras, que não são tão proeminentes ou inexistentes em materiais no estado macroscópico.

No que tange a área de remediação ambiental, temos, por exemplo, o uso de nanopartículas como promotores de processos de fotodegradação. Essa abordagem utiliza as propriedades dos materiais semicondutores de gerar espécies reativas capazes de oxidar e mineralizar poluentes orgânicos quando irradiados com luz de comprimentos de onda adequados, preferencialmente luz solar.^{40–42} Esta abordagem é muito interessante no que se refere a corantes, pois estes afetam diretamente o bioma aquático. Porém, a eficiência dos processos fotoxidativos pode não ser suficiente para promover a decomposição total dos mesmos, levando a formação de novos compostos orgânicos que podem ser tão ou mais danosos ao meio ambiente.⁴³

Embora os adsorventes tradicionais sejam eficientes na remoção de contaminantes, possuem limitações no que tange ao processo de aplicação, particularmente quando se trata do processamento de grandes volumes, pois são aplicados na forma de leitos "filtrantes" que demandam uma constante manutenção na linha de tratamento. Problemas como entupimento e perda de eficiência devido a

saturação do adsorvente são constantes nesse tipo de processo de tratamento, e o método dispersivo não se torna atraente pois é inviável sua recuperação por técnicas tradicionais. Logo, o desenvolvimento de uma nova abordagem que facilite o processo de separação dos adsorventes pode ser extremamente interessante.

Dentre as opções, uma das mais interessantes e viáveis é a separação magnética, que viabiliza o desenvolvimento de processos baseados na dispersão de carvão ativado, zeólitas e outros materiais adsorventes^{25,44,45} para a remoção dos mais diversos contaminantes. De fato, materiais adsorventes incorporando partículas magnéticas vem recebendo crescente atenção para a resolução de problemas ambientais nos últimos anos.

Nanotecnologia – Aspectos econômicos

Quando a literatura especializada é consultada referente a nanotecnologia, quase sempre é possível verificar algum tipo de promessa futura, seja no que concerne a produção de energia limpa, redução das emissões de gases causadores do efeito estufa, novos tratamentos médicos, dentre outras perspectivas. No entanto, há sempre alguns fatores que ainda carecem de novos "estudos", tais como:

- Toxicidade e impacto sobre a saúde humana;
- Degradação do ecossistema;
- Custo efetivo de implementação;
- Eficiência real, percepção das vantagens;
- Receptividade do mercado.

Enquanto alguns nanomateriais podem impactar negativamente a saúde humana ou o meio ambiente, muitos outros são completamente inertes. Logo, políticas referentes a regulamentação desta categoria de materiais estão sendo propostas nas mais diversas esferas do poder público, tentando assegurar sua aplicação minimizando possíveis impactos negativos. Neste contexto, a entrada de produtos nanotecnológicos no mercado ainda pode ser vista com certo receito por parte das industrias e dos consumidores.

No caso dos aspectos econômicos, toda inovação disruptiva tem um custo e a nanotecnologia não é diferente. Existe um custo subjacente comum à fabricação de nanomateriais. Esse custo é a energia incorporada ou a soma total de toda a energia colocada na produção de uma dada massa de nanomaterial. Não é muito difícil encontrar exemplos de materiais com excelentes propriedades na literatura, mas que são inviáveis do ponto de vista de processos industriais em escala. A maioria dos nanomateriais requer uma ou duas ordens de grandeza a mais de investimento para que se produza um volume igual ao de materiais a granel. Os atuais processos de fabricação são de baixo volume, de baixo rendimento, e tendem a formar grandes quantidades de subprodutos e, portanto, de resíduos.

Os requisitos de alta pureza e baixa concentração de defeito são fundamentais para a nanotecnologia. Para controlar com precisão as propriedades dos nanomateriais, o processo de fabricação deve ser confiável na escala atômica/molecular. Por exemplo, as nanopartículas de ouro e prata requerem 99,999% de pureza. Além disso, a recente transição para o cobalto de altíssima pureza para processamento de semicondutores requer o metal com 99,9995% de pureza. Para atingir essa pureza, os nanomateriais geralmente precisam ser processados a temperaturas e pressões elevadas, ou em ambientes controlados, e usar grandes quantidades de solventes orgânicos. Todos estes requisitos aumentam significativamente a energia e o custo necessário para a produção de nanomateriais.

Um exemplo de nanomateriais de alta energia incorporada são os pontos quânticos de cádmio-selênio (CdSe-QDs) para células solares de filme fino de
segunda geração. CdSe-QDs requerem 70.000 MJ para produzir apenas 1 kg de produto, ou seja, aproximadamente 19.444 kWh por kg de nanomaterial (aproximadamente

R\$ 10.000,00 considerando os preços praticados pelas distribuidoras de energia brasileiras em maio de 2019).

Com um custo de produção tão elevado, sua popularização no mercado tornase inviável para aplicações que demandam grandes volumes, tais como, remediação ambiental e tratamento de água.

Magnetismo

Todos os materiais apresentam alguma propriedade magnética pois esta é consequência da presença de elétrons. Todavia, o tipo de resposta depende da natureza do material e da presença ou ausência de elétrons desemparelhados. No caso de espécies moleculares, o acoplamento entre os núcleos magnéticos tende a ser fraco, e são classificados em moléculas diamagnéticas ou paramagnéticas dependendo da ausência ou presença de spins desemparelhados. Os primeiros são repelidos enquanto os últimos são atraídos por um campo magnético externo. ⁴⁶

Propriedades magnéticas muito mais intensas são observadas em materiais sólidos onde os acoplamentos entre os spins eletrônicos podem ser fortes levando ao aparecimento de domínios magnéticos. Assim, as propriedades magnéticas são dependentes da orientação e intensidade relativa dos momentos magnéticos dos mesmos, de modo que são classificados como antiferromagnéticos, ferrimagnéticos e ferromagnéticos.⁴⁷

Em uma primeira aproximação, mais superficial, podemos definir que o principal responsável por essa resposta são os elétrons que constituem os átomos dos

materiais. Cada elétron em sua trajetória característica "gira" em seu próprio eixo e em sua própria órbita, onde o momento associado com cada um dos movimentos é um vetor quantidade, paralelo ao vetor spin e normal ao plano orbital. O momento magnético do átomo é a soma dos vetores de todos os momentos eletrônicos.

O comportamento magnético emerge da contribuição do momento de spin e do momento orbital. Se os vetores momento de spin dos elétrons estiverem alinhados de modo que eles se anulem e o átomo como um todo tenha apenas momento magnético resultante do momento orbital, o material é definido como diamagnético.

Materiais paramagnéticos são compostos por átomos que possuem um momento magnético de spin resultante, ou seja, não se cancelam completamente, além do momento orbital dos elétrons. Na ausência de um campo magnético externo, os momentos magnéticos estão orientados aleatoriamente e, macroscopicamente, o momento magnético total é nulo. Quando um campo externo é aplicado ao material seu momento magnético tende a se alinhar com o campo, porém, a agitação térmica se opõe a essa tendência de alinhamento. Como resultado, ocorre um alinhamento parcial dos momentos magnéticos e uma pequena susceptibilidade magnética é observada nesses materiais. Esta é definida como a medida da capacidade de um material magnetizar-se sob a ação de um campo magnético.

As propriedades diamagnéticas e paramagnéticas são características dos átomos individuais, enquanto propriedades como ferromagnetismo e antiferromagnetismo dependem das interações entre spins de elétrons sobre muitos átomos e surgem do comportamento cooperativo.

Quando há interação entre os elétrons levando a um fenômeno magnético cooperativo resultante de uma interação favorável, onde o alinhamento paralelo dos momentos dos elétrons gera um momento magnético resultante, determina-se um

36

comportamento ferromagnético. Quando o alinhamento dos elétrons é antiparalelo e a resultante magnética é zero, o material denomina-se antiferromagnético. Se o alinhamento for antiparalelo, porém em um número desigual nas duas orientações, há uma resultante magnética e o material é classificado como ferrimagnético.

Em um material ferromagnético, os spins sobre os centros metálicos diferentes estão acoplados em um alinhamento paralelo sustentado por milhares de átomos em um domínio magnético. O momento magnético total corresponde à soma de todos os momentos magnéticos de spins individuais. No entanto tal magnetização não é linearmente proporcional à força do campo aplicado devido a histerese, ou seja, o campo magnético adicional que deve ser aplicado para provocar alteração na magnetização do material. Este pode ser amplo em magnetos duros aplicados como magnetos permanentes, ou estreito como no caso dos magnetos moles utilizados em transformadores que devem responder rápido ao campo oscilante. No ferrimagnetismo o ordenamento dos spins em domínios subjacentes é oposto. Porém, por causa das magnitudes diferentes dos momentos magnéticos de domínios individuais há um cancelamento incompleto e o material possui um momento resultante total.

A caracterização magnética pode ser feita a partir de curvas de magnetização obtidas, por exemplo, em um magnetômetro de amostra vibrante (VSM – Vibrating Sample Magnetometer), cuja medida é realizada em função da voltagem induzida pelo momento magnético do material durante a oscilação da amostra em um eixo (Figura 4).⁴⁸

37



Figura 4: Esquema de um analisador tipo VSM.

Em consequência, o campo magnético em movimento (oscilante) da amostra induz uma voltagem em uma série de bobinas, sendo essa voltagem proporcional à magnetização da amostra. Um esquema representativo da curva de magnetização de um ferromagneto é apresentado na figura 5.



Figura 5: Esquema mostrando curva de magnetização típica de um material magnético.

Quando um campo magnético H é aplicado sobre uma amostra, os momentos magnéticos são forçados a se alinharem na direção do campo externo. O grau de

alinhamento vai aumentando em função da intensidade do campo, que pode se tornar suficiente para orientar os momentos de todos os domínios magnéticos na mesma direção. A magnetização de saturação é alcançada nesta situação e seu valor é o momento magnético máximo da amostra, de modo que campos ainda mais intensos aplicados sobre a amostra não poderão resultar em um aumento da magnetização (do campo interno) do material.

Após a remoção do campo magnético H pode-se haver uma magnetização remanescente no caso de materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos, sendo essa uma medida de quão bem o material retém sua magnetização após o campo externo ser removido.

Com a inversão do campo, seria necessária uma determinada força de campo H para cancelar totalmente a magnetização interna do ferromagneto. Esta forma de campo é conhecida como campo coercivo, ou seja, o campo externo que precisa ser aplicado para neutralizar a magnetização remanescente na amostra e reduzir sua magnetização a zero.

Materiais que apresentam elevada coercividade, podem a priori ser aplicados em dispositivos de armazenamento de memória em dispositivos eletrônicos. Por outro lado, altos valores de magnetização de saturação, porém, com baixa coercividade são características de materiais com comportamento superparamagnético⁴⁹ interessantes em biomedicina, por exemplo no tratamento de tumores por hipertermia⁵⁰.

Análise Ambiental

Conforme os estudos de toxicidade dos mais diversos compostos avançam, agências reguladoras de todo o mundo estão adotando medidas cada vez mais restritivas para preservação do meio ambiente e da saúde humana. Tais agências buscam assegurar a qualidade dos efluentes a partir de medidas padronizadas dos mais diversos tipos de contaminantes.

Aqui no Brasil, a legislação ambiental é de responsabilidade do CONAMA, que é o órgão consultivo e deliberativo do Sistema Nacional do Meio Ambiente - SISNAMA. O CONAMA existe para assessorar, estudar e propor ao Governo, as linhas que devem ser tomadas nas políticas para a exploração e preservação do meio ambiente e dos recursos naturais. Além disso, há também agências como a CETESB que possuem como atribuição o controle, fiscalização, monitoramento e licenciamento de atividades geradoras de poluição no estado de São Paulo. No caso dos Estados Unidos da América o órgão governamental equivalente ao CONAMA é a *EPA* (Environmental Protection Agency).

Como um dos focos dessas agências é catalogar e determinar métodos de análise para materiais potencialmente tóxicos, o uso de tecnologias que permitam a execução de forma mais rápida e eficiente é primordial. Vários exemplos de normas podem ser consultadas atualmente, tais como os métodos validados pela EPA, os quais possuem um catálogo online com diversos métodos de quantificação de poluentes nos mais variados meios (ar, água e solo https://www.epa.gov/measurements-modeling/collection-methods).

Dentre os contaminantes comumente quantificados por serem reconhecidamente tóxicos encontramos:^{51–57}

- VOCs (Compostos orgânicos Voláteis), e.g. BTEX;
- PAHs (Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos);
- Compostos Organoclorados;
- Compostos Organofosforados;
- Carbamatos;

- Piretróides;
- Herbicidas (Glifosato, Pentaclorofenol, Derivados do Ácido Fenóxiacético, etc)
- Metais pesados, ou, elementos potencialmente tóxicos.

Todos os materiais citados possuem amplo estudo na literatura referentes aos possíveis danos que podem causar à saúde humana, especialmente os efeitos carcinogênicos, mutagênicos, neurotóxicos, nefrotóxicos, hepatotóxicos, hormonais e letais.

A quantificação desses compostos de maneira confiável e reprodutível passa indubitavelmente por dois processos fundamentais: a) o preparo de amostras e b) a devida quantificação analítica. Porém, existem casos em que a grande quantidade de interferentes podem tornar o processo de determinação um desafio considerável. Temos, por exemplo, a amostragem de resíduos devido ao rompimento da barragem de rejeitos de mineração de Brumadinho (Figura 6) onde claramente verifica-se uma quantidade de insolúveis consideráveis na água. Estes podem, em um preparo inadequado de amostra, levar a determinação de baixas concentrações de metais, os quais podem estar adsorvidos em compostos argilosos.



Figura 6: Corpo d'água impactado pelo rompimento da barragem em Brumadinho/MG (Foto: Gaspar Nóbrega/ SOS Mata Atlântica.)

As técnicas de preparo de amostra são uma das etapas mais importantes no processo analítico, pois caso efetuadas de maneira inadequada, podem acarretar medidas errôneas no processo posterior de quantificação, "mascarando" assim um eventual problema ambiental.

O processo analítico normalmente consiste nas etapas de:

- a) Amostragem;
- b) Processamento (Preparo de amostra);
- c) Análise.

Considerando que as três etapas mencionadas podem imputar erros no processo de detecção/quantificação, cuidados específicos para cada tipo de amostra devem ser consultados em manuais/procedimentos padrões para assegurar a qualidade do analito. Podem ser citados como erros "comuns":

- Manuseio e armazenamento indevido da amostra, ou então amostras com homogeneidade inadequada podem resultar em erros de determinação de compostos;
- Contaminação da amostra e/ou solução da amostra por ferramentas, aparelhos, frascos, reagentes e poeira durante as várias etapas do procedimento analítico;
- Efeitos de adsorção e dessorção nas paredes internas dos frascos e fases sólidas de diferentes materiais (filtros, colunas, precipitados), levando a perdas de analito;
- Perdas de analitos por volatilização;
- Reações químicas incompletas ou indesejáveis, como mudança do estado de oxidação, decantação, troca iônica, formação de complexos ou ação biológica.

Com relação a amostras voltadas para o controle de qualidade de águas, vários procedimentos de preservação devem ser utilizados em função do parâmetro a ser analisado.⁵⁸ Alguns procedimentos comumente utilizados estão listados abaixo:

Congelamento: reduz a taxa metabólica de microrganismos e preserva a amostra, porém, pode levar a decantação de compostos;

Acidificação: método de preservação que inibe a formação de precipitados, evita processos microbiológicos e reduz a adsorção de compostos pelas paredes do recipiente de coleta, porém, pode acarretar a volatilização de certos compostos;

Alcalinização: Inibe processos biológicos, porém pode acarretar a floculação de compostos inorgânicos, via formação de hidróxidos insolúveis.

Após obtenção do analito devidamente acondicionado, inicia-se o processo de análise no equipamento mais adequado, onde deve-se sempre que possível utilizar a técnica que melhor responde as necessidades do processo de quantificação. Por exemplo, Cromatografia gasosa é geralmente utilizada para análise de voláteis e semi-voláteis, Cromatografia líquida de alta eficiência para amostras não-voláteis, Espectrometria de massas ou emissão ótica via Plasma Acoplado Indutivamente para análise elementar, dentre outras, tomando-se o cuidado devido com relação a:

- Influência da matriz na geração do(s) sinal(is) analítico(s);
- Calibração e avaliação incorretas, como resultado do uso de padrões inapropriados, soluções padrão instáveis, funções matemáticas que não retratam ou são inadequadas para descrever o sistema em análise.

O monitoramento dos processos de descarte de resíduos e controle de substâncias potencialmente tóxicas no meio ambiente, particularmente em águas, é uma necessidade e em concentrações cada vez menores, à medida que a legislação se torna mais restritiva. Consequentemente, equipamentos cada vez mais sofisticados, sensíveis e caros estão se tornando necessários, aumentando a pressão sobre o orçamento dos órgãos de fiscalização e de controle. Neste cenário, o desenvolvimento de técnicas eficientes e reprodutíveis de concentração/recuperação de analitos como o M-SPE (Extração em fase sólida magnética) é de grande relevância, pois possibilita aumento expressivo da sensibilidade e detectabilidade utilizando-se equipamentos convencionais de menor custo de aquisição e de custo operacional significativamente menor, após um mínimo de treinamento dos recursos humanos.

Objetivos

Nesta tese visamos ao desenvolvimento de nanocompósitos magnéticos pela deposição controlada de nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro sobre

matrizes adsorventes tais como carvão ativado e zeólitas, para incorporar propriedades de dispersão e de concentração/recuperação para analitos em meio aquoso, para determinação de metais, incluindo os elementos potencialmente tóxicos, e de contaminantes orgânicos pela técnica de Extração em Fase Sólida magnética (M-SPE), e também no tratamento de águas e efluentes industriais.

Metas específicas:

Caracterização dos materiais e contaminantes

Caracterização e controle de qualidade dos materiais compósitos adsorventes magnéticos e dos seus componentes por técnicas como análise termogravimétrica (TG); isotermas de adsorção de nitrogênio (BET); medidas de magnetização de saturação (VSM), difração de raios X (DRX), espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRFS); espectroscopia de fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF); espectroscopia no infravermelho (FT-IR); microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Adsorção de contaminantes

Estudar a afinidade e capacidade de adsorção de espécies químicas indesejáveis como os elementos potencialmente tóxicos e agentes eutrofizantes observando, quando possível, aspectos como o efeito da dose do adsorvente e a influência do pH.

Potencial analítico do material

Explorar as propriedades de adsorção/dessorção dos materiais nanocompósitos e ajustar as propriedades de pré-concentração e de recuperação de espécies químicas de interesse analítico, com o intuito de aumentar a sensibilidade de técnicas analíticas como a fluorescência de raios X e de técnicas cromatográficas. Processos de remoção/recuperação também serão estudados visando avaliar a regeneração e reutilização dos materiais compósitos magnéticos.

Materiais e Métodos

Preparação dos Materiais

Carvão Ativado Magnético

Carvão ativo magnético, C_{MAG}, foi preparado de acordo com pedido de patente **BR 10 2014 015139-7** "Processo de obtenção de nanocompósito, nanocompósito, método de captura e recuperação de um material solubilizado e/ou disperso em meio orgânico ou inorgânico, método de purificação de um meio orgânico ou inorgânico e kit para captura e recuperação de um material solubilizado e/ou disperso em meio orgânico ou inorgânico", ajustando-se os parâmetros para se tentar controlar e adequar as propriedades de adsorção/dessorção dos analitos de interesse.

Materiais

Oleato de sódio, estearato de sódio, 1-octadeceno, etanol, hexano, cloreto férrico, tolueno e carvão ativado provenientes de fontes comerciais.

Método

As nanopartículas superparamagnéticas foram preparadas pelo método de decomposição térmica, conforme metodologia desenvolvida pelo Dr. Sérgio H. Toma,

por modificação do processo reportado por Park e colaboradores ⁵⁹. Este método baseou-se na reação de FeCl₃ e oleato de sódio 95%, gerando o complexo correspondente *in situ*, seguido de sua subsequente decomposição térmica em 1-octadeceno e trioctilamina, dando origem a nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro. O procedimento permite o controle morfológico das nanopartículas, as quais apresentam dimensões na faixa de 5 a 22 nm, conforme variação dos parâmetros experimentais.

O carvão ativo magnético, C_{MAG} foi preparado a partir da mistura das nanopartículas superparamagnéticas e do carvão ativo previamente suspensos em hexano; e posterior remoção do solvente por separação magneticamente induzida das partículas do nanocompósito com o auxílio de um imã, e lavadas com acetona. O material resultante, obtido na forma de pó, foi seco em estufa de circulação de ar à 100 °C, identificado segundo a estratégia #AAFX para discriminação das amostras, e estocado para uso posterior; onde #AA: Lote; F: Fornecedor do Carvão ativado; e X: percentual em massa de nanopartícula magnética. Assim, por exemplo, #01Calgon10, refere-se ao primeiro lote do material compósito obtido usando um carvão ativado fornecido pela empresa Calgon Carbon por meio da incorporação de 10% m/m de nanopartículas superparamagnéticas.

Custo estimado

O nanocompósito baseado em carvão ativado e 10% em massa de nanopartículas de óxido de ferro possui custo de matéria-prima estimado em US\$ 7,00/kg (cotação: R\$4,00/US\$1,00).

47

Zeólita Magnética

O material a ser descrito está em processo de patenteamento na Agência USP de inovação, não sendo possível o fornecimento de maiores detalhes do processo de obtenção.

De forma análoga ao procedimento de obtenção do C_{MAG}, nanopartículas superparamagnéticas preparadas pelo método de decomposição térmica. previamente secas e dispersas em água. Após tratamento adeguado, foram incorporadas a zeólita, de modo a gerar as Zeólitas magnéticas, as quais foram denominadas de acordo com a nomenclatura #AAZ_nFMX, onde #AA: Lote; Z: Zeólita; Índice (n): Tipo de zeólita; F: Fornecedor; MX: material magnético com X percentual mássico de nanopartícula magnética. Assim, por exemplo, #01Z_vSigmaM10, refere-se ao primeiro lote do material obtido a partir da zeólita do tipo Y fornecida pela empresa incorporação 10% m/m Sigma-Aldrich, pela de de nanopartículas superparamagnéticas.

A zeólita magnética, Z_{MAG} foi preparada a partir da mistura das nanopartículas superparamagnéticas e da zeólita em forma de pó, previamente suspensos em água seguido da remoção do solvente por decantação assistida por imã. O nanocompósito foi então lavado com água e posteriormente com acetona. O material resultante, obtido na forma de pó, foi seco em estufa de circulação de ar à 120 °C, identificado e estocado para uso posterior.

Custo estimado

48

O nanocompósito baseado em zeólita e 10% em massa de nanopartículas de óxido de ferro possui custo de matéria-prima estimado em US\$ 5,00/kg (cotação: R\$4,00/US\$1,00).

Caracterização dos Materiais

Imagens de microscopia foram coletadas em um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo Jeol JSM-7401F, com potencial de aceleração de até 20 kV. As amostras foram preparadas pela deposição de pequenas quantidades de material em substrato/suporte de silício, o qual foi aderido ao suporte metálico (*stub*) com fita condutora de carbono e adesivo condutor de cobre.

Os padrões de difração de raios X das amostras em forma de pó foram obtidos usando difratômetro Bruker AXS modelo D2 PHASER A26-X1-A2A0B2C equipado com tubo de cobre estacionário como fonte de raios-X (K α 1,2; λ = 1,5418 Å), e sistema de filtros de níquel. Difratogramas foram coletados entre os valores de 2 θ de 5° e 50°.

As curvas de histerese foram obtidas por meio de medidas de magnetização realizadas no Laboratório de Materiais Magnéticos (LMM) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, Departamento de Física dos Materiais, utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM), EG&G Princeton Applied Research Corporation, modelo 4500, medindo momentos magnéticos na faixa de 10⁻³ a 10³ emu, acoplado a um eletroimã fabricado pela Walker Scientific, modelo HR8, capaz de gerar campos magnéticos de até 20 kOe (2T), e um Gaussímetro fabricado pela Lake Shore, modelo 450. A rotina do ensaio compreendeu a varredura do campo magnético e magnetização correspondente da amostra na faixa de 20 a -20 kOe, seguido da varredura no sentido inverso até 20 kOe fechando um ciclo completo.

Medidas de porosidade e área superficial dos materiais foram realizadas em um analisador de adsorção por fluxo de nitrogênio Quantachrome modelo NOVA 4000 acumulando-se 34 pontos para cada isoterma de adsorção de nitrogênio. As medidas foram realizadas após desgaseificação das amostras por 3h, a temperatura de 200 °C, e o tratamento de dados para determinação de área superficial foi realizado aplicando o método Brunauer–Emmett–Teller (*BET*).

Os espectros de fluorescência de raios X foram obtidos por espectrometria de fluorescência de Raios X por Reflectância Total (TXRF), a temperatura ambiente, num espectrômetro Picofox S2 da Bruker Corporation equipado com tubo de molibdênio (voltagem de 50 kV) e detector de Si(Li) refrigerado por efeito Peltier (XFlash®). As análises foram efetuadas com os analitos imobilizados em filmes de PVA (poliálcoolvinílico), obtidos por *drop casting*, em substrato apropriado de quartzo, pelo método de padrão interno.

Curvas de variação de massa em função da temperatura foram obtidas em analisador térmico Shimadzu DTG-60 em atmosfera oxidante, utilizando-se rampas com variação de temperatura de 30 a 500 °C, e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

Aplicação dos materiais magnéticos

Os ensaios de aplicação dos materiais compósitos magnéticos obtidos serão descritos posteriormente na tese sob a forma de estudo de casos.

Resultados e Discussão

Microscopia eletrônica de Varredura (MEV/SEM)

A morfologia dos nanocompósitos magnéticos foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM), com a finalidade de verificar a dispersão das

nanopartículas superparamagnéticas nos grãos de carvão ativado e de zeólita, particularmente em sua superfície.



Figura 7: Imagem de FEG-SEM da amostra de Zeólita Y Sigma pura em magnificação de (a) 5000 vezes e (b) 10.000 vezes

Verifica-se na Figura 7 que os grânulos da zeólita utilizada apresentam superfície perfeitamente lisa, apenas com sinais característicos de fraturas do tipo frágil, as quais são inerentes a materiais rígidos preparadas por técnicas *Top-Down*. O fornecedor não apresenta dados referentes ao processo de obtenção do material, sendo mais comumente minerado e micronizado em moinho. Verifica-se também que as partículas apresentam dimensões de aproximadamente 1 μm. A morfologia do

material após a incorporação de, nominalmente, 10% em massa de nanopartículas de óxido de ferro é apresentada na Figura 8.

Verifica-se que houve uma cobertura não uniforme das paredes do material zeólito e provável comprometimento de sua área de superfície, como esperado para um material obtido por decantação rápida da dispersão de nanopartículas em solvente apropriado.





Figura 8: Imagem de FEG-SEM do nanocompósito #03ZySigmaM10 com magnificação de 50.000x e 100.000x.

Na Figura 9, em contrapartida, é mostrado um material com melhor distribuição de nanopartículas em sua superfície, preparado apenas modificando-se o método de

adição das nanopartículas, ou seja, sua dispersão foi adicionada de forma controlada na dispersão de zeólita. A variação na taxa de adição pode ter favorecido o processo de ancoramento das nanopartículas na zeólita, tendo-se em vista que a adição lenta da suspensão de Nmag pode ter acarretado a sua maior dispersão no meio, antes que ocorresse o contato e deposição sobre os grânulos da zeólita. Grandes diferenças foram encontradas nos materiais #03ZySigmaM10 e #04ZySigmaM10 (Fig. 8 e 9) que, provavelmente, são resultado de uma melhor dispersão das Nmag no solvente e deposição mais lenta e controlada no contato com a superfície do material adsorvente.



Figura 9: Imagem de FEG-SEM do nanocompósito #04ZySigmaM10 com magnificação de 10.000x.

Observa-se nas imagens da Figura 10 que o carvão ativado é formado por grânulos pouco uniformes, aparentemente formados por agregação de partículas, onde a presença de estruturas facetadas com superfícies mais ou menos planas parece indicar a presença de regiões grafíticas. A homogeneidade de uma dessas facetas pode ser observada na imagem de maior magnificação (50.000x). Esta pode ser comparada com a imagem de mesma magnificação do material incorporando 10% em massa de nanopartículas de óxido de ferro (figura 11), onde pode-se perceber

uma superfície rugosa devido a presença de um filme de Nmag. Também, pode-se perceber que, em contraste com a zeólita, o Nmag reveste uniformemente a superfície do carvão ativo, utilizando-se a mesma percentagem em massa (10% m/m) de nanopartículas de óxido de ferro. Considerando-se a menor densidade do material de carbono e, consequentemente, um volume e área muito maior, verifica-se que a incorporação da Nmag pode apresentar menor influência sobre a área superficial, hipótese que foi confirmada pelos dados obtidos por BET.



(a)





Figura 10: Imagem de FEG-SEM de amostra (a, b) de carvão ativado fornecido pela Calgon Carbon com magnificação de 1.000x e 50.000x.





(b)

Figura 11: Imagem de FEG-SEM de amostra (a, b) do nanocompósito #02Calgon10 numa magnificação de 50.000x.

Difração de Raios-X (DRX/XRD)

Uma importante característica de materiais zeólitos é que sua proporção de Si:Al rege um processo de organização que orienta a formação da cela unitária do material cristalino. De fato, tal proporção pode ser utilizada para controlar tanto o formato dos poros quanto sua distribuição e carga superficial.

Embora o material seja comercializado nominalmente como Zeólita do tipo Y, cuja estrutura base foi apresentada na introdução desta tese, os parâmetros de rede que controlam as dimensões dos poros podem ser diferentes para uma mesma estrutura base. Logo, a técnica de difração de raios X torna-se fundamental para elucidar com qual zeólita da família Y estamos trabalhando.



Figura13: Interpolação dos difratogramas de Raios X da Zeólita Y (Vermelho) e da Faujasita (Preto) obtida em banco de dados (adaptado de Higgns, *et. al.*⁶⁰)

Assim, na figura 13 é mostrado o difratograma de raios X da zeólita em comparação com o padrão de difração da Faujasita, uma zeólita Y, obtida do banco de dados de Higgns, *et.al.*⁶⁰*higgs* Pode-se notar que o padrão apresenta boa similaridade com o do material adquirido da Sigma-Aldrich confirmando os dados do fornecedor.

Curvas de magnetização

As curvas de histerese magnética dos compósitos baseados em carvão ativado e zeólita estão apresentadas nas Figuras 14 e 15, respectivamente. Pode-se notar que, em todos os materiais analisados, a coercividade (H_c) encontra-se abaixo de 5 Oe. Ou seja, os materiais encontram-se no regime superparamagnético.



Figura 14: Curvas de Magnetização do material #02Calgon10 na faixa de -20 a 20 kOe (a) antes e (b) após aquecimento em DMSO por 30 minutos.

O #02Calgon10 apresentou magnetização de saturação (Ms) de 4,21 emu.g⁻¹ (Figura 14a). Com a finalidade de verificar a robustez do material em função da temperatura de trabalho, o mesmo foi submetido a aquecimento em DMSO pelo período de 30 minutos, e sua curva de histerese de magnetização medida para verificar possíveis alterações no comportamento magnético do material. Como pode ser observado na Figura 14b, o valor de Ms do #02Calgon10 após o tratamento térmico apresentou valor de 4,09 emu.g⁻¹. Ou seja, além de manter-se em regime superparamagnético, o nanocompósito não apresentou variação considerável em sua

magnetização de saturação indicando que não houve lixiviação de quantidade significativa de nanopartículas de óxido de ferro do nanocompósito adsorvente.



Figura 15: Curva de magnetização da zeólita #03ZySigmaM10 na faixa de -20 a 20 kOe.



Figura 16: Curva de magnetização da zeólita #04ZySigmaM10, na faixa de -20 a 20 kOe.

A zeólita #03ZySigmaM10 apresentou valores de magnetização de saturação muito superior ao dos compósitos com carvão ativado. Este resultado inesperado tornou necessário verificar o teor de nanopartículas superparamagnéticas neste material para se poder discutir melhor o resultado do experimento, como mostrado abaixo. Já o material #04ZySigmaM10 apresentou magnetização de saturação semelhante ao obtido com o carvão ativado, ou seja, de acordo com as expectativas.

Magnetização: Correlação com o teor de óxido de ferro nos compósitos

Com a finalidade de se obter respostas mais concretas referentes aos valores de magnetização de saturação das zeólitas, foram efetuadas medidas do teor de ferro nos nanocompósitos após digestão em ácido clorídrico concentrado (Synth®).

A solução de ferro (III) obtida por digestão ácida em ácido clorídrico concentrado e posterior análise por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Reflectância total (TXRF), em equipamento Bruker S2 Picofox. À solução de ferro foram adicionados padrões de Gálio (Ga) e de Titânio (Ti) de concentração conhecida e a concentração de ferro nas amostras de nanocompósito zeólito obtidos a partir da deconvolução dos espectros usando software proprietário.

Os espectros de TXRF dos materiais nanocompósitos derivados de zeólita Faujasita são mostrados nas Figuras 17 e 18, onde pode-se verificar a presença de uma concentração de ferro 2,5 vezes maior na zeólita #03ZySigmaM10 em relação a zeólita #04ZySigmaM10. Este resultado é consistente com os dados de magnetização medidos por VSM, onde foram determinados valores de magnetização de saturação (Ms) de 9,3 e 3,7 emu g⁻¹, respectivamente, valores diretamente proporcionais as quantidades de Nmag depositadas na superfície dos grãos do material zeólito.



Figura 17: Curva de TXRFS da zeólita #03ZySigmaM10.



Figura 18: Curva de TXRFS da zeólita #04ZySigmaM10.

Medida de porosidade e de área superficial

A área superficial das espécies puras (carvão e zeólita Y) e após recobrimento com nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro foram obtidas a partir de medidas de isotermas de adsorção de nitrogênio e tratamento de dados por BET. Espera-se uma diminuição na área superficial após a incorporação de nanopartículas em materiais porosos adsorventes. De fato, há um consenso na literatura sobre a tendência de redução da capacidade de adsorção dos materiais após funcionalização, resultante da obstrução de poros e impedimento do acesso a sítios de adsorção presentes no material inicial. Os resultados obtidos encontram-se listados na Tabela 2.

Tabela 2: Área superficial, volume e tamanho médio de poros dos nanocompósitos adsorventes medidas pelo método BET.

Material	Área Superficial (m²/g)	Volume médio de poro (cm³/g)	Tamanho médio de poro (Å)
Calgon	982	0,6	25
#02Calgon10	785	0,5	26
Z _Y Sigma	721	0,4	23
#03Z _Y SigmaM10	447	0,4	25
#04Z _Y SigmaM10	604	0,3	21

Conforme pode-se verificar na Tabela 2, foi confirmado uma redução na área superficial de cerca de 20% nos nanomateriais adsorventes após o processo de incorporação de 10% em massa de Nmag, tanto no derivado de carvão ativado quanto de zeólita. Contudo, no caso da amostra #03Z_YSigmaM10, que apresentou uma quantidade 2.5 vezes maior de nanopartículas, a perda de área superficial chegou a 38%. Como o processo de obtenção do nanocompósito #03Z_YSigmaM10 levou à formação de agregados na superfície da zeólita, ou seja, uma distribuição não uniforme que pode dificultar estericamente o acesso aos poros do material, uma redução mais significativa da área superficial já era esperada. Essa conclusão vem da complementação da caracterização a partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM), as quais serão discutidas mais adiante.

Com relação as isotermas encontradas para o material baseado em carvão ativado mostrado nas Figuras 19(a) e 19(c), não foi verificada alteração no tipo de isoterma, seja no material de carbono puro ou na forma de nanocompósito magnético. Em ambos os casos, o perfil da isoterma foi similar ao do tipo II, características de fenômenos de adsorção física em sólidos não porosos. No caso de Isotermas do tipo II inicialmente verifica-se um rápido crescimento, que corresponde a formação de uma monocamada sobre a superfície do material (uma isoterma do tipo I), seguida de uma nova etapa de crescimento da curva atribuído ao início da formação de multicamadas da molécula adsorvida, como esperado no processo de condensação na superfície do adsorvente. Isotermas do tipo II são também encontradas em sistemas microporosos, onde tanto o preenchimento da superfície como o preenchimento dos microporos por capilaridade são observados.⁶¹ O crescimento constante da curva é consequência do continuo processo de deposição responsável pela formação de múltiplas camadas.



(c) (d) Figura 19: Isotermas de adsorção de N₂, a 77 K, e respectivo tratamento BET para o (a,b) carvão ativado da Calgon e (c,d) do nanocompósito adsorvente #02Calgon10.

Na Figura 20(a) e 20(c) pode-se observar curvas com perfis similares ao de isotermas do tipo II apresentados para o carvão ativado e respectivo nanocompósito. Porém o processo de formação de monocamada está mais bem definido para a zeólita e seu nanocompósito magnético, onde o preenchimento por capilaridade pode ser o processo dominante na segunda etapa da isoterma, visto que ocorre uma rápida saturação do sistema.



Figura 20: Isotermas de adsorção de N₂ e respectivo tratamento de dados pelo método BET para os compósitos adsorventes (a, b) ZySigma e (c, d) #03ZySigmaM10.

Em todos os casos expostos nas Figuras 19(b, d) e 20(b, d) observa-se a coerência dos dados experimentais com o modelo BET (Brunauer-Emmett-Teller), visto que este modelo se aplica muito bem para isotermas do tipo II, como as obtidas para ambos os tipos de materiais.

Conforme mencionado, uma menor redução na área superficial foi observada para o nanocompósito #04ZySigmaM10 (perda de 16% da área superficial), devido a menor quantidade relativa de nanopartículas magnéticas aderidas a superfície da matriz porosa, conforme confirmado pelas curvas de magnetização, microscopia eletrônica de varredura e análise elementar (TXRF). Embora tenha uma maior área superficial, o comportamento nos processos de adsorção e de dessorção são análogos aos observados para a amostra #03ZySigmaM10. Logo, não houve alterações significativas no mecanismo de adsorção.



Figura 21: Isoterma de adsorção e respectivo tratamento de dados pelo modelo BET para o compósito adsorvente (a,b) #04ZySigmaM10.

Tendo-se em mente que os dados obtidos apontam dimensões de poros muito inferiores ao diâmetro médio das nanopartículas magnéticas utilizadas (7 nm), não há possibilidade de se obter a interiorização das mesmas na matriz. Logo, ocorre apenas o revestimento da superfície do material, a qual já é suficiente para comprometer a área superficial do material como um todo.

Análise termogravimétrica

As curvas de variação de massa em função da temperatura dos materiais de carbono obtidas em atmosfera oxidante (ar), com rampas com variação de temperatura de 30 a 500 °C, e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ são apresentadas na Figura 22. Observa-se uma massa remanescente da ordem de 5% para o Calgon,

que pode ser atribuída ao teor de inorgânicos presentes no carvão ativado fornecido. Além disso, o perfil térmico do #02Calgon10 é muito similar não havendo evidências de mudanças no mecanismo de termodecomposição da matriz de carbono em função da presença de nanopartículas de magnetita. Foi verificado apenas uma maior massa de material remanescente, compatível com o grau de funcionalização, a qual incorpora material inorgânico a matriz orgânica. A massa remanescente de 15% em massa no #02Calgon10 é compatível com o teor de inorgânicos presentes no material de partida acrescido de 10% em massa de nanopartículas magnéticas.



Figura 22: Curva termogravimétrica dos materiais (-) Calgon e (-) #02Calgon10, na faixa de 30 a 1000 °C, em atmosfera de ar, a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

Conclusão parcial

Nesta parte da tese visamos à obtenção de nanocompósitos magnéticos baseados em carvão ativado e zeólitas. Para tanto, novos métodos para o devido ancoramento dessas partículas decorando os grânulos de zeólitas foram desenvolvidos e submetidos a processo de depósito de pedido de patente, conforme documentado na Agência USP de inovação sob o protocolo Zeólitas-18 – 201890306.

Conforme demonstrado pelas diversas técnicas de caracterização de materiais, pode-se concluir que nanocompósitos magnéticos tendo magnetização compatível com as aplicações em vista foram obtidos com êxito. Uma magnetização de saturação de 4 emu.g⁻¹ foi obtida tanto para o carvão ativado magnético quanto para a zeólita magnética.

Interessante frisar que o processo de preparação dos nanocompósitos baseados em zeólita são sensíveis a alguns parâmetros, tais como a pré-dispersão das nanopartículas em solvente apropriado e velocidade de adição. Tais condições levaram a uma diferença considerável na quantidade e homogeneidade de distribuição de nanopartículas aderidas a matriz adsorvente, gerando compósitos adsorventes magnéticos cujas propriedades foram devidamente discutidas e justificadas ao longo do texto.

As nanopartículas magnéticas de óxido de ferro estão fortemente aderidas a superfície das matrizes adsorventes como demonstrado pelos resultados de BET e MEV, possibilitando seu uso na técnica de Extração em Fase Sólida Magnética (M-SPE), que será explorada nos estudos de caso a seguir. Os materiais compósitos prontamente magnetizáveis foram testados para fins analíticos e para o tratamento de águas e efluentes industriais, mais especificamente para a remoção de elementos potencialmente tóxicos e compostos orgânicos indesejáveis.

Estudo de caso 1

Remoção Eficiente de Cr(VI) de Águas Residuais por Nanocompósitos Superparamagnéticos de Carvão Ativado

Resumo

O presente trabalho utilizou carvão ativado (AC) decorado com nanopartículas de óxido de ferro superparamagnéticas, #02CALGON10, para tratamento de águas contaminadas com resíduos de Cr(VI). Observou-se a elevada eficiência para remoção de Cr(VI) do meio aquoso em meio ácido, explorando-se a capacidade combinada de adsorção e de redução das nanopartículas pelo AC e magnetita, associada a possibilidade de posterior separação magnética. Complementarmente, espécies de ferro(II) foram utilizadas como co-adsorventes, pois demonstraram ser muito interessantes para ampliar a faixa de pH de trabalho, e consequentemente aumentar a capacidade de remoção de Cr (VI) em mais de guatro vezes. O mecanismo de atuação ocorre por redução do Cr (VI) a Cr (III), com a concomitante produção de hidróxido de ferro(III), um material coloidal que tende a precipitar no nanocompósito aumentando suas propriedades de adsorção. Assim, os efluentes após o tratamento com o nanoadsorvente magnético a base de carvão ativado, Cmag, apresentou concentrações de Cr na faixa de µg/L, sendo adequados para descarte direto nos corpos hídricos de acordo com as recomendações da EPA. Em resumo, o #02CALGON10 é facilmente dispersável em água maximizando o tempo de contato e a eficiência do processo de adsorção. Além disso, o material carregado de espécies de cromo pode ser facilmente separado com um ímã, fornecendo uma alternativa simples e competitiva para o tratamento de grandes volumes de águas residuais contaminadas.
Introdução

O cromo é um dos elementos metálicos mais amplamente utilizados em aplicações industriais, como no curtimento de couro, em pigmentos e na produção de aço inoxidável.¹² Este elemento pode ser encontrado em ligas metálicas, bem como em compostos, em seus principais estados de oxidação: Cr(0), Cr(II), Cr(III) e Cr(VI). Sua toxicidade é atribuída principalmente a espécie hexavalente, cuja carcinogenicidade é reconhecida desde o final do século 19, quando foram relatados casos de cânceres nasais e pulmonares em trabalhadores expostos a esse elemento. Em contraste, a espécie trivalente é um metal traço essencial, sendo necessário para a formação do fator de tolerância à glicose e para o metabolismo da insulina.¹³

Considerando-se que mais de 170.000 toneladas de resíduos de cromo são lançadas anualmente no meio ambiente⁶², o tratamento desse tipo de efluente é de grande relevância para a saúde pública e é regulado em quase todos os países. Por exemplo, as concentrações de Cr(VI) permitidas pela EPA em água potável e em águas superficiais são 0,05 e 0,1 mg.L⁻¹, respectivamente⁶³, no caso do Brasil o limite para descarte desta espécie é de 0,5 mg.L⁻¹.

Várias são as maneiras que estão sendo atualmente exploradas para remover o Cr(VI) de corpos d'água, como por exemplo pela redução química seguida de decantação, retenção biológica, adsorção e processo fotocatalítico^{24,64–66}. Em todos os casos, geralmente são necessários longos tempos de residência para concluir o processo de separação. Considerando os grandes volumes de efluentes gerados, o desenvolvimento de métodos de descontaminação que permitam processamento mais rápido, a baixo custo e com altas taxas de recuperação estão sendo buscados.^{67,68} Como as rotas biológicas são profundamente dependentes das características da matriz, necessariamente o efluente deve fornecer as condições favoráveis para a proliferação dos organismos vivos.⁶⁹ O processo de adsorção apresenta claras vantagens, como alta eficiência de remoção, fácil operação, baixo custo, capacidade de regeneração/reciclagem, e aplicabilidade em concentrações relativamente baixas.⁷⁰

Neste contexto, a nanotecnologia pode fornecer uma solução, pois nanocompósitos sob medida podem ser projetados para o tratamento de águas residuais, oferecendo alternativas promissoras para aumentar a eficiência desse processo. De fato, propriedades físico-químicas únicas, elevada área superficial, funcionalização de superfície e afinidade de adsorção, podem ser incorporadas nos materiais compósitos visando aplicações específicas. A engenharia de materiais em nanoescala é atualmente uma das abordagens mais interessantes na literatura,⁵⁷ onde os ligantes orgânicos usados para funcionalizar a superfície também podem ajudar a remover íons de elementos potencialmente tóxicos da água.^{71–74} No entanto, os altos custos geralmente envolvidos na preparação de nanomateriais estão impedindo sua aplicação para processos de tratamento de águas em larga escala.⁷⁵

No presente trabalho, novos métodos de preparação foram desenvolvidos, de modo a viabilizar a fabricação de nanocompósitos a preços competitivos, aumentando assim as possibilidades de aplicação. São materiais adsorventes magnéticos que podem ser facilmente dispersos em corpos d'água para capturar, remover e concentrar espécies de cromo, inclusive o cromo hexavalente, de uma maneira rápida e conveniente, proporcionando assim novas alternativas para o tratamento de águas residuais e para o desenvolvimento de processos de remediação ambiental.

72

Materiais Utilizados

O material utilizado no presente estudo foi o #02CALGON10, o qual já teve suas propriedades descritas na seção de caracterização de materiais da tese.

Estudos de adsorção

Isotermas de adsorção foram obtidas em função do pH dispersando-se 10 mg de #02CALGON10 em 10 ml de soluções aquosas de Cr (VI), e ajustando-se o pH na faixa de 4 a 10 com ácido nítrico (labsynth®) ou hidróxido de sódio (labsynth®). A mistura foi mantida num misturador tipo vórtice, Modelo S0200 da Labnet Instruments Inc., durante 30 minutos para assegurar que o sistema atinja a condição de equilíbrio. Em seguida, o sólido foi separado com um Ímã de Neodímio N42 (ImãShop) em formato cilíndrico com dimensões de 22x10 mm e Força de aproximadamente 14,3kg. A concentração de Cr (VI) no sobrenadante foi analisada por espectrometria de massas por plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

Os efeitos do pH inicial, da quantidade relativa de adsorvente em massa e do pré-tratamento com um sal de ferro (II) foram testados em experimentos em batelada para avaliar as propriedades de adsorção do nanocompósito adsorvente e otimizar o protocolo de separação magnética.

O efeito da quantidade de adsorvente no processo foi investigado misturandose massa crescente de #02CALGON10 em 4 mL de solução 50 ppm de Cr (VI), variando sistematicamente as condições experimentais. O pH inicial da solução foi ajustado na faixa de 3 a 10 com ácido nítrico (LabSynth®) ou hidróxido de sódio (LabSynth®). A influência da quantidade de FeSO₄ (LabSynth®) nas propriedades de adsorção também foi investigada nessa faixa de pH. Neste caso, a concentração de íons de crômio no sobrenadante foi analisada por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRFS) utilizando um espectrômetro Bruker S2 Picofox.

Parâmetros dos Equipamentos

As medidas de ICP-MS foram efetuadas em equipamento Agilent 7900 ICP-MS (Agilent Technologies, Tóquio, Japão). O sistema de introdução de amostras consiste em um nebulizador concêntrico e uma câmara de nebulização de passagem dupla (2

°C). As seguintes condições instrumentais foram empregadas para análise:

potência de radiofrequência de 1550 W; Fluxo de gás de plasma de 15 L min⁻¹; Fluxo de gás auxiliar de 0,9 L min⁻¹; Fluxo do gás nebulizador de 1,1 L min⁻¹; Profundidade de amostragem de 10 mm; Tempo de permanência de 0,1 s.

Quantificação monitorando-se o isótopo ⁵²Cr.

As medidas de TXRFS foram realizadas em um espectrômetro Bruker S2 Picofox com tensão de operação para aceleração e corrente de 50 kV e 600 μ A, respectivamente. O método do padrão interno foi utilizado para garantir a validade dos resultados, adicionando-se volume conhecido (10 μ L) de uma solução padrão de Ni e Ti

(1000 mg.L⁻¹, Sigma-Aldrich) em soluções amostra de Cr(VI).

Resultados e discussão

Cromo hexavalente é essencialmente encontrado nas formas de espécies de cromato e de dicromato em solução aquosa, cuja proporção depende do pH. O pKa do equilíbrio HCrO₄⁻/CrO₄²⁻ é 5,9 enquanto do equilíbrio H₂CrO₄/HCrO₄⁻ se encontra em torno de zero. A dimerização levando a formação do ânion dicromato torna-o mais ácido e o pKa do par HCr2O7⁻/Cr2O7²⁻ é 1,8. Logo, o par H2Cr2O7/ HCr2O7⁻ deve ter pKa negativo podendo ser considerado um ácido forte. Além disso, o Cr (VI) em meio ácido é um oxidante relativamente forte com E_{1/2}=1,33 V, ao passo que em meio alcalino o potencial redox cai para -0,13 V transformando-o num oxidante fraco. Por outro lado, os equilíbrios acima mencionados são fortemente dependentes da concentração da solução, como pode-se verificar pelo diagrama de predominância de espécies de Cr (VI) mostrado na Figura 23. Assim, em concentrações abaixo de cerca de 0.05 M o principal equilíbrio é o ácido-base, onde o cromato é favorecido em condições neutras e alcalinas enquanto o monohidrogenocromato prevalece em condições ácidas, como pode-se inferir pelas curvas de distribuição das espécies de Cr(VI) em função do pH mostrado na Figura 23 (adaptado de J. Kotas e Sanna Björkegren^{76,77}). Todavia, em concentrações maiores que 0,03 mol.L⁻¹, o equilíbrio de dimerização passa a ser predominante. Ou seja, as espécies de Cr (VI) e os equilíbrios que devem ser considerados dependem fortemente da concentração. No caso de amostras de interesse ambiental, as concentrações tendem a ser baixas e as curvas de distribuição mostradas na Figura 23 podem ser utilizadas.





As espécies de Cr (VI) são agentes oxidantes relativamente fortes em meio ácido e tendem a reagir rapidamente com agentes redutores gerando espécies de Cr (III), mas o potencial redox tende a diminuir, bem como a cinética de reação tende a se tornar mais lenta, à medida que o pH aumenta. Assim, existem duas estratégias para capturar e diminuir o conteúdo de espécies de cromo (VI): a) removê-las na forma de cromato, ou b) convertê-las a Cr (III) para posterior remoção. Materiais de troca aniônica podem ser usados de acordo com a estratégia (a), mas a conversão para espécies de Cr (III) é mais atraente, devido a menor toxicidade desta espécie além da maior disponibilidade de materiais adsorventes de cátions.

O carvão ativado é um material adsorvente amplamente utilizado, mas cuja capacidade de adsorver espécies aniônicas não é evidenciada em comparação com

as propriedades de adsorção bem conhecidas em relação às espécies catiônicas. De fato, esses materiais são amplamente utilizados para a remoção de diferentes tipos de contaminantes de produtos líquidos e gasosos, usando camadas ou leitos compactados. Estes são mais adequados para pequenos volumes, mas a restrição torna-se cada vez mais severa à medida que os volumes envolvidos aumentam, dada a perda de carga e o pouco tempo de contato. Assim, o processo deve ser otimizado em função do compromisso entre a vazão e a eficiência do processo de adsorção.

Ambos os problemas podem ser resolvidos se o material adsorvente puder ser disperso em todo o volume e puder ser eficientemente separado na saída do tanque de tratamento. Isto pode ser realizado utilizando-se adsorventes magnéticos que combinem a capacidade de adsorção com propriedades de separação magnética. Tal material foi realizado decorando-se os grãos de carvão ativado com nanopartículas superparamagnéticas, mas sem diminuir muito a capacidade de adsorção. Isto implica num compromisso entre a magnetização e a capacidade de adsorção, uma vez que maiores proporções de nanopartículas superparamagnéticas aumentam a eficiência da separação magnética, mas tendem a bloquear os canais e/ou ocupar os sítios de adsorção, diminuindo assim a capacidade de adsorção do material.

Outro aspecto relevante é a funcionalização da superfície da Nmag, uma vez que a dispersabilidade em água é fortemente dependente da natureza dessa camada molecular. Portanto, o nanocompósito empregado neste trabalho foi o que continha 10% (m/m) de nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro de 8 nm de diâmetro fixadas à superfície dos grãos de AC, cujas características já foram apresentadas e discutidas anteriormente. O impacto da camada de Nmag depositada sobre os grãos de AC nas propriedades de adsorção do nanocompósito também foi avaliado. Isto foi realizado determinando-se a isoterma de adsorção de Cr (VI) em solução aquosa, medindo-se sua concentração em equilíbrio, em solução, por espectrometria de massa por plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), em função da quantidade capturada por grama do material nanocompósito, q_e. Este valor foi calculado como a diferença da concentração inicial e final de Cr (VI) em equilíbrio em solução aquosa q_e (mg.g⁻¹), conforme definido pela Equação (1),

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

onde C₀ e C_e (mg.L⁻¹) são respectivamente as concentrações inicial e de equilíbrio em solução, V é o volume da solução utilizada, e m (g) é a massa do nanocompósito #02CALGON10 seco.

A isoterma de adsorção foi obtida construindo-se os gráficos da capacidade de adsorção em função das concentrações de equilíbrio em solução. As curvas das isotermas de adsorção típicas obtidas em pH 4, 7 e 10 são mostradas na Figura 24, onde um aumento muito expressivo da capacidade de adsorção e afinidade foi demonstrado em função do aumento da acidez da solução.

Os parâmetros de adsorção foram avaliados a partir das curvas isotérmicas por ajuste não-linear, com base nos modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich, respectivamente conforme descrito pelas equações 2, 3 e 4.^{78,79}

$$q_e = rac{KbC_{eq}}{1 + KC_{eq}}$$
 Equação 2

$$q_e = K_F C_{eq}^{1/n}$$
 Equação 3

$$q_e = \frac{b(C_{eq})^{nLF}}{K_{dLF} + (C_{eq})^{nLF}} \qquad \text{Equação 4}$$

O primeiro é o modelo mais simples e considera a presença de sítios de adsorção não interagentes equivalentes, levando à formação de uma monocamada de adsorbato na superfície.⁸⁰

O modelo de Freundlich considera a possibilidade de interação entre os sítios de adsorção, bem como a interação adsorbato/adsorbato levando à deposição de múltiplas camadas.⁸¹

Finalmente, o modelo de Langmuir-Freundlich considera a presença dos dois tipos de sítios de adsorção.

O significado dos parâmetros de adsorção é descrito abaixo:

- q_e: Quantidade de adsorbato adsorvido no material adsorvente em uma dada condição experimental;
- K: Constante termodinâmica cujo valor é proporcional à energia de interação adsorvente/adsorbato;
- b: Capacidade máxima do adsorvente em uma dada condição experimental;
- C_{eq}: Concentração de adsorbato em equilíbrio em solução por grama de adsorvente;
- K_F, n: K_F e n são constantes inerentes a um determinado adsorbato e adsorvente, a uma determinada temperatura;
- **nL_F:** Parâmetro adimensional proporcional à afinidade adsorbato/adsorvente;
- K_dL_F: Constante de dissociação aparente.

As espécies hexavalentes não apresentaram afinidade significativa pelo nanocompósito em pH 10 (Fig.24), e não foram consideradas para análise posterior. Assim, a regressão não-linear foi realizada para os experimentos em condições ácidas e neutras, como mostrado na Figura 25.

Em ambos os casos, o modelo de Langmuir-Freundlich apresentou melhores correlações com os dados experimentais, sugerindo que existem mais de um tipo de sítio de adsorção, alguns deles favorecendo a formação de múltiplas camadas. Como o carvão ativado apresenta uma ampla distribuição de grupos funcionais, não se esperava que o modelo de Langmuir se ajustasse adequadamente aos dados experimentais, uma vez que este pressupõe a presença de apenas um tipo de sítio de adsorção.

Da mesma forma, o modelo de Freundlich também representa uma situação que não é totalmente coerente com o mecanismo de adsorção de Cr (VI) pelo carvão ativado uma vez que envolve sua redução prévia para íons Cr (III).



Figura 25: Regressão não-linear das isotermas de adsorção de Cr(VI) em meio aquoso por #02Calgon10, a 298 K, em pH 4 (esquerda) e pH 7 (direita) baseadas nos modelos de (-) Langmuir-Freundlich,

(-) Langmuir e (-) Freundlich.

Assim, o modelo de Langmuir-Freundlich aparece como o melhor modelo para explicar os dados de equilíbrio de adsorção, pois pode lidar com uma maior variedade de sítios de adsorção e natureza das espécies adsorvidas. Este efeito é mais proeminente em condições ácidas onde ocorre a protonação e a dimerização do cromato, concomitantemente com o aumento do potencial redox das espécies de Cr (VI). De fato, o cromato é a base conjugada do mono-hidrogenocromato, ácido fraco, (HCrO4^{-/}CrO4²⁻, pKa2=5,9), que está em equilíbrio com o ânion dicromato, uma base mais fraca (HCr₂O₇^{-/}Cr₂O₇²⁻, pKa2=1,8). Consequentemente, em baixas concentrações, tipicamente abaixo de $3x10^{-2}$ mol.L⁻¹, a principal espécie em condições ácidas abaixo de pH 5,9 é o ânion HCrO4^{-/}.

HCrO₄⁻
$$\rightleftharpoons$$
 CrO₄²⁻ + H⁺; p*K*_{a2} ≈ 5.9
2 HCrO₄⁻ \rightleftharpoons Cr₂O₇²⁻ + H₂O Reação de dimerização
HCr₂O₇⁻ \rightleftharpoons Cr₂O₇²⁻ + H⁺, p*K*_{a2} = 1.8

As espécies protonadas podem reagir com alguns grupos funcionais do carvão ativado sendo ele próprio reduzido a espécie Cr (III) com afinidade muito maior pelo nanocompósito. Esse cátion metálico tende a ser adsorvido por coordenação (quimissorção) a ligantes doadores de oxigênio e de nitrogênio formando uma monocamada ou sub-monocamada. Os parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados experimentais de acordo com os três modelos estão resumidos na tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros de adsorção obtidos pelo ajuste dos dados da isoterma de adsorção experimental determinados para o #02CALGON10 de acordo com os modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich.

	Langmuir-Freundlich		Langmuir		Freundlich	
	pH4	pH7	pH4	pH7	pH4	pH7
Coef correlação (R ²)	0,98	0,91	0,88	0,92	0,7	0,92
q _{sat}	16,4	18	20	12	-	-
K	-	-	0,2	0,17	-	-
K _F	-	-	-	-	5	2,5
nF	-	-	-	-	3	2,5
nL _F	3	0,6	-	-	-	-
KdL _F	0,09	0,1	-	-	-	-

A viabilidade do uso de #02CALGON10 para remoção de Cr(VI) pode ser avaliada com base no modelo de Langmuir-Freundlich (eq. 4) a partir do fator de retenção (R_L) (eq. (5)), onde, R_L é o fator de separação e C₀ (mg.L⁻¹) a concentração inicial de espécies de Cr(VI). Se R_L>1,0 o processo é considerado desfavorável e se $0 < R_L < 1$, o processo é favorável.

$$R_L = \frac{1}{(1+C_0k)}$$
 Equação 5

Os valores de R_L variando de 0,2 a 0,8 em ambas as condições de pH indicam a possibilidade de usar #02CALGON10 para a remoção de Cr(VI), que se torna mais favorável à medida que a concentração inicial aumenta. Isto está relacionado com o número de sítios redox e sítios de coordenação disponíveis no material nanocompósito. Neste ponto, é interessante enfatizar que as nanopartículas de magnetita ligadas a superfície do CA podem desempenhar um papel muito relevante dependendo do pH, uma vez que também podem atuar como sítios redutores. Assim, esses resultados indicam que a condição experimental pode ser ainda mais otimizada empregando um co-agente de redução adequado e estudando o efeito do pH sobre a eficiência do processo de tratamento para remoção daquele contaminante. Tabela 4: Fator de separação R_L calculado em função da concentração inicial de adsorbato (Volume de amostra e quantidade de adsorvente constante em 1 g.L⁻¹), em pH 4 e 7.

C₀ (mg.L ⁻¹)	R∟(pH 4)	R∟(pH 7)
2	0,8	0,8
6	0,6	0,6
11	0,5	0,5
25	0,3	0,3
52	0,2	0,2

Entre os agentes redutores, o Fe (II) é bastante conveniente dada a grande disponibilidade e baixo custo, além de sua não-toxicidade e formação de espécies de Fe (III) que tendem a flocular em soluções aquosas fracamente ácidas, carregando materiais solúveis e microparticulados. Nesse sentido, a influência do sulfato de ferro (II) como co-agente cooperativo na remoção de espécies de Cr (VI) foi avaliada em função do pH, em relação à quantidade de absorvente.

A adsorção de íons cromo (III)/cromato por #02CALGON10 em 298 K foi realizada considerando-se uma concentração inicial de Cr (VI) de 50 ppm, de acordo com as condições experimentais abaixo:

- **T1**: pH 3 à 10 | 1% m/m (10 g/L) #02CALGON10
- T2: pH 3, 7 e 10 | 0,25% m/m (2.5 g/L) #02CALGON10
- T3: pH 3, 7 e 10 | 0,1% m/m (1 g/L) #02CALGON10
- **T4**: pH 3 à 10 | Cr(VI):Fe(II) (1:3) | 0,5% m/m #02CALGON10
- T5: pH 3, 7 e 10 | Cr (VI):Fe (II) (1:3) | 0,25% m/m #02CALGON10
- T6: pH 3, 7 e 10 | Cr (VI):Fe (II) (1:3) | 0,1% m/m #02CALGON10

A capacidade de adsorção foi medida espectrofotometricamente por espectrometria de fluorescência de raios-X de reflexão total (TXRF), utilizando padrões internos para determinar a concentração de Cr (VI) remanescente em equilíbrio na solução sobrenadante. Os resultados das medidas realizadas utilizando 4,0 mL de uma solução 50 ppm de cromato, e tempo de mistura/contato de 1 minuto no vórtice, são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5: Eficiência de remoção de Cr (VI) (em %) por Cmag de 4,0 mL de uma solução de 50 ppm de Cr (VI), considerando-se as condições experimentais T1 a T6, e pH na faixa de 3 a 10.

ъЦ	Percentagem de remoção de Cr (VI)						
рп	T1	T2	Т3	T4	T5	Т6	
3	94%	82%	92%	46%	40%	44%	
4	100%			72%			
5	88%			81%			
6	100%			80%			
7	90%	16%	42%	82%	72%	69%	
8	94%			84%			
9	57%			100%			
10	28%	34%	30%	100%	89%	96%	

A eficiência de remoção de Cr (VI) da solução aquosa permanece quase constante na faixa de pH 3 a 8, diminuindo continuamente para pHs maiores. Esse comportamento pode estar associado à diminuição do potencial redox e, consequentemente, do poder oxidante do cromato frente aos grupos redutores do AC como fenol, catecol e grupos olefínicos. Além disso, é importante lembrar o papel similar das nanopartículas de magnetita na superfície. Neste ponto vale lembrar que a magnetita tem fórmula Fe^{II}Fe^{III}₂O₄, ou seja, tem 1/3 de íons Fe (II) que podem ser oxidados a Fe (III) levando a formação da magnemita. Logo, este processo localizado na Nmag aumenta a capacidade de redução do material nanocompósito em comparação com o AC puro. Então, a espécie Cr(III) pode ser quimicamente adsorvida

por grupos carboxilato, ou precipitada como Cr(OH)₃ na superfície do #02CALGON10⁸², em pHs mais elevados. No entanto, essa vantagem pode ser obscurecida pela diminuição do potencial redox em meios mais fortemente alcalino, onde o cromato comporta-se como um agente oxidante fraco. Este efeito pode ser melhor percebido comparando-se os resultados em T1 com os de T2 e T3, onde a concentração de #02CALGON10 foi diminuída respectivamente 4 e 10 vezes. Comportamento similar, mas com tendência a diminuir a eficiência de remoção de Cr (VI), foram obtidos respectivamente em pH 3, 4 e 10, e diminuição da quantidade relativa de nanocompósito.

Contudo, esta tendência foi completamente invertida na presença de Fe (II), como pode ser confirmado em T4 (Tabela 5). Nessa condição, a eficiência de remoção aumentou significativamente acima de pH 8. Isso pode ser explicado por dois fatores:

a) Fe(II) é preferencialmente usado para reduzir o cromato⁸³, como descrito na equação 5, gerando Cr(III), uma espécie mais propensa a ser adsorvido pelo #02CALGON10 por interação íon-dipolo;

b) O hidróxido de ferro(III) gerado no processo é um precipitado volumoso com grande raio hidrodinâmico, que ajuda na remoção de Cr(III) e outras espécies presentes em solução.⁸⁴ Esse material não é formado em um pH inferior a 3, e os íons Fe(III) competem com Cr(III) pelos sítios de adsorção, diminuindo assim a eficiência de remoção de Cr(VI).

A adição de sal de ferro (II) no meio como co-adsorvente melhorou a eficiência de remoção em 4 vezes, em comparação com o método não assistido por Fe (II). Por exemplo, 98% da remoção do íon Cr (VI) poderia ser obtida mesmo usando 4 vezes menos nanocompósito #02CALGON10, como mostrado nos testes T5 e T6 (Tabela 5).

Xitong Sun, *et al.*, também observaram a influência do pH na adsorção de Cr (VI) em diferentes nanocompósitos magnéticos baseados em polímeros, onde o equilíbrio envolvendo as espécies de Cr (VI) controlava o mecanismo de adsorção. No entanto, é importante mencionar que os autores não descreveram processos de adsorção em meio aquoso alcalino.⁸⁵

Conclusão parcial

O nanocompósito #02CALGON10 pode ser facilmente disperso em meio aquoso e mostrou alta eficiência na remoção de Cr (VI), explorando a capacidade de adsorção de sua matriz de material de carbono com a capacidade redutora das nanopartículas de magnetita. Mas, a capacidade de remoção pode ser aumentada adicionalmente na faixa de pH 4 a 10 usando como co-adsorvente redutor sais de Fe(II), espécie atóxica capaz de converter o cromo hexavalente a Cr(III) ao mesmo tempo que produz um material coloidal de grande área superficial que tende a precipitar sobre o nanocompósito. A alta eficiência alcançada torna possível atingir o limite de disposição para Cr em efluentes. Além disso, o #02CALGON10 carregado com espécies de cromo pode ser facilmente concentrado/separado usando-se um ímã, proporcionando uma maneira eficiente de tratar grandes volumes de águas residuais contaminadas. As espécies de cromo concentradas no sólido podem ser reaproveitadas, por exemple se encaminhadas para a indústria siderúrgica. O processo assistido por ferro (II) alcançou um excelente desempenho, fornecendo um efluente final com concentração de Cr na faixa de µg.L⁻¹, viável para descarte ambiental direto, de acordo com as recomendações da EPA.

Estudo de caso 2:

Derivados de zeólita para remoção de cátion amônio e outras espécies

Resumo

A demanda por métodos de baixo custo e alta eficiência para recuperação de elementos potencialmente tóxicos, pesticidas e compostos nitrogenados de corpos d'água está aumentando, exigindo melhorias nos processos de tratamento para cumprir as rigorosas leis ambientais, assim assegurando a saúde e a segurança dos efluentes. A aplicação de materiais bem estabelecidos como zeólitas combinadas com nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro (Nmag) emergem como uma metodologia viável para o tratamento de grandes volumes de efluentes por meio do processo de separação magnética. O desenvolvimento do processo de obtenção de nanocompósitos Nmag@Zeólita foi realizado com sucesso, e o material resultante testado no tratamento de águas residuárias. Alta capacidade de remoção de amônio e de elementos potencialmente tóxicos em efluentes controlados, e de remoção de amônio em efluentes fornecidos por fonte industrial, foram alcançados. O processo de tratamento com o nanocompósito pode ser um método viável para o tratamento de águas contaminadas com amônio e elementos potencialmente tóxicos, pois a qualidade do efluente tratado atende as exigências da legislação ambiental vigente, estabelecidas pela EPA (Agência de Proteção Ambiental da América do Norte), sendo suficiente para ser despejado diretamente nos corpos d'água de superfície. O material projetado permitiu uma redução no teor de nitrogênio (NH₃) presente em chorume de 300 ppm para menos de 36 ppm, além de apresentar capacidade para remoção de chumbo e de mercúrio, dois elementos tóxicos e nocivos ao meio ambiente.

Introdução

Desde a revolução industrial ocorrida no século XVIII até os dias atuais, a elevada demanda por recursos hídricos vem trazendo como consequência a geração de quantidades consideráveis de poluentes, que vem provocando a degradação do meio ambiente e trazendo complicações ao sistema de saúde.

Dentre os contaminantes mais presentes nos corpos hídricos temos os elementos potencialmente tóxicos, que estão entre os poluentes mais perigosos aos seres humanos, devido a sua ampla toxicidade e carcinogenicidade⁸⁶. Define-se como "metal pesado" ou "elemento potencialmente tóxico" os elementos químicos que possuem densidade atômica superior a 5 g/mL, que em geral são metais de transição como cádmio e mercúrio, e alguns elementos representativos como tálio e chumbo^{87,88}.

O aumento expressivo na concentração de tais elementos no meio ambiente pode ser atribuído à atividade humana, onde são provenientes das mais diversas fontes, tais como a mineração, atividade industrial e a agricultura. Diferentemente dos contaminantes orgânicos, eles não são biodegradáveis e tendem a se acumular nos organismos vivos.⁸⁹ Muitos deles têm grande afinidade por ligantes que se coordenam por átomos de enxofre, o que acaba por inativar a função de certas enzimas. Os grupos carboxilato e amino das proteínas também são comprometidos por formarem ligações químicas com estas espécies. Tais efeitos danosos ao organismo são extensamente relatados na literatura. Por exemplo, a inalação de vapores ou partículas de cádmio pode ser fatal, embora os efeitos e mortes por problemas pulmonares agudos provocados por exposição a esse elemento sejam incomuns,

alguns casos ainda são relatados.⁹⁰ Além dos problemas pulmonares, a exposição ao cádmio também pode causar danos aos rins.⁹¹

Uma das tragédias mais conhecidas referentes a exposição prolongada a alta concentrações de cádmio foi relatada no Japão⁹², no começo do século XX. A doença/síndrome *Itai-Itai (dói-dói)* foi o nome dado aos sintomas por envenenamento por cádmio em massa ocorrido na região de Toyama. Os moradores locais reportaram dores severas na coluna e articulações, oriundas do envenenamento por cádmio foi lançado nos rios por empresas de mineração nas montanhas, atingindo os corpos hídricos e contaminando finalmente a população.

Outro protagonista no que tange a questão ambiental é o mercúrio, muito utilizado historicamente. O início do seu uso ocorre na era pré-histórica como tinta vermelha na forma de cinábrio (HgS), e continua até os tempos mais recentes na medicina, como um tratamento para a sífilis, ou amálgama para reparação dentária⁹³.

A população em geral é principalmente exposta ao mercúrio por meio dos alimentos, sendo os peixes uma importante fonte de exposição ao metil-mercúrio⁹⁴. Amálgamas dentárias também se incluem como fontes de contaminação. De fato, vários estudos experimentais mostraram que vapor de mercúrio é liberado a partir de amálgama utilizada em restaurações dentárias, e que a taxa de liberação pode aumentar durante a mastigação⁹⁵. Por via ocupacional, a mineração é uma das atividades que mais expõe as pessoas ao mercúrio, comprometendo a saúde dos trabalhadores e também os corpos d'água próximos as minas.⁹⁶

A exposição aguda ao mercúrio pode causar danos aos pulmões. O envenenamento crônico por mercúrio é caracterizado por sintomas neurológicos e psicológicos, como tremores, alterações na personalidade, inquietação, ansiedade,

90

distúrbios do sono e depressão. Os sintomas são reversíveis após a cessação da exposição. É interessante notar que a barreira hematoencefálica impede a exposição do sistema nervoso central ao mercúrio inorgânica. Porém, espécies "orgânicas" de mercúrio, principalmente metil-mercúrio, conseguem passar pela barreira comprometendo o sistema nervoso central. O envenenamento por metil-mercúrio apresenta uma latência de 1 mês ou mais após a exposição, sendo os principais sintomas relacionados a danos no sistema nervoso central. Altas doses podem levar a morte, geralmente 2 a 4 semanas após o início dos sintomas.^{93,97}

Dentre os metais potencialmente tóxicos mais preocupantes por sua toxicidade e larga utilização tem-se também o chumbo. A população em geral é exposta ao chumbo a partir do ar e dos alimentos. Durante o último século, as emissões de chumbo para o ar poluiu ainda mais o meio ambiente, sendo mais de 50% das mesmas provenientes da queima da gasolina em motores de combustão interna. De fato, tetraetilchumbo foi utilizado como aditivo antidetonante da gasolina, mas no caso de países como o Brasil foi em grande parte substituído por aditivos livres de chumbo na composição da gasolina usada como combustível.

A exposição ocupacional ao chumbo inorgânico ocorre em minas e fundições, bem como na soldagem de metais pintados com chumbo, e em fábricas de baterias. Nesses últimos, o descarte indevido de efluentes nos corpos hídricos está provocando um aumento considerável na exposição da população ao chumbo. Como o limite máximo de descarte de chumbo em corpos receptores permitido pela legislação é de 0,5 mg L⁻¹, seu devido tratamento ainda é um desafio.

Os sintomas de intoxicação aguda por chumbo são dores de cabeça, irritabilidade, dor e vários sintomas relacionados ao sistema nervoso. A encefalopatia por chumbo é caracterizada por insônia e inquietação. Crianças podem ser afetadas por distúrbios comportamentais, de aprendizagem e dificuldade de concentração. Em casos graves de encefalopatia por chumbo, o indivíduo afetado pode sofrer de psicose aguda, confusão e consciência reduzida.

A IARC classificou o chumbo como um "possível carcinógeno humano" baseado em dados de estudos em animais e humanos, mas as evidências são fracas mesmo considerando-se a publicação de alguns estudos desde então, sendo os mais prováveis o câncer de pulmão, de estômago e gliomas.

Os processos típicos de tratamento deste tipo de efluente industrial compreendem filtração, sistemas de osmose, decantação, processos de oxidação ou redução, troca-iônica e adsorção. A despeito das vantagens e desvantagens de cada método, o sistema de adsorção em meios porosos e complexantes oferece uma alternativa muito eficiente para o tratamento de águas, uma vez que é uma das poucas metodologias capazes de atingir os baixos limites de concentração impostos pela atual legislação.⁹⁸

Em vista do que foi exposto anteriormente vislumbra-se um quadro de extrema necessidade do controle da poluição por compostos orgânicos e elementos potencialmente tóxicos tais como Hg (II) e Pb (II), que representam um perigo ecotoxicológico de interesse mundial devido à tendência de se acumularem em órgãos vitais de seres humanos e de animais. Eles não se degradam em processos biológicos e se acumulam nos organismos vivos, contaminando e sendo concentrado na cadeia alimentar em seus vários níveis tróficos, assim representando um grande perigo principalmente para a vida de animais superiores.

Outro contaminante de ampla importância que também está atrelado a degradação ambiental é a amônia, amplamente utilizada ou produzida como subproduto em diversos processos industriais, além de ser uma matéria-prima

92

fundamental para produção de fertilizantes. De fato, é um dos principais responsáveis pelo notável aumento na produção agrícola no último século, sendo reconhecida também como um forte agente eutrofizante. No Brasil, os descartes de amônia pelas indústrias devem seguir as resoluções do CONAMA Nº 357 e 430, que fixam padrões de qualidade de águas e estabelecem um limite máximo de 20 mg.L⁻¹ de N/NH₃ nos efluentes tratados e lançados em corpos hídricos. Todavia, muitas empresas não conseguem atingir o padrão requerido pela legislação, devido aos processos pouco eficientes que vem sendo utilizados.

A amônia é tóxica e bastante nociva aos peixes. De fato, muitas espécies não suportam concentrações acima de 5 mg/L e, mesmo concentrações acima de 0,01 mg/L podem ser tóxicas para algumas espécies. Além disso, a amônia é um agente eutrofizante, ou seja, provoca o crescimento/proliferação anormal de algas e plantas aquáticas e eleva o consumo de oxigênio dissolvido nas águas naturais durante o processo de decomposição biológica, elevando os valores de demanda bioquímica por oxigênio (DBO). Por este motivo, a concentração de nitrogênio amoniacal é um importante parâmetro de classificação das águas naturais e normalmente utilizado na constituição de índices de qualidade das águas.

Devido a sua importância na indústria agrícola, a recuperação de amônia presente em resíduos de produção é de extremo interesse, pois sua produção ainda não é suficiente para suprir a crescente demanda de fertilizantes, conforme mencionado,⁹⁹ apesar de contarmos com processos biológicos promovidos por microrganismos fixadores de nitrogênio como as azobacterias e o rizobium.

Conforme apresentado, abrem-se assim as possibilidades de utilização de materiais adsorventes no tratamento de efluentes e remoção dos mais diversos

tipos de contaminantes. De fato, materiais versáteis e funcionais possuem maior possibilidade de adoção pelo mercado, tendo-se em vista que o aumento no número de estágios no processo de tratamento de efluentes pode acarretar o aumento de custos, tornando qualquer tecnologia pouco competitiva no mercado.

Materiais Utilizados

O material utilizado no presente estudo foi o #04ZySigmaM10, cujas propriedades foram descritas na seção de caracterização de materiais desta tese.

Isotermas de Adsorção de Amônio

Medidas de capacidade de remoção de cátion amônio foram efetuadas a partir do tratamento de 10 mL de solução de cloreto de amônio, em pH 5, com 250 mg (miligramas) de #04ZySigmaM10 e agitação em vórtex pelo período de 60 segundos, na velocidade máxima. Após agitação, o conteúdo sólido foi separado magneticamente e o sobrenadante tratado com 10 μL (microlitros) de ácido sulfúrico concentrado para fins de preservação das amostras, e posterior medida da concentração de NH₃/NH₄⁺ por potenciometria utilizando eletrodo íon seletivo (ISE) (*Thermo Scientific Orion Star A111 Benchtop pH/ISE/mV/Temperature Meter*).

Isotermas de Adsorção de íons metálicos

Medidas de remoção de metais pesados por zeólita magnética foram efetuadas de maneira análoga a apresentada para o cátion amônio, porém, o sobrenadante foi analisado por espectroscopia de fluorescência de Raios X por Reflectância Total (TXRFS) em espectrômetro Picofox S2 da Bruker Corporation. Este está equipado com tubo de molibdênio operando numa voltagem de 50 kV e detector de Si(Li) refrigerado por efeito Peltier (XFlash®). As análises foram efetuadas com as amostras contendo os analitos imobilizados em filmes de PVA (poliálcoolvinílico), obtidos por *drop casting*, sobre substrato apropriado de quartzo, e quantificados pelo método do padrão interno.

Resultados e Discussão

Amônio

A partir dos dados da respectiva isoterma de adsorção, Figura 26, verificou-se que a concentração de saturação (q_{sat}) de cátion amônio é igual a 31 mg.g⁻¹ (K=0,05) utilizando-se o método de Langmuir e q_{sat}=37,48 mg.g⁻¹ (K=0,08 e n=0,7) segundo o modelo de Langmuir-Freundlich. Com relação aos valores de concentração de saturação, segundo ambos os modelos, os valores são superiores ao de muitas zeólitas naturais puras, ou seja, sem a incorporação de nanopartículas de magnetita. Por exemplo, Shaobin Wanga e Yuelian Peng reportaram no seu artigo de revisão no periódico "Chemical Engineering Journal" que as zeólitas (dos mais variados tipos) apresentam capacidade de adsorção de amônio na faixa de 2,7 à 30,6 mg.g⁻¹.³⁰



Figura 26: Isoterma de adsorção de cátion NH₄⁺ em pH 5, por 250 mg (miligramas) de #04ZySigmaM10, e curvas simuladas de acordo com a equação de Langmuir e Langmuir-Freundlich.

A explicação pode ser devido a zeólita utilizada possuir apenas Na⁺ como contra-íon para neutralizar a carga negativa oriunda da substituição de Si (IV) por Al (III) na sua estrutura.¹⁰⁰ Como nas zeólitas naturais a probabilidade de se ter a incorporação de outros contra-íons aumenta, sua eficiência como trocador de cátions pode ser parcialmente atenuada.

Já a alteração encontrada nos modelos pode ser explicada pela presença em menor extensão de um mecanismo de adsorção advindo da abstração do próton do NH₄⁺ pelos sítios básicos da zeólita, que gera NH₃ no interior dos poros, que por sua vez é retido no material por interação de hidrogênio gerando uma pseudo duplacamada. Esse processo pode ser convenientemente tratado considerando-se o modelo de Langmuir-Freundlich, que é compatível com mecanismos de adsorção em múltiplas camadas.

O gráfico mostrado na Figura 27 demonstra a eficiência obtida em testes com 10% em massa de zeólita para tratamento de solução aquosa de amônio, pH 5 (10 mL).



Figura 27: Gráfico de concentração de NH4⁺ em função da concentração inicial (azul) e final (vermelho)

Tendo-se em vista verificar a potencialidade de aplicação tecnológica do material compósito magnético, também foram realizados ensaios de determinação de concentração de cátion amônio remanescente, ou seja, da eficiência do processo de extração, utilizando-se um método colorimétrico comercial (Alfakit®, Figura 28). Este é um kit de análise ambiental em campo comumente usado para a quantificação do teor de amônia/amônio presente em amostras de água.



Figura 28: Variação da coloração em função da concentração de amônio utilizando o kit de ensaio colorimétrico da Alfakit®, onde, temos os resultados visuais para soluções de (a) 0; (b) 0,25; (c) 0,5; (d) 1;(e) 3 e (f) 100 ppm de NH₄⁺.

A possibilidade de recuperação do nanocompósito para reuso também foi avaliada, após ensaio utilizando 4 mL de solução 100 ppm de NH4⁺ (concentração inicial) e 0,4 g de nanocompósito. Após decantação magnética, o sobrenadante foi analisado com o kit comercial Alfakit para estimar a concentração de NH4⁺ na amostra, Figura 29. O sólido foi lavado com solução salina 100 g/L de NaCl e o sobrenadante submetido a novo ensaio colorimétrico de maneira análoga ao anterior. Por fim, o sólido lavado com NaCl foi submetido a ensaio de remoção a partir de 4 mL de solução 100 ppm de NH4⁺.

Os resultados são mostrados na Figura 20, onde pode-se verificar visualmente que o primeiro tratamento levou a redução do teor de amônio para a faixa de 0,5 a 1,0 ppm, enquanto no sólido reciclado ficou entre 2,0 e 3,0 ppm. Por outro lado, a quantidade de amônio recuperado foi estimada como sendo muito acima de 3 ppm (limite do método colorimétrico).



Figura 29: Resultados de ensaios de quantificação com o Alfakit®. A primeira linha (frascos inferiores) é referente a variação de cor em função da concentração de cátion amônio, de 0 até 100 ppm (Figura 28). Os frascos acima se referem: (g) ao sobrenadante da solução tratada com 10% em massa de #04ZySigmaM10; (h) tratado com 10% em massa de #04ZySigmaM10 reciclado; e (i) quantidade de amônio recuperado do nanocompósito com solução de NaCl 100 g.L⁻¹.

Verifica-se que a concentração final dos efluentes tratados é inferior a concentração de 1,5 ppm, provando que o material pode ser utilizado e reutilizado mais uma vez sem a necessidade de processo de regeneração. O íon amônio também pode ser recuperado facilmente e em grande quantidade, como pode ser verificado pela intensidade da coloração azul característica do teste da Alfakit®.

Também foi realizado teste em amostra real de rejeito industrial, mais especificamente de chorume apresentando uma concentração inicial de 5430 ppm de amônia. Esta foi diluída com água deionizada para gerar 100 mL de amostra de 543 ppm. Uma alíquota de 10 mL foi tratada com 500 mg de nanocompósito (método 1) e agitação manual, pelo período de 60 segundos. Após separação magnética verificouse a redução na turbidez da amostra, indicando concomitante adsorção de materiais em suspensão, e uma redução de 87% do teor de amônia. Ou seja, verificou-se a

redução de 543 ppm para 70 ppm na concentração final de amônia em solução, demonstrando a elevada capacidade de remoção de amônia dos compósitos magnéticos.

Íons metálicos

A isoterma de adsorção dos cátions Pb²⁺, Hg²⁺ e La³⁺, Figura 30, apresentam perfil típico de curvas de saturação sendo o chumbo o que apresenta a maior concentração de saturação no nanocompósito #04ZySigmaM10, como mostrado na Figura 30.





Figura 30: Isotermas de adsorção dos cátions (a) Pb²⁺, (b) Hg²⁺ e (c) La³⁺ em #04ZySigmaM10. (Indicar os íons na figura)

O comportamento das isotermas de adsorção depende do cátion considerado,

da concentração de sítios de adsorção e sua afinidade pelos sítios de adsorção da

matriz. Com relação a capacidade de remoção de cada cátion individualmente em fase líquida, há uma correlação positiva entre a capacidade de adsorção e a concentração de contaminante.

As isotermas foram tratadas simulando-se seu comportamento utilizando-se as equações de Langmuir e de Langmuir-Freundlich. Os dois primeiros foram os que melhor descreveram o equilíbrio de adsorção dos cátions pelo nanocompósito magnético.

A equação de Langmuir parte do pressuposto de que existe um número finito de sítios de ligação que se encontram homogeneamente distribuídos sobre a superfície do adsorvente, possuindo igual afinidade pelas moléculas do adsorbato, que não interagem entre si. Por sua vez, o modelo de Freundlich baseia-se em uma relação exponencial e é geralmente aplicada para superfícies apresentando sítios de interação com distribuição energética heterogênea, além da possibilidade de formação de múltiplas camadas de moléculas adsorvidas.

Algumas condições de adsorção pelo nanocompósito magnético #04ZySigmaM10 foram específicas para cada íon de metal pesado. Por exemplo, o pH da amostra foi ajustado para 5 no tratamento de água contendo chumbo (II), onde de acordo com a isoterma foi obtido a concentração de saturação de 255 mg.g⁻¹ (modelo de Langmuir, K=0,05). No caso do mercúrio (II), a melhor condição de tratamento foi encontrada em meio levemente alcalino (pH 8), onde a concentração de saturação medida foi de 12 mg.g⁻¹ de adsorvente (modelo de Langmuir, K=0,05).

Com relação a adsorção de Hg(II), M. J. Zamzow e colaboradores publicaram em seu artigo no periódico Separation Science and Technology intitulado "Removal of Heavy Metals and Other Cations from Wastewater Using Zeolites",¹⁰¹ a baixa capacidade da zeólita Clinoptilolita em remover cátion mercúrio de meio aquoso. Este

resultado foi reforçado por outros autores (Murthy e col. em "Journal of Dispersion and Technology, 34:747-755, 2013¹⁰²; Mahshid Attari,¹⁰³ dissertação de mestrado em Engenharia na "The University of Western Ontario" com o título "Mercury Removal from Aqueous Solution Using Natural, Synthetic, and Modified Zeolites") que apresentaram resultados onde a capacidade máxima de adsorção ficou abaixo de 1 mg.g⁻¹, valor muito inferior ao apresentado no presente trabalho, mesmo tendo-se em vista a diferença estrutural e composicional das zeólitas comparadas.

As zeólitas magnéticas também apresentaram comportamento superior ao do reportado para a Clinoptilolita (122,4 mg.g⁻¹), por Ahmet Gunay e colaboradores em seu artigo intitulado "Lead Removal from Aqueous Solution by Natural and Pretreated Clinoptilolite: Adsorption Equilibrium and Kinetics" no periódico "Journal of Hazardous Materials, Volume 146 (2007) pp. 362, um artigo citado por mais de 300 outros artigos correlatos¹⁰⁴, em relação a capacidade de adsorção de cátion chumbo(II). Os resultados acima demonstram a elevada potencialidade dos adsorventes magnéticos baseados em zeólita Y para remediação ambiental, e o tratamento de efluentes de água para consumo humano e animal baseado em método dispersivo mais eficiente.

Recuperação de Terras Raras

Devido as excelentes capacidades de adsorção e de recuperação de amônia pelo nanocompósito #04ZySigmaM10, testes para verificar a possibilidade de recuperação de terras raras também foram efetuados utilizando lantânio (III) como modelo. No caso deste elemento, a isoterma de adsorção apresentou uma concentração de saturação de 118 mg.g⁻¹ (Modelo de Langmuir, K=0,6).

Conforme dados apresentados na Tabela 6 nota-se uma remoção quase que total a partir de 10 mL de soluções preparadas por diluição de solução estoque de 500

ppm de La(III), onde foi verificado recuperação do compósito adsorvente magnético na faixa de 70 a 96%, por simples extração usando solução 100 g L⁻¹ de NaCI.

Tabela 6: Concentração inicial e final em equilíbrio em solução com o compósito #04ZySigmaM10 em ensaio de recuperação de La (III)

Inicial/ppm	Final/ppm	Recuperado/ppm	Recuperado/%
0,86	0	0,829	96%
23,62	0	21,01	89%
97,07	0	66,97	69%
244,98	0	169,18	69%
434,69	1,55	379,02	88%

Conclusão Parcial

O nanocompósito adsorvente #04ZySigmaM10 pode ser facilmente disperso em meio aquoso e mostrou alta eficiência na remoção de NH₄⁺, Hg (II), Pb (II) e La (III) explorando a capacidade de adsorção de sua matriz zeólita com a capacidade de recuperação magnética do adsorvente. Adicionalmente, a capacidade de remoção e recuperação/reciclagem do material demonstrou um importante aspecto em sua aplicação tecnológica, onde a recuperação de amônio para a indústria de fertilizantes pode gerar produtos de maior valor agregado. Um importante aspecto levantado e que deverá ser objeto de estudos futuros é a ação de interferentes nas capacidades de adsorção e dessorção daqueles cátions pela zeólita magnética #04ZySigmaM10. Esse fato é relevante devido a possibilidade de outra aplicação tecnológica para o material desenvolvido, a nanohidrometalurgia, que é o uso de nanomateriais para concentração/recuperação de íons metálicos de interesse para posterior purificação. No caso do material desenvolvido, a recuperação de La(III) abre uma nova aplicação

no que tange ao conceito de *"green chemistry"*, onde o uso de solventes *ecologicamente mais amigáveis como* água e dessorção assistida por cloreto de sódio, representa um grande passo para aumentar o grau de sustentabilidade na mineração de terras raras.

O processo desenvolvido alcançou um excelente desempenho também quando em comparação com outros materiais descritos na literatura, abrindo-se a possibilidade de gerar processos baseados no método dispersivo capazes de produzir efluentes finais com concentração de contaminantes na faixa apropriada para descarte direto no meio ambiente. Além disso, pode-se vislumbrar a possibilidade de melhorar significativamente os processos convencionais de tratamento de águas para consumo humano por meio da remoção principalmente de cátions de metais pesados e de cromo hexavalente.

Estudo de caso 3:

Preparo de amostra por extração em fase sólida magnética (M-SPE) Resumo

Uma demanda constante por parte dos diversos laboratórios de análise ambiental no mundo é a quantificação de poluentes em nível de traço utilizando técnicas mais simples e menor volume de solventes, e em menos tempo. Esse tipo de análise é de importância fundamental para se assegurar a saúde humana e a preservação dos recursos naturais. Como um importante indicador da contaminação ambiental pela atividade humana temos os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), que são uma classe de compostos oriundos da combustão incompleta de combustíveis de origem fóssil ou vegetal. Outro importante indicador, já bastante conhecido da literatura, são os elementos potencialmente tóxicos que estão presentes nas mais diversas indústrias. Os métodos atualmente utilizados para detecção/quantificação destes contaminantes envolvem atualmente roteiros que consomem muito tempo de preparo e técnicas que exigem elevado investimento financeiro inicial, além de demandarem consumíveis e manutenção consideravelmente maiores que técnicas convencionais. O presente projeto de pesquisa visa o desenvolvimento de método de preparo de amostras por extração em fase sólida magnética, M-SPE, que se caracteriza pela economia de tempo no preparo de amostras, além de garantir a possibilidade de análise de contaminantes em concentrações traço em equipamentos de menor custo operacional, de aquisição e de manutenção, viabilizando a análise em locais mais remotos, onde o fornecimento de suprimentos continua sendo um grande desafio.
Introdução

A análise de resíduos, poluentes e contaminantes comumente envolve a identificação e quantificação de compostos em concentrações de traços, ou seja, na ordem de nanogramas por kilograma (ppt ou partes por trilhão). Por exemplo, o limite de concentração de benzo(a)pireno aceito em água potável é de 0.2 μg.L⁻¹. Nessa situação, todos os métodos e procedimentos adotados devem ser cuidadosamente estudados para viabilizar a detecção das pequenas quantidades de analitos, pois irregularidades muitas vezes tidas como insignificantes podem acarretar erros e desvios inaceitáveis. Um método de preparo de amostra mais adequado, e que minimize riscos de erros, é fundamental para assegurar a reprodutibilidade e confiabilidade dos resultados de técnicas como cromatografia, por exemplo.¹⁰⁵

Atendendo a demanda por métodos de análise de traços, técnicas mais avançadas de preparação de amostras, como a extração em fase sólida (*Solid Phase Extraction – SPE*), foram desenvolvidas para melhorar a detectabilidade, viabilizando a detecção de traços de efluentes e principalmente de amostras para monitoramento ambiental.

A extração em fase sólida é uma das técnicas mais comumente empregadas tanto no âmbito acadêmico como industrial. A técnica baseia-se na pré-concentração, extração e recuperação dos analitos a partir de amostras complexas, usando um adsorvente apropriado. A pré-concentração viabiliza a quantificação de compostos em concentrações traço usando técnicas analíticas como cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), cromatografia em fase gasosa (CG), eletroforese capilar (EC), espectrometria de emissão atômica acoplada a plasma induzido (ICP-AES) dentre outras técnicas analíticas. Tipicamente, a extração em fase sólida usa um cartucho preenchido com um material adsorvente que extrai os analitos da solução após sua

passagem e então os mesmos são recuperados com o uso de um solvente adequado, em menor volume, pré-concentrando os analitos de interesse.¹⁰⁶



Figura 6: Foto de cartucho para pré-concentração pelo método de extração em fase sólida.

Embora a extração em fase sólida represente uma metodologia robusta com possibilidades de obter-se a detecção e ou quantificação de analitos em concentração traço, como ppb (µg.kg⁻¹)ou até mesmo em ppt (ng.kg⁻¹), viabilizando o maior uso de técnicas analíticas instrumentais, porém, a demanda por baixa vazão e elevado volume de amostra torna o procedimento lento, quando comparado a extração em fase líquida. Uma primeira aproximação no intuito de se resolver essa questão foi sugerida por Anastassiades e colaboradores em 2003¹⁰⁷ quando foi introduzido o conceito de extração em fase sólida dispersiva (*Dispersive Solid Phase Extraction, d-SPE*). Os autores reportaram um avanço na técnica tradicional de SPE a partir da dispersão do material adsorvente em toda a amostra e subsequente separação e extração dos analitos. Com isso haveria um ganho no tempo de análise e na capacidade de pré-concentração dos analitos, visto que a área exposta do adsorvente e o tempo de contato seriam substancialmente maiores. ¹⁰⁸

Dos fundamentos da SPE e d-SPE emerge então o conceito de extração em fase sólida magnética (*M-SPE*), a qual baseia-se no uso de adsorventes com propriedades magnéticas dispersos na amostra com a vantagens de serem rapidamente precipitados/separados com o auxílio de magnetos. Tal procedimento reduz o tempo requerido na etapa de pré-concentração, o qual usualmente consome em média ~60% de todo o tempo dispensado na análise.¹⁰⁹ Desde então, um número crescente de trabalhos versando sobre o uso de nanopartículas magnéticas para M-SPE vem surgindo na literatura.^{106,110–113} Um esquema mostrando um possível protocolo de aplicação de adsorventes magnéticos na preparação de amostras por M-SPE, para pré-concentração de analitos para análise futura por GC-MS é apresentado



na Figura 31.

Figura 31: Esquema mostrando um protocolo experimental para preparação de amostras por pré-concentração por M-SPE e análise por GC-MS.

As vantagens da técnica de M-SPE com relação aos outros métodos presentes no mercado são:

- Redução expressiva no tempo de preparo de amostras;
- Possibilidade de se efetuar o *design* do adsorvente para concentração seletiva de contaminantes;
- Minimização do uso de solvente;

• Possibilidade de automação.

Como desvantagens:

- Impossibilidade de se trabalhar em matrizes ácidas (pH abaixo de 3);
- Dificuldades no processo de extração por solvente caso o mesmo seja hidrofóbico.

Extração em Fase Sólida Magnética – Analitos orgânicos

Dentre os contaminantes comumente citados em meio aquoso, os PAHs uma classe de compostos frutos da combustão incompleta de carvão, gás, madeira, dentre outros, estão ganhando destaque como contaminantes emergentes. A Norma EPA 610⁸ contempla essa classe de materiais, onde os 16 mais representativos são mostrados na Figura 32.

Naftaleno	Acenaftileno	Acenafteno	Fluoreno
Fenantreno	Antraceno	Fluoranteno	Pireno
Benz[a]antraceno	Criseno	Benz[b]fluoranteno	Benz[k]fluoranteno
Benz[a]pireno	Dibenz[a,h]antraceno	Benzo[g,h,i]perileno	Indeno[1,2,3-cd]pireno

Figura 32: Estrutura dos 16 PAHs representativos que constam na Norma EPA 610.

Os PAHs são poluentes carcinogênicos e mutagênicos sendo intensamente estudados em uma variedade de ambientes como consequência da atividade industrial intensiva¹⁰. De fato, eles foram os primeiros carcinógenos a serem estudados considerando sua biotransformação⁹, de modo que sua ingestão deve ser evitada. Binghui Zheng *et.al.*¹¹ realizaram um estudo em regiões específicas da China e encontraram níveis médios de contaminação em vários locais, indicando que estratégias de gestão mais rigorosas e ações de remediação são necessárias para controlar a poluição por essa classe de compostos.

O procedimento padrão para análise de PAHs envolve o procedimento de extração em fase líquida, EPA-3545A, onde tipicamente 1 L de amostra é necessário para que seja efetuada a extração por diclorometano, que deve ser evaporado para aproximadamente 10 mL ou menos para realização da análise. Isso demanda muito tempo do operador, além de energia, e abre margem para erros inaceitáveis de procedimento.

O presente trabalho tem por objetivo demonstrar a potencialidade dos compósitos adsorventes magnéticos para a preparação de amostras por M-SPE, tendo-se em vista que ainda não há material comercialmente disponível nesse sentido. Dentre os contaminantes de águas possíveis, foram utilizados na determinação de traços de PAHs dispersos em solução aquosa, assim como para a determinação de metais pesados em concentrações na faixa de ppb por M-SPE, buscando-se um método mais versátil e eficiente que os adotados usualmente para pré-concentração de amostras.

Metodologia

Extração em fase sólida magnética - Compostos orgânicos

Isoterma de adsorção

A isoterma de adsorção dos nanocompósitos para os componentes da mistura de PAHs foi obtida pela dispersão de 10 mg dos adsorventes magnéticos em 10 mL de solução de PAHs, cuja concentração dos componentes foi variada na faixa de 50 a 1000 ppb. O sólido foi separado com o auxílio de um imã e o líquido sobrenadante analisado por HPLC em cromatógrafo Shimadzu Prominence LC-20A com injetor automático SIL-20A, detector UV-Vis SPD-M20A e detector por fluorescência RF-20A. As condições experimentais foram:

- Coluna Phenomenex Luna®C18 5μm 100 Å, 250 x 4.6 mm,
- Eluente A: Água
- Eluente B: Acetonitrila HPLC Merck
- Passo 1: 0 min (25%vol. A + 75%vol. B)
 Passo 2: 25 min (0%vol. A+ 100%vol. B)
- Fluxo: 2 mL.min⁻¹
- Temperatura da coluna: 25 °C

Com base no cromatograma da Figura 33, pode-se verificar que não ocorre a resolução perfeita de todos os 16 compostos presentes no padrão, porém todos podem ser identificados e quantificados. Conclui-se que o equipamento e as condições experimentais utilizadas (incluindo a coluna) podem ser utilizadas para analisar a adequação dos adsorventes magnéticos como materiais para preparação de amostras de PAHs pela técnica de M-SPE, inclusive dos componentes mais leves e mais pesados.



Figura 33: Cromatograma (HPLC) do padrão de PAHs 1000 ppb (HPLC/UV-Vis). A adequação do material foi monitorada realizando-se a análise do sobrenadante por HPLC e os resultados são mostrados na Figura 34. Pode-se facilmente perceber que, nas condições optimizadas, nenhum pico pode ser observado nos cromatogramas, mesmo utilizando amostras com 1000 ppb de PAHs. Logo, pode-se inferir que todos os 16 componentes presentes na amostra padrão foram adsorvidos/removidos do meio aquoso, restando em equilíbrio em solução uma concentração inferior ao limite de detecção pela técnica de cromatografia líquida de alta eficiência. Outra conclusão é de que o carvão ativo da Calgon tem afinidade muito grande pelos PAHs que provavelmente irão dificultar sua recuperação e análise, tornando-o inadequado como material para M-SPE.



Figura 34: Cromatogramas gasosos obtidos a partir do sobrenadante dos ensaios de adsorção com o compósito magnético de carvão #02Calgon10.

Todavia, a grande afinidade dos PAHs pelo carvão devido às fortes interações hidrofóbicas pode indicar um possível uso deste tipo de material para remediação ambiental, visto que não houve saturação do nanocompósito mesmo em condições de elevada concentração de PAHs (1000 ppb). Este é o limite máximo de concentração pois o ensaio em concentrações maiores não seria recomendado dado a baixa solubilidade dos analitos em meio aquoso, que migrariam prontamente para as paredes do Vial ou tenderiam a vaporizar e se dispersar na atmosfera. O ensaio em concentrações maiores demandaria a estabilização por surfactantes ou mistura de álcoois de cadeia longa. Tais procedimentos descaracterizariam o ensaio de adsorção, já que esses novos compostos competiriam com os sítios de adsorção do compósito magnético alterando a resposta esperada para os PAHs em água.

Considerando-se o resultado acima, ensaios análogos foram realizados com a zeólita (#04ZySigmaM10) que apresentou um comportamento distinto ao do carvão. Neste caso, pode-se perceber a presença de quantidades crescentes dos 16 PAHs

em equilíbrio na água em função do aumento da concentração nas amostras (Fig. 35), como pode-se perceber pelo perfil característico com boa relação sinal/ruído principalmente para amostras padrão acima de 500 ppb. Todavia, o perfil de distribuição de concentração é diferente da do padrão (Fig. 33), indicando uma maior afinidade do compósito baseado em zeólita pelos constituintes de maior tamanho da amostra de PAHs. Este resultado é consistente principalmente com o mecanismo de adsorção difusional, ou seja, o aprisionamento dos compostos orgânicos em seus poros, da ordem de Angstroms, por interações de van der Walls mais fracas que as interações π que ocorrem no caso do carvão ativo.



Figura 35: Cromatogramas obtidos a partir do sobrenadante dos ensaios de adsorção usando o compósito zeólito magnético #04ZySigmaM10.

Os componentes de menor peso molecular possuem uma maior facilidade para sair da estrutura da zeólita, o que reduz sua afinidade e limita a adsorção. Logo, podese verificar que a partir de 250 ppb já há compostos mais leves remanescentes no sobrenadante, enquanto os mais pesados aparecem com mais clareza a partir do sobrenadante da amostra de concentração inicial de 750 ppb.



Figura 36: Isotermas de adsorção para o nanocompósito #04ZySigmaM10, onde (a) Acenaftileno, (b)Benzo(a)Antraceno, (c) Benzo(a)pireno, (d) Benzo(g,h,i)perileno, (e) Dibenzo(a,h)Antraceno, (f) Fluoreno, (g) Indeno(1,2,3-cd)pireno e (h) Fenantreno.

As isotermas de adsorção dos 16 componentes da amostra padrão de PAHs são mostradas na Figura 36, onde mostram-se as quantidades adsorvidas no compósito magnético em função das respectivas concentrações em equilíbrio em solução. Em praticamente todos os casos, verifica-se uma tendência a saturação em torno de 150 ppb, exceto no caso do acenaftileno e do Fluoreno que apresentaram um comportamento linear, possivelmente em consequência da formação de múltiplas camadas moleculares. O resultado de saturação em 200 ppb com 10 mL de volume de amostra e 10 mg de adsorvente restringiu o uso do material #04ZySigmaM10 em 0,15 μg de PAH por mg de adsorvente.

Como a isoterma de adsorção do nanocompósito #04ZySigmaM10 ainda não apresentou os resultados desejados para a concentração de todos os analitos propostos, uma modificação foi efetuada na estrutura do material. Ou seja, foi realizada uma etapa de organofuncionalização do material, como pode-se verificar no espectro infravermelho da Figura 37, onde pode-se verificar a presença de grupos orgânicos na estrutura da zeólita. A propriedade intelectual deste material foi protegida por patente no documento BR1020170280586.



Figura 37: Espectro infravermelho por reflectância difusa obtida em espectrômetro Bruker Alpha com destaque para a região de estiramento CH₂-CH₃ indicada com uma circunferência. (-) #04ZySigmaM10 (-) #04ZySigmaM10_{org}.

Como consequência do processo de organofuncionalização, o nanocompósito

magnético baseado em zeólita, Zmag, apresentou um comportamento distinto frente

a adsorção dos PAHs. Como esperado, a inserção de cadeias orgânicas no material introduziu novos sítios de interação, ou seja, foram incorporados sítios de interação hidrofóbica que aumentaram a afinidade daqueles contaminantes. Assim, o material deixou de ter apenas o mecanismo de adsorção por aprisionamento de espécies nos poros da zeólita, aumentando a capacidade de adsorção das mesmas por interações hidrofóbicas. A Figura 38 mostra a diferença nos cromatogramas obtidos.



Figura 38: Cromatogramas da solução sobrenadante dos testes de adsorção de PAHs realizados com #04ZySigmaM10_{org}.

Como pode ser observado na Figura 38, a organofuncionalização do nanocompósito #04ZySigmaM10 permitiu a adsorção completa dos componentes mais pesados da mistura, abrindo-se a possibilidade de aplicação deste material para a quantificação dos componentes mais pesados dos PAHs.

Extração em fase sólida magnética - Compostos orgânicos

Os compósitos adsorventes magnéticos Cmag e Zmag foram avaliados como materiais para pré-concentração de hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs) pela técnica de M-SPE, Figura 32. A única exceção foi o Benz[k]fluoranteno que não constava no padrão adquirido (Aldrich PAHs standard QTM 2000 ppm em diclorometano). Os ensaios de M-SPE foram realizados utilizando-se amostras contendo uma concentração de PAHs de 5,0 μg.L⁻¹. 20 mL da solução de PAHs (equivalente a 0,1 μg de cada componente) e, em seguida, 1, 10 ou 50 mg de material adsorvente foram transferidos para um frasco, e mantidos sob agitação por 10, 30 ou 60 minutos, a temperatura ambiente. O sólido foi decantado com auxílio de um imã, o sobrenadante descartado, transferindo-se posteriormente com auxílio de um volume mínimo do sobrenadante o sólido para uma coluna e os analitos eluídos com uma mistura metanol:acetonitrila 1:1 v/v.

A fração orgânica foi então submetida a análise por cromatografia em fase gasosa com detecção por espectrometria de massas (GC-MS) em cromatógrafo Shimadzu, modelo QP-2010, nas seguintes condições experimentais:

- Coluna: DB-5ms 30m x 0,25 mm x 0,25 μm
- Gás de arraste: Hélio 99,999%
- Tipo de injeção: Splitless
- Volume de injeção: 1 μL
- Temperatura do injetor: 300 °C
- Fluxo do gás de arraste: 2 mL/min.
- Temperatura do forno: 70 °C (1 minuto) / 180 °C a 60 °C/minuto 325 °C a 20 °C/minuto (5 minutos isoterma)
- Temperatura da Fonte: 200 °C
- Sistema de monitoramento: SIM
- m/z monitoradas: 128; 152; 153; 166; 178; 202; 228; 252; 251; 276; 278

Os dados foram processados e tratados de modo a obter as taxas de recuperação dos analitos em função do tempo de agitação e massa de adsorvente, que estão apresentados na forma de gráficos de barras nas Figuras 39 a 46.



Figura 39: Recuperação dos PAHs concentrados por M-SPE a partir de 20 mL de amostra em 1,0 mg de #02Calgon10.



Figura 40: Recuperação dos PAHs concentrados por M-SPE a partir de 20 mL de amostra em 10,0 mg de #02Calgon10.



Figura 41: Recuperação dos PAHs concentrados por M-SPE a partir de 20 mL de amostra em 50,0 mg de #02Calgon10.



Figura 42: Recuperação dos PAHs concentrados por M-SPE a partir de 20 mL de amostra em 1,0 mg de #04ZySigmaM10.



Figura 43: Recuperação dos PAHs concentrados por M-SPE a partir de 20 mL de amostra em 10,0 mg de #04ZySigmaM10.



Figura 44: Recuperação dos PAHs concentrados por M-SPE a partir de 20 mL de amostra em 50,0 mg de #04ZySigmaM10.



Figura 45: Recuperação dos PAHs concentrados por M-SPE a partir de 20 mL de amostra em 1,0 mg de #04ZySigmaM10org.



Figura 46: Recuperação dos PAHs concentrados por M-SPE a partir de 20 mL de amostra em 10,0 mg de #04ZySigmaM10org.

Analisando-se os resultados mostrados nas figuras percebe-se que embora tenha ocorrido a adsorção total doa PAHs no Cmag, sua dessorção não foi quantitativa, levando a uma baixa eficiência (percentagem) de recuperação. Este fato pode ser explicado pela baixa afinidade dos analitos pelo eluente quando em comparação com o material de carbono, levando a sua retenção neste material. Considerando-se a natureza hidrofóbica dos PAHs, sua dessorção é favorecida por solventes mais apolares, tais como uma mistura equimolar de diclorometano:tolueno. Porém, a presença de umidade no material adsorvente impede ou dificulta a devida penetração e permeação do eluente nos poros do material dificultando a dessorção completa dos analitos. No caso dos nanocompósitos baseados em zeólita, percebeuse o fato agravante do mesmo apresentar uma maior afinidade por água, impedindo o uso de solventes apolares no processo de dessorção/recuperação. Por outro lado, o processo de secagem do sólido também poderia acarretar a perda dos analitos por evaporação, principalmente no caso dos componentes mais leves e mais voláteis.

No caso do nanocompósito magnético organofuncionalizado baseado em zeólita, pode-se verificar a adsorção completa dos analitos de maior peso molecular como indicado pelos cromatogramas das soluções sobrenadantes. Entretanto, mesmo neste caso não foi verificada uma boa taxa de dessorção, logo, a mistura acetonitrila:metanol não é adequada para efetuar a eluição/recuperação dos analitos.

Os melhores resultados de recuperação dos PAHs foram verificados usando 1,0 mg do compósito de zeólita #04ZySigmaM10. Essa quantidade reduzida de material levou a uma melhor taxa de recuperação provavelmente devido a menor interação dos analitos com a matriz, permitindo recuperações de cerca de 40% em alguns casos. Por outro lado, esse material não apresentou uma boa eficiência na adsorção (Figura 35), o que pode ter levado a adsorção de uma menor quantidade dos analitos.

Dos dados apresentados nas figuras relativos aos ensaios de M-SPE, podemos concluir que um maior tempo de exposição não levou a ganhos significativos na taxa de recuperação dos analitos. Por outro lado, aumentar a massa de adsorvente pode prejudicar o processo de recuperação, tendo-se em vista que o volume diminuto de solvente utilizado se torna incompatível com o volume de material sólido, dificultando o processo de recuperação.

Uma proposta a ser explorada futuramente é a dessorção térmica dos analitos em equipamento do tipo *Headspace*, pois a injeção direta leva a uma maior sensibilidade quando comparada com a injeção líquida, além de permitir a análise de analitos mais leves, que tendem a apresentar tempos de retenção similares ao do solvente de extração. Outra vantagem em adaptar a metodologia de M-SPE para a técnica de *Headspace* é a redução no tempo de preparo de amostra, já que haverá o corte de uma etapa de lavagem e uma etapa de extração, simplificando significativamente o procedimento. A técnica de *Headspace* se baseia na vaporização dos compostos a serem analisados por aquecimento da amostra, no caso os nanocompósitos adsorventes, em "*vials*" apropriados, seguido da injeção direta da fase gasosa em equilíbrio no equipamento de GC-MS para análise. Assim, espera-se resolver os problemas inerentes a dificuldade de recuperação dos analitos, inclusive devido a umidade retida no material adsorvente.

Extração em fase sólida magnética – Inorgânicos (Isotermas de Adsorção)

Tanto o carvão ativado quanto a zeólita Y apresentam propriedades de adsorção de cátions metálicos, o primeiro por coordenação e troca-iônica, e o segundo essencialmente por mecanismo de troca-iônica. Assim, ambos os tipos de compósitos adsorventes magnéticos foram também testados visando a concentração/remoção de espécies catiônicas em solução, particularmente visando a descontaminação de águas e análise de contaminantes presentes em água.

Medidas de remoção de metais pesados por carvão ativado magnético foram efetuadas utilizando-se um percentual mássico de 1,0 e 0,5 %_{m/m} de Cmag:amostra em 4 mL de soluções individuais de cátions Cr(III), Hg(II) e Pb(II), em pH 4. O sólido foi disperso com o auxílio de vórtex, separado da solução com o auxílio de um magneto, e o sobrenadante analisado por ICP-OES (iCAP 6000 Series – Thermo Fischer Scientific), sendo os resultados mostrados na Figura 47. As isotermas de

adsorção de metais pesados em Cmag apresentou diferentes perfis de acordo com o cátion metálico. A curva do Cr (VI) apresentou uma rápida saturação dos sítios de adsorção em C_{sat}= 11 mg/g indicando uma grande afinidade pelo adsorvente. Todavia, este comportamento não é esperado tendo-se em vista a carga negativa das espécies de cromo hexavalente HCrO₄⁻ e CrO₄²⁻ preponderante no meio. Assim, provavelmente a espécie HCrO₄⁻, um agente oxidante relativamente forte, reagiu com sítios redutores específicos do carvão ativado reduzindo-se a Cr (III), que por sua vez pode interagir fortemente com a matriz por interações íon-dipolo.

No caso do Hg (II), pode-se verificar que a presença de grupos coordenantes "moles" (conceito ácido-base de Pearson) no carvão ativado, favorece sua adsorção, gerando uma concentração de saturação mais elevada. Para o chumbo, temos que o pH 4 favorece a presença do íon Pb²⁺ em solução, outro íon tipicamente mole, porém em grau inferior ao Hg (II), sendo assim, adsorvido mais fracamente.



(c)

Ce (ppm)

Figura 47: Isotermas de adsorção dos metais pesados (a) Cr (III), (b) Hg (II) e (c) Pb (II) em Cmag.

Os dados do ensaio de adsorção em condição isotérmica foram tratados utilizando-se o modelo de Langmuir, descrito pela equação 2^{78,79}.

$$q = \frac{KbC_{eq}}{1 + KC_{eq}}$$

onde: q é a quantidade de material em gramas adsorvido no adsorvente, K é a constante de equilíbrio de interação entre adsorbato e adsorvente, b é a máxima capacidade de adsorção e C_{eq} é a concentração de equilíbrio em solução.

O modelo de Langmuir foi o escolhido devido ao fato de o mesmo ter como base a formação de uma monocamada de adsorbato no adsorvente pois suas interações são de repulsão eletrostática (cátions metálicos). Esta impede a formação de múltiplas camadas tornando o modelo de monocamada o mais apropriado. Os resultados do tratamento de dados pelo modelo de Langmuir são apresentados na tabela 7.

Tabela 7: Parâmetros termodinâmicos da interação dos cátions metálicos Cr (III), Hg (II) e Pb (II) com Cmag.

	Cr(III)	Hg(II)	Pb(II)
q (mg/g)	11,00	33,43	8,61
K	0,13	0,064	0,062

O valor muito maior de K para o par Cmag/Cr (III) explica sua abrupta saturação, e perfil de adsorção distinta em relação ao Hg (II) e Pb (II). Este comportamento também pode ser devido ao fato do HCrO₄- estar interagindo com sítios protonados do carvão ativado. Todavia, a possibilidade de redução das espécies de cromo hexavalente a cátions Cr (III) com elevada afinidade pelos sítios negativamente carregados coordenantes como grupos carboxilatos, fenolatos e catecolatos, é mais provável. Logo, o maior número de sítios de interação possíveis pode ser o responsável pelo maior valor na constante de interação entre adsorbato e adsorvente. O maior caráter mole do mercúrio em relação ao chumbo também explica a diferença nas capacidades máximas de adsorção, onde, o primeiro tende a se

adsorver mais no Cmag. Em suma, é importante frisar que todos os três cátions analisados são eficientemente adsorvidos e o material possui características adequadas para ser utilizado em análise de traços em meio aquoso por préconcentração pela técnica de M-SPE.

Extração em fase sólida magnética – Quantificação por "Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry" (EDX)

A análise quantitativa de metais pode ser realizada por várias técnicas, mas a técnica de EDX é uma das mais versáteis e populares, estando disponível em vários laboratórios, além de oferecer a vantagem da facilidade no preparo de amostras. Assim, medidas de adsorção de elementos potencialmente tóxicos pré-concentrados em Cmag foram efetuadas utilizando-se uma massa de 20 mg do adsorvente magnético em 4 mL de solução 1 a 100 ppm de cátions Cr(III), Hg(II) e Pb(II), em pH 4. O sólido foi disperso com o auxílio de vórtex, separado da solução com o auxílio de um magneto, lavado, transferido para porta-amostras adequados e analisado num equipamento EDX Shimadzu Série 720.

A pré-concentração de íons metálicos no Cmag pela técnica de extração em fase sólida magnética possibilita indubitavelmente a análise de contaminantes em concentração traço presentes na água. De fato, foi demonstrado a possibilidade de se determinar quantidades diminutas desses materiais, na faixa de ppb, pela técnica de EDX, como mostrado na Figura 48.



Figura 48: Espectros de cromo (esquerda) e de chumbo (direita) obtidos por M-SPE/EDX a partir de 4,00 mL de amostra e 20 mg de Cmag.

Conforme pode ser observado, foi possível a quantificação a partir de 4,00 mL de soluções 5 e 11 ppm de íon Pb(II) e Cr(III), respectivamente. Esses valores refletem a possibilidade de se efetuar análise de cátions em concentrações de traços, visto que a técnica de M-SPE é dispersiva, ou seja, o adsorvente é disperso nas quantidades desejadas de solução contendo o analito. Assim, por exemplo, pode-se efetuar a pré-concentração a partir de 40 mL de amostra de água de forma rápida por decantação magneticamente induzida, preservando-se a relação sinal/ruído enquanto a concentração dos cátions em solução são diminuídos em 10 vezes. Para confirmação, foram efetuados ensaios onde foram pré-concentrados em 10 mg de Cmag, os cátions mercúrio presentes em 100 mL de soluções 50 e 500 ppb de Hg(II), e os resultados são apresentados na Figura 49.



Figura 49: Espectros EDX de cátions Hg(II) pré-concentrados a partir de 100 mL de amostra em 10 mg de Cmag, e analisados pela técnica de M-SPE/EDX.

Pode-se verificar na Figura 49 a presença do pico de fluorescência do Hg com boa relação sinal/ruído mesmo para concentração inicial em solução de apenas 46 ppb, muito abaixo do limite de detecção direta por via líquida utilizando-se o mesmo equipamento (30 ppm).

Num estudo com amostra "real", adicionou-se volume suficiente de solução 50 ppm dos íons cobre(II), cromo(VI), e chumbo(II) numa solução problema de 500 ppb de Hg(II), e a diluição foi feita usando água potável comercial. O estudo de préconcentração por M-SPE consistiu na dispersão de 10 mg de nanocompósito adsorvente a 10 mL da solução problema, com subsequente agitação em vórtex por 30 minutos. O sólido foi transferido por decantação magnética para o porta-amostras padrão e analisado num espectrômetro EDX Modelo EDX-720 da Shimadzu, equipado com tubo de Rh, voltagem de operação de 15-50 kV, corrente variável de 11000 μA, e detector semicondutor de Si(Li) refrigerado com nitrogênio líquido. Pode-se notar pelos resultados mostrados na Figura 50 que, mesmo nessas condições desfavoráveis, é possível a quantificação de Cr(III) e Cu(II) usando Cmag. De fato, resultados promissores foram obtidos indicando a possibilidade de determinação simultânea de contaminantes tóxicos em concentrações de sub-ppm, mesmo em misturas relativamente complexas de cátions metálicos.



Figura 50: Espectros EDX de amostra preparada por M-SPE usando 10 mg de #02Calgon10 a partir de 10 mL de solução aquosa de (a) Cr(III) e (b) Cu(II) 50 ppm, na presença de 500 ppm de Hg(II).

Considerando-se o pequeno volume de amostra utilizado, foram obtidos resultados promissores referente a análise de Cr(VI) e Cu(II), onde, foi possível verificar picos com boa concordância em intensidade no ensaio realizado em triplicata. O exemplo utilizado foi em condições experimentais não muito favoráveis a proposta de aplicação da técnica M-SPE com o material desenvolvido, tendo-se em vista que em 10 mL não haveria quantidade suficiente de analito para se observar o pico de fluorescência daqueles elementos com boa relação sinal/ruído. Esta afirmação é reforçada principalmente pelo fato da adsorção também ter sido realizada em condição de pH não optimizado. Logo, o sinal obtido pode ser referente a quantidades inferiores a efetivamente atribuída, apenas demonstrando o potencial analítico deste método de preparo de amostra por pré-concentração.

No caso da zeólita magnética (#04ZySigmaM10), também foi possível confirmar a capacidade de adsorção e eficiência do método M-SPE para analisar traços de cátions de elementos metálicos. Em suma, os resultados demonstraram que o Zmag é um material promissor para pré-concentração por M-SPE, como mostrado na Figura 51, tendo-se em vista a alta reprodutibilidade e sensibilidade, aliada a simplicidade de aplicação e tempo significativamente menor para preparação de amostras.

Um fato importante a ser salientado no presente ensaio é que a adsorção de Cr(VI) não deveria ter sido observada em materiais baseados em zeólita, visto que as espécies de cromo hexavalente são íons de carga negativa e a zeólita é naturalmente um trocador de cátions. Para que ocorresse tal adsorção temos que voltar ao primeiro estudo de casos, onde o Cr(VI) foi convertido a Cr(III) por reações de óxido-redução com sítios redutores do carvão ativado e também da magnetita. O presente ensaio possibilita confirmar a participação da Nmag na redução de espécies de Cr(VI), principalmente HCrO₄⁻, pois não há, a priori, grupos redutores na zeólita. Com isso, podemos atribuir a redução do Cr(VI) a Cr(III) exclusivamente a oxidação das nanopartículas de magnetita a maghemita.





Figura 51: Espectros EDX de (a) Cr, (b) Cu e (c) Pb obtido de Cmag após préconcentração M-SPE a partir de 10 mL de solução 500 ppb dos respectivos cátions metálicos usando 10 mg de #02Calgon10.

Outro ponto importante observado foi a determinação do contaminante Pb(II) em concentrações de 500 ppb por EDX utilizando-se 10 mg do nanocompósito #04ZySigmaM10 para pré-concentração da amostra por M-SPE, devido a maior afinidade do Zmag por cátions chumbo(II) (Estudo de caso 2).

Conclusão Parcial

Embora os resultados iniciais obtidos referente a análise de PAHs não tenham demonstrado viabilidade para implementação de método analítico por M-SPE associado a métodos cromatográficos, o uso dos compósitos magnéticos Cmag e Zmag para outros tipos de analitos não pode ser descartado, tendo-se em vista que podem apresentar propriedades de concentração/recuperação adequados viabilizando a pré-concentração e análise dos mesmos em concentrações traço. Em contraste, os nanocompósitos adsorventes magnéticos foram excelentes para pré-concentração de analitos inorgânicos e análise pela técnica de EDX. De fato,

este apresentou vantagens significativas em termos de facilidade de preparação de amostras, menor tempo de análise e menor interferência de outras espécies, além da possibilidade de análise simultânea de vários elementos metálicos. Tais características foram exploradas para demonstrar a possibilidade de análise de concentrações traço de analitos, principalmente de mercúrio(II) onde o uso da técnica de M-SPE/EDX dispensou o uso do método tradicional de arraste a vapor, aumentando inclusive a segurança do operador.

Conclusão

Nesta tese, foi realizado o desenvolvimento de nanocompósitos magnéticos pela deposição de nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro sobre matrizes adsorventes tais como carvão ativado e zeólitas, gerando os nanocompósitos magnéticos adsorventes Cmag e Zmag. Estes apresentaram propriedades de dispersão em meio aquoso, e de concentração/recuperação potencialmente adequados para aplicação na pré-concentração de metais pesados e de contaminantes orgânicos pela técnica de Extração em Fase sólida magnética (M-SPE), para quantificação por técnicas tais como EDX e técnicas cromatográficas, além do tratamento de águas e efluentes industriais por métodos dispersivos associado a recuperação/concentração magnética.

Os materiais foram devidamente caracterizados demonstrando elevada área superficial mesmo quando decorados com nanopartículas de óxido de ferro, preservando sua principal característica e adquirindo novas propriedades, ampliando sua aplicabilidade em sistemas de tratamento de efluentes, possibilitando assim seu uso em métodos dispersivos reconhecidamente mais eficientes.

Com relação a adsorção de contaminantes, o estudo de remoção de Cr(VI) por Cmag assistido, ou não, por sais de Fe(II) se mostrou uma importante ferramenta para tratamento de efluentes nas mais diversas condições de pH, sendo um material versátil que pode viabilizar um sistema de tratamento de águas com custo reduzido. A possibilidade de se utilizar o material recuperado em indústria metalúrgica indica um meio interessante de diminuir o impacto tornando o processo de tratamento ambientalmente mais amigável. Assim, há a possibilidade de se reduzir significativamente a quantidade de sólidos contaminados, um dos grandes problemas do sistema de lodos ativados, que geram uma enorme quantidade de material remanescente que ao ser aterrado provoca contaminação de solos e de águas subterrâneas.

O Zmag também demonstrou potencial de aplicação para recuperação de cátions amônio e de elementos metálicos, incluindo terras raras de grande importância tecnológica, já que são insumos para as mais diversas indústrias. O seu uso em remediação ambiental também se demonstrou relevante, devido à elevada capacidade de remoção de metais pesados e fácil regeneração com solução de NaCI.

Os materiais compósitos produzidos também demonstraram um grande potencial de aplicação para fins analítico, principalmente o monitoramento ambiental, tendo-se em vista a possibilidade de pré-concentração e análise de quantidades traço dos mais diversos tipos de analitos (orgânicos e inorgânicos) por técnicas mais simples como EDX, onde, o método M-SPE reduziu drasticamente o tempo de preparação de amostras além de viabilizar a análise simultânea dos diversos elementos presentes nas amostras diretamente nos adsorventes magnéticos Cmag e Zmag. Embora os resultados iniciais de recuperação de analitos orgânicos préconcentrados por M-SPE para posterior análise por técnicas cromatográficas como GC-MS não tenham sido os esperados, estudos com outros tipos de contaminantes podem resultar em um método robusto e de baixo consumo de solventes. Entretanto, tendo-se em vista as perspectivas favoráveis, os esforços estão sendo concentrados na utilização da estratégia de dessorção térmica dos componentes orgânicos voláteis diretamente do Cmag e Zmag num cromatógrafo com acessório do tipo Headspace para análise de PAHs e outros contaminantes voláteis, de modo a explorar a alta afinidade e capacidade de adsorção desses materiais.

Finalmente, os materiais compósitos magnéticos desenvolvidos, além da possibilidade de regeneração e reciclagem, apresentam custos de produção competitivos tornando-os mais atraentes para incorporação em produtos para o mercado. De fato, as novas tecnologias obrigatoriamente devem apresentar funcionalidade e vantagens competitivas em relação as antigas, incluindo o custo de produção que pode limitar e/ou impedir a adoção de novas tecnologias, por exemplo na área de remediação ambiental e descontaminação que implicam no processamento de grandes volumes e, portanto, demandam grandes quantidades de produtos e materiais. O Cmag e Zmag são materiais que podem viabilizar o desenvolvimento tanto de processos de remediação/descontaminação de água quanto de controle de qualidade de águas por extração em fase sólida magnética, podendo ser considerados materiais de elevado valor tecnológico.

Bibliografia

- 1. Tucci, C. E. Urban Waters. *Estud. Avançados* 22, 97–112 (2008).
- 2. Stumpf, M. *et al.* Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Sci. Total Environ.* **225**, 135–141 (1999).
- 3. Tundisi, J. G. Recursos hídricos no futuro: problemas e soluções. *Estud. Avançados* **22**, 7–16 (2008).
- 4. Cunha, D. G. F. *et al.* Contiguous urban rivers should not be necessarily submitted to the same management plan: The case of tietê and pinheiros rivers (São Paulo-Brazil). *An. Acad. Bras. Cienc.* **83**, 1465–1479 (2011).
- 5. Yang, K., Zhang, X., Chao, C., Zhang, B. & Liu, J. In-situ preparation of NaA zeolite/chitosan porous hybrid beads for removal of ammonium from aqueous solution. *Carbohydr. Polym.* **107**, 103–109 (2014).
- 6. Do Nascimento, N. R., Nicola, S. M. C., Rezende, M. O. O., Oliveira, T. a. & Öberg, G. Pollution by hexachlorobenzene and pentachlorophenol in the coastal plain of São Paulo state, Brazil. *Geoderma* **121**, 221–232 (2004).
- Griza, F. T., Ortiz, K. S., Geremias, D. & Thiesen, F. V. Avaliação da contaminação por organofosforados em águas superficiais no município de rondinha - Rio Grande do Sul. *Quim. Nova* **31**, 1631–1635 (2008).
- USEPA. Method 610 Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Appendix A to part 136 Methods for Organic Chemical Analysis of Municipal and Industrial Wastewater. 1 (1984). doi:10.1159/000330408
- Andreas, L., Andreas, L. & William, M. B. The Carcinogenic Effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. The Carcinogenic Effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Imperial College Press, 2005). doi:10.1142/9781860949333_0002
- 10. Qin, N. *et al.* Ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the water from a large Chinese lake based on multiple indicators. *Ecol. Indic.* **24**, 599–608 (2013).
- Zheng, B. *et al.* Distribution, sources, and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface water in industrial affected areas of the Three Gorges Reservoir, China. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 23485– 23495 (2016).
- Fernández, P. M., Cabral, M. E., Delgado, O. D., Fariña, J. I. & Figueroa, L. I. C. Textile-dye polluted waters as a source for selecting chromate-reducing yeasts through Cr(VI)-enriched microcosms. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 79, 28–35 (2013).
- 13. Barceloux, D. G. Chromium. J. Toxicol. Clin. Toxicol. 37, 173–194 (1999).
- 14. Van Der Kraan, M., Trambitas, D. O., Ion, I. G. & Woerlee, G. F. Process of marking a textile substrate. *PCT Int. Appl.* 26pp. (2014).
- 15. Needhidasan, S., S, M. S. & Ramalingam, C. Benzidine and its Toxicological Profile A Water Pollutant from the Textile Dye Release. **20**, 15–17 (2013).
- Lambolez, L., Vasseur, P., Ferard, J. F. & Gisbert, T. The Environmental Risks of Industrial Waste Disposal: An Experimental Approach Including Acute and Chronic Toxicity Studies. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 28, 317–328 (1994).
- Silva, G., Matos, C. & Santos, J. Microbiología Sistema De Lodos Activados Y Su Relación Con El Tratamiento De Efluentes Industriales: La Experiencia De La Cetrel. *Eng. Sanit. Ambient. [online]* 14, 183–191 (2009).
- Rocha, K. M., Salamoni, S. P., Santos, R. H. & Goldbach, A. Monitoramento e Avaliação de Parâmetros Físico-Químicos e Microbiológicos de Uma Estação de Tratamento de Efluentes com Sistema de Lodos Ativados em Uma Agroindustria no Meio Oeste de Santa Catarina. *Rev. Eng. Civ. IMED* 3, 25–36 (2016).
- Bento, A. P., Sezerino, P. H., Philippi, L. S., Reginatto, V. & Lapolli, F. R. Caracterização da microfauna em estação de tratamento de esgotos do tipo lodos ativados: um instrumento de avaliação e controle do processo. *Eng. Sanit. e Ambient.* **10**, 329–338 (2005).
- 20. Weddle, C. L. & Jenkins, D. The viability and activity of activated sludge. *Water Res.* **5**, 621–640 (1971).
- Lettinga, G., F.M., van V., S.W., H., W.J., de Z. & A., K. Use of the upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment. *Biotechnol. Bioeng.* 22, 699–734 (1980).
- 22. Kant, R. Textile dyeing industry an environmental hazard. 4, 22–26 (2012).
- 23. Jong, D. de. Focus on . . . IRC International Water and Sanitation Centre. *Inf. Dev.* **10**, 144–147 (1994).
- 24. Drogui, P., Blais, J.-F. & Mercier, G. Hybrid process for heavy metal removal from wastewater sludge. *Water Environ. Res.* **77**, 372–380 (2005).
- 25. Oliveira, L. Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Carbon N. Y.* **40**, 2177–2183 (2002).
- Mailler, R. *et al.* Study of a large scale powdered activated carbon pilot: Removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plant effluents. *Water Res.* (2014). doi:10.1016/j.watres.2014.10.047
- Seyhi, B., Drogui, P., Gortares-Moroyoqui, P., Estrada-Alvarado, M. I. & Alvarez, L. H. Adsorption of an organochlorine pesticide using activated carbon produced from an agro-waste material. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* (2013). doi:10.1002/jctb.4256
- 28. CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresour. Technol.* **97**, 1061–1085 (2006).

- 29. Alves, D. et al. Artigo. 25, 1081–1085 (2002).
- 30. Wang, S. & Peng, Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chem. Eng. J.* **156**, 11–24 (2010).
- Jorgensen, T. C. & Weatherley, L. R. Ammonia removal from wastewater by ion exchange in the presence of organic contaminants. *Water Res.* 37, 1723– 1728 (2003).
- Boddenberg, B., Rakhmatkariev, G. U., Hufnagel, S. & Salimov, Z. A calorimetric and statistical mechanics study of water adsorption in zeolite NaY. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, 4172–4180 (2002).
- 33. Fernandes, M. F. M. & Filgueiras, C. A. L. Um panorama da nanotecnologia no Brasil (e seus macro-desafios). *Quim. Nova* **31**, 2205–2213 (2008).
- 34. Corma, A. & Garcia, H. Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 2096 (2008).
- 35. Sharma, V. K., Yngard, R. A. & Lin, Y. Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities. *Adv. Colloid Interface Sci.* **145**, 83–96 (2009).
- Kymakis, E., Stratakis, E., Stylianakis, M. M., Koudoumas, E. & Fotakis, C. Spin coated graphene films as the transparent electrode in organic photovoltaic devices. *Thin Solid Films* **520**, 1238–1241 (2011).
- 37. Kumar, B. & Kim, S. W. Energy harvesting based on semiconducting piezoelectric ZnO nanostructures. *Nano Energy* **1**, 342–355 (2012).
- 38. Wang, G. *et al.* Synthesis of highly dispersed zinc oxide nanoparticles on carboxylic graphene for development a sensitive acetylcholinesterase biosensor. *Sensors Actuators, B Chem.* **190**, 730–736 (2014).
- 39. Toma, H. E. Interfaces e organização da pesquisa no Brasil: Da química à nanotecnologia. *Quim. Nova* **28**, 48–51 (2005).
- 40. Chen, T. T., Chang, I. C., Yang, M. H., Chiu, H. T. & Lee, C. Y. The exceptional photo-catalytic activity of ZnO/RGO composite via metal and oxygen vacancies. *Appl. Catal. B Environ.* **142–143**, 442–449 (2013).
- 41. Fasnacht, M. P. & Blough, N. V. Aqueous photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 4364–4369 (2002).
- 42. Othman, S. H., Abdul Rashid, S., Mohd Ghazi, T. I. & Abdullah, N. Dispersion and stabilization of photocatalytic TiO2 nanoparticles in aqueous suspension for coatings applications. *J. Nanomater.* **2012**, (2012).
- 43. Yuan, F. *et al.* Photodegradation and toxicity changes of antibiotics in UV and UV/H2O2 process. *J. Hazard. Mater.* **185**, 1256–1263 (2011).
- 44. Zargar, B., Parham, H. & Rezazade, M. Fast Removal and Recovery of Methylene Blue by Activated Carbon Modified with Magnetic Iron Oxide Nanoparticles. *J. Chinese Chem. Soc.* 694–699 (2011).

- 45. Safarik, I. Removal of Organic Polycyclic Compounds from Water Solutions with a Magnetic Chitosan Based Sorbent Bearing Copper Phthalocyanine Dye. *Water Res.* **29**, 101–105 (1995).
- 46. Mathew, D. S. & Juang, R. S. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chem. Eng. J.* **129**, 51–65 (2007).
- Sivashankar, R., Sathya, A. B., Vasantharaj, K. & Sivasubramanian, V. Magnetic composite an environmental super adsorbent for dye sequestration – A review. *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* (2014). doi:10.1016/j.enmm.2014.06.001
- Rafique, M. Study of the Magnetoelectric Properties of Multiferroic Thin Films and Study of the Magnetoelectric Properties of Multiferroic Thin Films and Composites for Device Applications By CIIT / FA09-PPH-010 / ISB PhD Thesis In Physics COMSATS Institute of Inform. (2018).
- 49. Melo, F. M. De, Grasseschi, D. & Branda, B. B. N. S. Superparamagnetic Maghemite-Based CdTe Quantum Dots as E ffi cient Hybrid Nanoprobes for Water-Bath Magnetic Particle Inspection. (2018). doi:10.1021/acsanm.8b00502
- Malheiros, S. M. F. *et al.* Application of hyperthermia induced by superparamagnetic iron oxide nanoparticles in glioma treatment. 591–603 (2011). doi:10.2147/IJN.S14737
- 51. Wang, W., Schnoor, J. L. & Doi. Volatile Organic Compounds in the *Environment*. (1996).
- WEI, M. & JEN, J. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples by microwave assisted headspace solid-phase microextraction and gas chromatography/flame ionization detection. *Talanta* 72, 1269–1274 (2007).
- 53. Rissato, S. R., Libânio, M., Giafferis, G. P. & Gerenutti, M. Determinação de pesticidas organoclorados em água de manancial, água potável e solo na região de Bauru (SP). *Quim. Nova* **27**, 739–743 (2004).
- 54. Miyata, Y. & Ando, H. Analysis of Organophosphorus Pesticides by Using 31P-NMR. *Eisei kagaku* **40**, 49–54 (1994).
- Salisaeng, P., Arnnok, P., Patdhanagul, N. & Burakham, R. Vortex-Assisted Dispersive Micro-Solid Phase Extraction Using CTAB-Modified Zeolite NaY Sorbent Coupled with HPLC for the Determination of Carbamate Insecticides. *J. Agric. Food Chem.* 64, 2145–2152 (2016).
- 56. Marques, M. N., Correia, F. O., Maria, D. & Marques, N. Determina ç ão do glifosato em amostras de á gua por cromatografia de í ons com detec ç ão condutim é trica.
- 57. Lu, F. & Astruc, D. Nanomaterials for removal of toxic elements from water. *Coord. Chem. Rev.* **356**, 147–164 (2018).

- 58. Association, G. C. Preservation of water samples. *Water Res.* **15**, 233–241 (1981).
- 59. Park, J. *et al.* Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. *Nat. Mater.* **3**, 891–895 (2004).
- 60. Treacy, M. M. J. & Higgins, J. B. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. *Elsevier* 13 (2001). doi:10.1016/S0166-9834(00)81382-2
- 61. Myers, D. *Surfaces, interfaces, and colloids: principles and applications.* (John Wiley & Sons, 1999).
- Kamaludeen, S. P. B., Megharaj, M., Juhasz, A. L., Sethunathan, N. & Naidu, R. Chromium-Microorganism Interactions in Soils: Remediation Implications. in 93–164 (2003). doi:10.1007/0-387-21728-2_4
- 63. Khan, T. *et al.* Cr(<scp>vi</scp>) adsorption from aqueous solution by an agricultural waste based carbon. *RSC Adv.* **6**, 56365–56374 (2016).
- 64. Cheng, Q., Wang, C., Doudrick, K. & Chan, C. K. Hexavalent chromium removal using metal oxide photocatalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **176–177**, 740–748 (2015).
- 65. Vendruscolo, F., da Rocha Ferreira, G. L. & Antoniosi Filho, N. R. Biosorption of hexavalent chromium by microorganisms. *Int. Biodeterior. Biodegradation* **119**, 87–95 (2017).
- 66. Pradhan, D., Sukla, L. B., Sawyer, M. & Rahman, P. K. S. M. Recent bioreduction of hexavalent chromium in wastewater treatment: A review. *J. Ind. Eng. Chem.* **55**, 1–20 (2017).
- 67. Bailey, S. E., Olin, T. J., Bricka, R. M. & Adrian, D. D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Res.* **33**, 2469–2479 (1999).
- 68. Barakat, M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arab. J. Chem.* **4**, 361–377 (2011).
- 69. Cabatingan, L. K., Agapay, R. C., Rakels, J. L. L., Ottens, M. & Van der Wielen, L. A. M. Potential of biosorption for the recovery of chromate in industrial wastewaters. *Ind. Eng. Chem. Res.* **40**, 2302–2309 (2001).
- 70. Sun, H., Wu, T., Zhang, Y., Ng, D. H. L. & Wang, G. Structure-enhanced removal of Cr(vi) in aqueous solutions using MoS2ultrathin nanosheets. *New J. Chem.* **42**, 9006–9015 (2018).
- 71. Wang, F. *et al.* Facile one-step synthesis of magnetically modified biochar with enhanced removal capacity for hexavalent chromium from aqueous solution. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **81**, 414–418 (2017).
- Shekari, H., Sayadi, M. H., Rezaei, M. R. & Allahresani, A. Synthesis of nickel ferrite/titanium oxide magnetic nanocomposite and its use to remove hexavalent chromium from aqueous solutions. *Surfaces and Interfaces* 8, 199– 205 (2017).

- Li, S. *et al.* Fe3O4modified mesoporous carbon nanospheres: Magnetically separable adsorbent for hexavalent chromium. *J. Alloys Compd.* 698, 20–26 (2017).
- 74. Shin, K. Y., Hong, J. Y. & Jang, J. Heavy metal ion adsorption behavior in nitrogen-doped magnetic carbon nanoparticles: isotherms and kinetic study. *J Hazard Mater* **190**, 36–44 (2011).
- 75. Mehta, D., Mazumdar, S. & Singh, S. K. Magnetic adsorbents for the treatment of water/wastewater—A review. *J. Water Process Eng.* **7**, 244–265 (2015).
- 76. Kotaś, J. & Stasicka, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environ. Pollut.* **107**, 263–283 (2000).
- 77. Björkegren, S., Karimi, R. F., Martinelli, A., Jayakumar, N. S. & Hashim, M. A. A new emulsion liquid membrane based on a palm oil for the extraction of heavy metals. *Membranes (Basel).* **5**, 168–179 (2015).
- Linhares, L. A., Egreja Filho, F. B., Bellis, V. M. De, Santos, E. A. Dos & lanhez, R. Utilização dos modelos de Langmuir e de Freundlich na adsorção de cobre e zinco em solos Brasileiros. *Acta Agronômica* 59, 303–315 (2010).
- 79. Sala, L., Figueira, F. S., Cerveira, G. P., Moraes, C. C. & Kalil, S. J. Kinetics and adsorption isotherm of C-phycocyanin from Spirulina platensis on ion-exchange resins. *Brazilian J. Chem. Eng.* **31**, 1013–1022 (2014).
- 80. Halsey, G. Physical Adsorption on Non-Uniform Surfaces. *J. Chem. Phys.* **16**, 931–937 (1948).
- 81. Karthikeyan, T., Rajgopal, S. & Miranda, L. R. Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon. *J. Hazard. Mater.* **124**, 192–199 (2005).
- 82. Sass, B. M. & Rai, D. Solubility of amorphous chromium(III)-iron(III) hydroxide solid solutions. *Inorg. Chem.* **26**, 2228–2232 (1987).
- Eary, L. E. & Rai, D. Kinetics of chromate reduction by ferrous ions derived from hematite and biotite at 25[°]C. *American Journal of Science* 289, 180– 213 (1989).
- 84. Sass, B. M. & Rai, D. Solubility of amorphous chromium(III)-iron(III) hydroxide solid solutions. *Inorg. Chem.* **26**, 2228–2232 (1987).
- Sun, X., Li, Q., Yang, L. & Liu, H. Removal of chromium(<scp>vi</scp>) from wastewater using weakly and strongly basic magnetic adsorbents: adsorption/desorption property and mechanism comparative studies. *RSC Adv.* 6, 18471–18482 (2016).
- Kim, H. S., Kim, Y. J. & Seo, Y. R. An Overview of Carcinogenic Heavy Metal: Molecular Toxicity Mechanism and Prevention. *J. Cancer Prev.* 20, 232–240 (2015).
- 87. Rossi, L. M., Costa, N. J. S., Silva, F. P. & Wojcieszak, R. Magnetic

nanomaterials in catalysis: advanced catalysts for magnetic separation and beyond. *Green Chem.* **16**, 2906 (2014).

- 88. Hawkes, S. J. What Is a "Heavy Metal "? J. Chem. Educ. 74, 1374 (1997).
- 89. Fu, F. & Wang, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J. Environ. Manage.* **92**, 407–418 (2011).
- Seidal, K., Jorgensen, N., Elinder, C. G., Sjogren, B. & Vahter, M. Fatal cadmium-induced pneumonitis. *Scand. J. Work. Environ. Health* 429–431 (1993). doi:10.5271/sjweh.1450
- 91. Johri, N., Jacquillet, G. & Unwin, R. Heavy metal poisoning: the effects of cadmium on the kidney. *BioMetals* **23**, 783–792 (2010).
- 92. Inaba, T. *et al.* Estimation of cumulative cadmium intake causing Itai-itai disease. *Toxicol. Lett.* **159**, 192–201 (2005).
- 93. Järup, L. Hazards of heavy metal contamination. *Br. Med. Bull.* **68**, 167–182 (2003).
- 94. Sunderland, E. M., Li, M. & Bullard, K. Decadal Changes in the Edible Supply of Seafood and Methylmercury Exposure in the United States. *Environ. Health Perspect.* **126**, 017006 (2018).
- Sällsten, G., Thorén, J., BarregÅrd, L., Schütz, A. & Skarping, G. Long-term Use of Nicotine Chewing Gum and Mercury Exposure from Dental Amalgam Fillings. *J. Dent. Res.* **75**, 594–598 (1996).
- 96. Jiang, G.-B., Shi, J.-B. & Feng, X.-B. Mercury Pollution in China. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 3672–3678 (2006).
- 97. Weiss, B., Clarkson, T. W. & Simon, W. Silent latency periods in methylmercury poisoning and in neurodegenerative disease. *Environ. Health Perspect.* **110**, 851–854 (2002).
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 344, de 25 de março de 2004. *Diário da União* 605–612 (2004).
- 99. Qin, M., Hynes, E. A., Abu-Reesh, I. M. & He, Z. Ammonium removal from synthetic wastewater promoted by current generation and water flux in an osmotic microbial fuel cell. *J. Clean. Prod.* **149**, 856–862 (2017).
- 100. Barrer, R. M., Davies, J. A. & Rees, L. V. C. Comparison of the ion exchange properties of zeolites X and Y. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 2599–2609 (1969).
- 101. Zamzow, M. J. et al. Separation Science and Technology Removal of Heavy Metals and Other Cations from Wastewater Using Zeolites. 37–41 (2012).
- 102. Murthy, Z. V. P., Parikh, P. A. & Patel, N. B. Application of β-Zeolite, Zeolite Y, and Mordenite as Adsorbents to Remove Mercury from Aqueous Solutions. *J. Dispers. Sci. Technol.* **34**, 747–755 (2013).
- 103. Attari, M. Mercury Removal from Aqueous Solution Using Natural, Synthetic,

and Modified Zeolites. 134 (2015).

- 104. Günay, A., Arslankaya, E. & Tosun, I. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. *J. Hazard. Mater.* **146**, 362–371 (2007).
- Jardim, I. C. S. F. Extração em Fase Sólida : Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólidas. *Sci. Chromatogr.* 2, 13–25 (2010).
- 106. Fernández, E., Vidal, L. & Canals, A. Zeolite/iron oxide composite as sorbent for magnetic solid-phase extraction of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes from water samples prior to gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **1458**, 18–24 (2016).
- 107. Anastassiades, Michelangelo Lehotay, S. J., Štajnbaher, D. & Schenck, F. J. Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and "Dispersive Solid-Phase Extraction" for the Determination of Pesticide Residues in Produce. J. AOAC Int. 86, 412–431 (2003).
- 108. Prestes, O. D., Friggi, C. A., Adaime, M. B. & Zanella, R. QuEChERS Um método moderno de preparo de amostra para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massas. *Quim. Nova* **32**, 1620–1634 (2009).
- 109. Safarikova, M. & Safarik, I. Magnetic solid-phase extraction. *J. Magn. Magn. Mater.* **194**, 108–112 (1999).
- Huang, Y., Fulton, A. N. & Keller, A. A. Optimization of porous structure of superparamagnetic nanoparticle adsorbents for higher and faster removal of emerging organic contaminants and PAHs. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 2, 521–528 (2016).
- 111. Safarikova, M. *et al.* Magnetic solid phase extraction of non-ionic surfactants from water. *J. Magn. Magn. Mater.* **293**, 377–381 (2005).
- Li, J. D. *et al.* Mixed hemimicelles solid-phase extraction based on cetyltrimethylammonium bromide-coated nano-magnets Fe3O4 for the determination of chlorophenols in environmental water samples coupled with liquid chromatography/spectrophotometry detection. *J. Chromatogr. A* **1180**, 24–31 (2008).
- 113. Moliner-Martinez, Y., Ribera, A., Coronado, E. & Campins-Falco, P. Preconcentration of emerging contaminants in environmental water samples by using silica supported Fe3O4 magnetic nanoparticles for improving mass detection in capillary liquid chromatography. *J Chromatogr A* **1218**, 2276–2283 (2011).
- C, A. S., Azreen, N., Jamil, M., Jabbar, S. & Sakyat, S. Aerobic and Anaerobic Sewage Biodegradable Processes: The Gap Analysis. *Int. J. Res. Environ. Sci.* 3, (2017).

Anexos

Anexo 1: Mecanismo da reação do indofenol para determinação de amônio



Anexo 2: Curva de Calibração por obtida por HPLC dos PAHs quantificáveis













Anexo 3: Espectro de massas com via fonte de ionização eletrônicas dos PAHs presentes no padrão QTM PAHs Sigma-Aldrich (fonte: NIST)



NIST Chemistry WebBook (https://webbook.nist.gov/chemistry)

(b) Acenaftileno



NIST Chemistry WebBook (https://webbook.nist.gov/chemistry)





(d) Benzo(a)Antraceno



(e) Benzo(a)pireno





(h) Criseno



(i) Dibenzo(a,h)antraceno



(j) Fluoranteno



(k) Fluoreno



(I) Indeno(1,2,3-cd)Pireno









Anexo 4: Cromatogramas da curva de calibração obtidos por Cromatografia gasosa com espectrômetro de massas acoplado dos PAHs presentes no padrão QTM PAHs Sigma-Aldrich



Tempo de retenção (min)



Anexo 5: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#02Calgon10,10min,1mg) curva 1 de 3.



Anexo 6: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#02Calgon10,10min,1mg) curva 2 de 3.



Anexo 7: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#02Calgon10,10min,1mg) curva 3 de 3.



Anexo 8: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#02Calgon10,10min,10mg) curva 1 de 3.



Anexo 9: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#02Calgon10,10min,10mg) curva 2 de 3.



Anexo 10: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#02Calgon10,10min,10mg) curva 3 de 3.



Anexo 11: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#02Calgon10,10min,50mg) curva 1 de 3

R. Time (min)



Anexo 12: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#02Calgon10,10min,50mg) curva 2 de 3



Anexo 13: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#02Calgon10,10min,50mg) curva 3 de 3



Anexo 14: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#02Calgon10,30min,1mg) curva 1 de 3



Anexo 15: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#02Calgon10,30min,1mg) curva 2 de 3.



Anexo 16: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#02Calgon10,30min,1mg) curva 3 de 3.



Anexo 17: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#02Calgon10,30min,10mg) curva 1 de 3.



Anexo 18: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#02Calgon10,30min,10mg) curva 2 de 3.



Anexo 19: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#02Calgon10,30min,10mg) curva 3 de 3.


Anexo 20: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#02Calgon10,60min,1mg) curva 1 de 3.



Anexo 21: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#02Calgon10,60min,1mg) curva 2 de 3.



Anexo 22: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#02Calgon10,60min,1mg) curva 3 de 3.



Anexo 23: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#02Calgon10,60min,10mg) curva 1 de 3.



Anexo 24: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#02Calgon10,60min,10mg) curva 2 de 3.



Anexo 25: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#02Calgon10,60min,10mg) curva 3 de 3.



Anexo 26: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#04ZySigmaM10,10min,1mg) curva 1 de 3.



Anexo 27: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#04ZySigmaM10,10min,1mg) curva 2 de 3.



Anexo 28: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#04ZySigmaM10,10min,1mg) curva 3 de 3.



Anexo 29: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#04ZySigmaM10,10min,10mg) curva 1 de 3.



Anexo 30: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#04ZySigmaM10,10min,10mg) curva 2 de 3.



Anexo 31: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#04ZySigmaM10,10min,10mg) curva 3 de 3.



Anexo 32: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#04ZySigmaM10,10min,50mg) curva 1 de 1.



Anexo 33: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#04ZySigmaM10,30min,1mg) curva 1 de 3.



Anexo 34: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#04ZySigmaM10,30min,1mg) curva 2 de 3.

R. Time (min)



Anexo 35: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#04ZySigmaM10,30min,1mg) curva 3 de 3.



Anexo 36: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#04ZySigmaM10,30min,10mg) curva 1 de 3.



Anexo 37: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#04ZySigmaM10,30min,10mg) curva 2 de 3.



Anexo 38: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#04ZySigmaM10,30min,10mg) curva 3 de 3.



Anexo 39: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#04ZySigmaM10,60min,1mg) curva 1 de 3.



Anexo 40: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#04ZySigmaM10,60min,1mg) curva 2 de 3.



Anexo 41: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#04ZySigmaM10,60min,1mg) curva 3 de 3.



Anexo 42: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#04ZySigmaM10,60min,10mg) curva 1 de 3.



Anexo 43: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#04ZySigmaM10,60min,10mg) curva 2 de 3.







Anexo 45: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#04ZySigmaM10org,10min,1mg) curva 1 de 3.







Anexo 47: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#04ZySigmaM10org,10min,1mg) curva 3 de 3.



Anexo 48: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#04ZySigmaM10org,10min,10mg) curva 1 de 3.



Anexo 49: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#04ZySigmaM10org,10min,10mg) curva 2 de 3.



Anexo 50: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#04ZySigmaM10org,10min,10mg) curva 3 de 3.



Anexo 51: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#04ZySigmaM10org,30min,1mg) curva 1 de 3







Anexo 53: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#04ZySigmaM10org,30min,1mg) curva 3 de 3.



Anexo 54: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#04ZySigmaM10org,30min,10mg) curva 1 de 3.



Anexo 55: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#04ZySigmaM10org,30min,10mg) curva 2 de 3.


Anexo 56: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#04ZySigmaM10org,30min,10mg) curva 3 de 3.



Anexo 57: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#04ZySigmaM10org,60min,1mg) curva 1 de 3.



Anexo 58: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#04ZySigmaM10org,60min,1mg) curva 2 de 3.



Anexo 59: Cromatograma (GC-MS) para a amostra pré-concentrada (#04ZySigmaM10org,60min,1mg) curva 3 de 3.

Curriculum Vitae

Helton Pereira Nogueira

São Bernardo do Campo, 15 de fevereiro de 1986

Formação acadêmica/titulação

Doutorado em Química em andamento, 2015 - 2019

Universidade de São Paulo, USP, Brasil.

Título: Nanoadsorventes magnéticos para monitoramento e tratamento de águas,

Orientador: Prof. Dr. Koiti Araki.

Bolsista: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, Brasil.

Mestrado em Química (Conceito CAPES 7), 2010 - 2012

Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Brasil.

Título: Compósitos baseados em grafite/grafite reconstituído e elastômero SBS, Ano de Obtenção: 2012.

Orientador: Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti.

Bolsista: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, Brasil.

Palavras-chave: Grafeno; SBS.

Grande área: Ciências Exatas e da Terra

Graduação em Bacharelado em Química, 2005-2010

Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Brasil.

Título: Estudo da cinética de cristalização de nanocompósitos ternários PP/OMMT/EPDM.

Orientador: Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti.

Bolsista: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, Brasil.

Atuação Profissional

Universidade de São Paulo, USP, Brasil. Período: 2015 - Atual Vínculo: Bolsista, Enquadramento Funcional: Aluno de Doutorado Regime: Dedicação exclusiva.

Instituto de Química, Universidade de São Paulo

Período: 07/2016 - 12/2016

Atuação no Programa de Aperfeiçoamento de Ensino, PAE, do IQ-USP como auxiliar docente na disciplina QFL1345 (Fundamentos de Espectroscopia e Métodos Espectroscópicos), sob supervisão do Prof. Dr. Koiti Araki.

Instituto de Química, Universidade de São Paulo

Período: 02/2016 - 06/2016

Atuação no Programa de Aperfeiçoamento de Ensino, PAE, do IQ-USP como auxiliar docente na disciplina QFL-1102 (Fundamentos de Química Experimental), sob supervisão do Prof. Dr. Guilherme Andrade Marson.

Instituto de Química, Universidade de São Paulo 07/2015 - 12/2015 Atuação no Programa de Aperfeiçoamento de Ensino, PAE, do IQ-USP como auxiliar

docente na disciplina QFL-0140 (Química Inorgânica), sob supervisão do Prof. Dr. Vitor de Moraes Zamarion.

Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer, CTI, Brasil. Período: 2013 - 2015 Vínculo: Bolsista, Enquadramento Funcional: Bolsista Desenvolvimento de projeto de pesquisa referente a obtenção e caracterização de nanocompósitos de óxido de zinco suportados em grafeno com aplicações em dispositivos piezoelétricos, células solares e emissores de campo.

Produção

Resumos publicados em anais de congressos

- OSORIO, D. S. G.; NOGUEIRA, H. P.; CHIDA, A. Y.; ARAKI, K. Functionalized mesoporous MCM-48 silica nanoparticles for adsorption of polynuclear aromatic hydrocarbons. In: World Chemistry Congress, 2017, Sao Paulo. Proceedings, 2017.
- NOGUEIRA, H. P.; TOMA, S. H.; SILVEIRA JUNIOR, A. T.; TOMA, H. E.; ARAKI, K. Magnetic nanoadsorbents for environmental recovery. In: 4TH INTERNATIONAL WORKSHOP ON COMPLEX PHYSICAL PHENOMENA IN MATERIALS, 2016, Porto de Galinhas. 4th International Workshop on Complex Physical Phenomena in Materials, 2016.
- GUILLHERMITTI NETO, D. M. ; NOGUEIRA, H. P. ; KALENGA, P. M. ; MOLOTO, N. ; FREITAS, J. N. . Development of counter electrodes based on graphene and quantum dots for dye sensitized solar cells. In: 38a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2015, Águas de Lindoia. 38a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2015.
- SIMOES, A. N. ; AZANA, N. T. ; SHIEH, P. J. ; NOGUEIRA, H. P. ; MAZON, T. . Growth of ZnO nanorods on reduced graphene oxide/ITO/PET by inkjet printing and their piezoeletric properties. In: 38a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2015, Águas de Lindoia. 38a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2015.
- NOGUEIRA, H. P.; CANAL, L. ; MAZON, T. . Synthesis and characterization of unsupported zinc oxide nanorods:graphene oxide composites. In: XIV Brazil MRS Meeting, 2015, Rio de Janeiro. Anais do XIV Brazil MRS Meeting, 2015.

- FREITAS, J. N. ; GUILLHERMITTI NETO, D. M. ; NOGUEIRA, H. P. ; KALENGA, P. M. ; MOLOTO, N. . Preparation of graphene-based composites and application in dye-sensitized solar cells. In: XIV Brazil MRS Meeting, 2015, Rio de Janeiro. Anais do XIV Brazil MRS Meeting, 2015.
- NOGUEIRA, H. P.; Felisberti, M. I.; MAZON, T. . Zinc Oxide nanorods supported in graphene sheets for application in DSSCs. In: Nanotexnology -NN14, 2014, Thessaloniki. Nanotexnology 2014, 2014.
- NOGUEIRA, H. P.; Felisberti, M. I.; MAZON, T. . Synthesis and characterization of ZnO-RGO composites for application in solar cells. In: XIII Encontro da SBPMat - XIII Brazilian MRS, 2014, João Pessoa. XIII Encontro da SBPMat -XIII Brazilian MRS 2014, 2014.
- DIAS, N. V.; NOGUEIRA, H. P.; AZANA, N. T.; SHIEH, P. J.; MAZON, T. . Synthesis of ZnO nanorods:graphene oxide nanocomposites on flexible substrates for energy harvesting.. In: XIII Encontro da SBPMat - XIII Brazilian MRS 2014, 2014, João Pessoa. XIII Encontro da SBPMat - XIII Brazilian MRS, 2014.
- 10. OLIVATTO, T. F. ; LIMA, A. C. S. ; NOGUEIRA, H. P. ; MAZON, T. . Synthesis of TiO2 coated ZnO nanostructures and their applications on DSSCs. In: XIII Encontro da SBPMat - XIII Brazilian MRS 2014, 2014, João Pessoa. XIII Encontro da SBPMat - XIII Brazilian MRS 2014, 2014.
- 11.FREITAS, J. N. ; ALVES, J. P. C. ; NOGUEIRA, H. P. ; MAZON, T. ; NOGUEIRA, A. F. . Composites based on conjugated polymer/gold nanoparticles for application in electronic devices.. In: XIII Encontro da SBPMat - XIII Brazilian MRS 2014, 2014, João Pessoa. XIII Encontro da SBPMat - XIII Brazilian MRS, 2014, 2014.
- 12. DIAS, N. V.; NOGUEIRA, H. P.; ZAGHETE, M. A.; MAZON, T. Piezoelectric response from flexible ZnO nanorods and ZnO nanorods/Graphene Oxide structures.. In: International Conference Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials (PFM-2014), 2014, Yekaterinburg. Anais PFM 2014, 2014.
- NOGUEIRA, H. P.; Felisberti, M. I. Composites based on Carbon Fillers and SBS elastomer. In: Macro 2012 World Progress Congress, 2012, 2012, Blacksburg. Anais do Macro 2012 World Progress Congress, 2012. p. 57-57.

- 14. MORAIS, A. ; FREITAS, F. S. ; NOGUEIRA, H. P. ; NOGUEIRA, A. F. . Preparation and characterization of nanocomposites based on TiO2/graphene and their application on inverted solar cells. In: 4th Hybrid and Organic Photovoltaic Conference - HOPV12, 2012, Uppsala. Abstracts - 4th Hybrid and Organic Photovoltaic Conference, 2012. p. 220.
- 15.MORAIS, A. ; FREITAS, F. S. ; NOGUEIRA, H. P. ; NOGUEIRA, A. F. . Preparation and characterization of nanocomposites based on TiO2/graphene and their application on inverted solar cells. In: Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica, 2012, Atibaia. INEO, 2012, 2012.
- NOGUEIRA, H. P.; ALEXANDRINO, E. M.; Felisberti, M. I. . Crystallization kinetics of polypropylene nanocomposites. In: European Polymer Congress, 2011, Granada. Proceedings of the European Polymer Congress 2011, 2011. p. T5-117-T5-117.
- 17. NOGUEIRA, H. P.; Felisberti, M. I. . Cinética de cristalização de nanocompósitos de polipropileno. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia. Anais do 33ª. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010. p. T1008-1.

Apresentações de Trabalho

- NOGUEIRA, H. P.; TOMA, S. H.; ARAKI, K. Magnetic activated carbon for removal of Cr(VI) from aqueous media. 2018. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
- NOGUEIRA, H. P.; OSORIO, D. S. G.; CHIDA, A. Y.; SILVEIRA JUNIOR, A. T.; TOMA, S. H.; ARAKI, K. Reaching trace limit detections by magnetic solid phase extraction (M-SPE) gas cromatography analysis. 2018. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
- NOGUEIRA, H. P.; SILVEIRA JUNIOR, A. T. ; TOMA, S. H. ; TOMA, H. E. ; ARAKI, K. . Magnetic nanoadsorbents for wastewater treatment process. 2016. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

- NOGUEIRA, H. P.; SILVEIRA JUNIOR, A. T. ; TOMA, S. H. ; TOMA, H. E. ; ARAKI, K. . Magnetic nanoadsorbents for wastewater treatment process. 2016. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
- NOGUEIRA, H. P.; HAMANAKA, M. H. M.; Felisberti, M. I.; MAZON, T. . Zinc oxide nanoparticles supported in chemically reduced graphene sheets for application in Field Emission Display. 2014. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).
- NOGUEIRA, H. P.; Felisberti, M. I. . Composites based on carbon fillers and SBS elastomer. 2012. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
- 7. NOGUEIRA, H. P.; Felisberti, M. I. . Crystallization Kinetics of Polypropylene Nanocomposites. 2011. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
- NOGUEIRA, H. P.; Felisberti, M. I. . Cinética de cristalização de nanocompósitos de polipropileno. 2010. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

Pedidos de Patente

- NOGUEIRA, H. P.; SILVEIRA JUNIOR, A. T.; OSORIO, D. S. G.; CHIDA, A. Y.; TOMA, S. H.; TOMA, H. E.; ARAKI, K. Método e kit para análise de traços de poluentes orgânicos e inorgânicos em água e nanocompósitos adsorventes modificados. 2017, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020170280586, Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 22/12/2017
- Helton P. Nogueira, Sergio H. Toma e Koiti Araki, "Zeólitas decoradas com nanopartículas magnéticas para remoção/recuperação de amônio e cátions metálicos", USP, em processo de depósito de patente.

Organização de eventos, congressos, exposições e feiras

 NOGUEIRA, H. P.; TRINCA, R. B.; CARNEIRO, N. M.; MADALOSSI, N. V. . V Fórum de Pós Graduação em Química - "A trajetória da Química: História, Economia e Aplicações.". 2011. (Outro). 2. NOGUEIRA, H. P.. V Semana de Química da Unicamp. 2006. 2006. (Congresso).