

NANOADSORVENTES MAGNÉTICOS PARA DESCONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS VIA PROCESSO OXIDATIVO

Vitor Albuquerque de Assis Andrade Saldanha ⁽¹⁾

Aluno de graduação do curso de Química com ênfase em Química Ambiental na USP. Já trabalhou com um projeto de recuperação e tratamento de resíduos químicos durante o curso técnico em Química no CEFET-MG e agora estuda o tratamento de águas contaminadas utilizando nanomateriais modificados.

Helton Pereira Nogueira ⁽²⁾

Bacharel em Química pela Universidade Estadual de Campinas (2010), Mestrado em Química (Físico-Química) pela Universidade Estadual de Campinas (2012) e Doutor em Ciências pela Universidade de São Paulo (2019). Atualmente é pesquisador colaborador da Universidade de São Paulo, com experiência na área de materiais, com ênfase em Polímeros e Nanomateriais, atuando principalmente em desenvolvimento tecnológico.

Koiti Araki ⁽³⁾

Bacharel e licenciado pela FFCLRP-USP (1986), mestre (1989) e doutor (1994) em Química Inorgânica pelo IQ-USP, e professor titular do instituto desde 2006. É pesquisador principal do LQSN-USP, coordenador do SisNANO-USP, e membro da Academia de Ciências do Estado de SP. Atua na área de nanotecnologia supramolecular, visando a preparação e caracterização de nanomateriais com potencial aplicação nas áreas de energia, nanomedicina e meio ambiente, além de inovação tecnológica para indústrias.

Endereço⁽¹⁾: Avenida Lineu Prestes, 748, Bloco 2, Sala 227 - Butantã - São Paulo - São Paulo - CEP: 05508-900 - Brasil - Tel: +55 (11) 3091-8513 - e-mail: vitorsaldanha@usp.br

RESUMO

Apesar da abundância em recursos naturais, o Brasil enfrenta problemas para garantir que a água oferecida à população esteja própria para consumo. Entre os diversos contaminantes que podem estar presentes, a classe dos odoríferos (em especial a geosmina e o MIB), por não ser removida por métodos convencionais, causa incidentes em que a água tratada torna-se impossível de ser consumida. Assim, sugere-se um novo método para a remoção destes compostos, que consiste na utilização de um material baseado em zeólita dopada com nanopartículas magnéticas e ftalocianina, capaz de adsorver as moléculas dos poluentes e oxidá-las a compostos menos tóxicos e/ou nocivos, tornando a água própria para o consumo.

PALAVRAS-CHAVE: Descontaminação de Águas, Nanoadsorventes Magnéticos, Oxidação

INTRODUÇÃO

Segundo a Unicef (Fundo das Nações Unidas para a Infância), menos da metade da população mundial tem acesso à água potável. Contudo, o Brasil tem uma posição de privilégio, visto que é o país com maior abundância de recursos hídricos, comportando cerca de 12% de toda a água doce superficial do mundo. Produzimos cerca de 180 milhões de litros de água por segundo, e grande parte (aproximadamente 78%) dessa quantidade tem como destino a irrigação e a pecuária. Devido ao desenvolvimento industrial e tecnológico do país o consumo deste recurso aumentou em 80% nas últimas décadas e tende a continuar aumentando.

Além da dificuldade em garantir o acesso à água, existem também desafios para garantir que ela esteja própria para o consumo humano. Diversas classes de contaminantes são encontrados nos leitos superficiais atualmente, variando desde fármacos e bioprodutos do metabolismo de algas e bactérias até corantes industriais, derivados de petróleo e metais pesados. Os compostos odoríferos são uma dessas classes. Mesmo em baixíssimas concentrações são capazes de inviabilizar o consumo da água, além de poderem também contaminar peixes e outros seres aquáticos, impossibilitando sua exploração para a alimentação.

Em específico, a contaminação por Geosmina (1,2,2,7-tetrametil-2-norborneol) e MIB (2-metilisoborneol) vem sendo estudada recentemente, especialmente após o incidente em janeiro de 2020, no qual a população da Região Metropolitana do Rio de Janeiro viveu por semanas tendo acesso somente à água contendo altas concentrações destes compostos, devido à falta de investimentos em esgotamento sanitário, que acabou por levar à contaminação da Estação de Tratamento de Água do Guandu, único manancial dessa região.

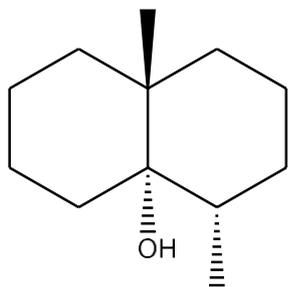


Figura 1: Fórmula estrutural da Geosmina

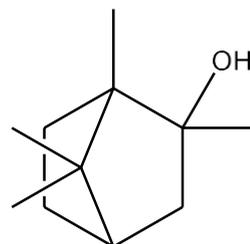


Figura 2: Fórmula estrutural do MIB

A geosmina e o MIB são produzidos por bactérias, cianobactérias, fungos e actinobactérias e conferem à água um forte odor e sabor de mofo e terra. São compostos semi-voláteis e não são normalmente removidos com grande eficiência pelos métodos convencionais de tratamento de água, que consistem em sistemas simples de adsorção e oxidação.

Zeólitas são uma classe de minerais naturais (mas que também podem ser sintetizados em laboratório) que apresenta vasta gama de aplicações, especialmente como adsorventes. A zeólita Y, ou Clinoptilolita, é um material zeolítico barato e abundante no Brasil.

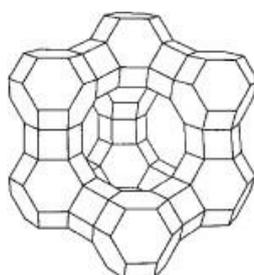


Figura 3: Estrutura da Zeólita Y (BODDENBERG et al., 2002)

Além disso, a utilização de ftalocianinas metálicas (em especial, de Ferro e Cobalto) no processo de oxidação de matéria orgânica vem sendo estudada: elas são capazes de catalisar reações de foto-oxidação de substâncias orgânicas sob luz na região do visível, através de diferentes mecanismos. Os grupos substituintes presentes na molécula influenciam no potencial de oxidação destes compostos, mas ainda não há uma alternativa que possa ser utilizada em grande escala, devido à dificuldade de submeter um grande volume de amostra ao tratamento.

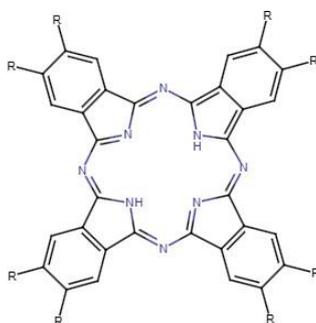


Figura 4: Fórmula estrutural da ftalocianina com grupos substituintes genéricos

OBJETIVOS

O principal objetivo do presente projeto de pesquisa é o desenvolvimento um método de tratamento viável, barato, rápido e in-situ da água contaminada por odoríferos. Utilizando como material de partida a Zeólita Y dopada com nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro (SPIONs), realizar modificações neste material a fim de torná-lo capaz de adsorver e oxidar moléculas do poluente em sua superfície, além de permitir a posterior separação do sólido utilizando um imã. Além disso, será feita a caracterização do material sintetizado através de diversas técnicas, a fim de se verificar suas características.

METODOLOGIA UTILIZADA

• Síntese do Material

O processo de produção do nanocompósito Zeólita/SPION encontra-se em processo de proteção via patente no Instituto Nacional da Propriedade Industrial sob o processo BR10201902442, assim como sua modificação a partir do uso de ftalocianinas, que também é objeto de proteção.

A ftalocianina utilizada na síntese do material foi a octacarboxiftalocianina de ferro (FeOcPc). O compósito ternário de zeólita dopada com SPIONs e FeOcPc é chamado de ZmagOx. Foram sintetizados também compósitos sem as SPIONs, a fim de verificar se a presença das nanopartículas afetava as propriedades dos materiais, chamados de ZnatOx.

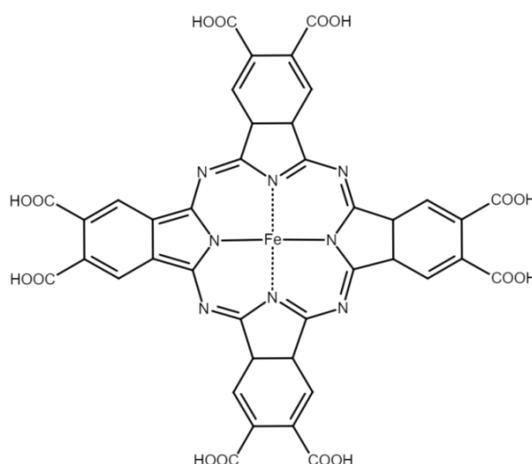


Figura 5: Fórmula estrutural da FeOcPc

• Ensaios de Adsorção

Como prova de conceito, realizou-se primeiro os ensaios de adsorção da molécula de azul de metileno (MB), construindo isotermas de adsorção de cada material a partir da adição de uma massa constante (5 mg) deste a amostras contendo concentrações diferentes (entre 0 e 100 ppm) de MB. Após a adição do material, os sistemas foram submetidos à agitação em vortex por 10 minutos, seguidos de decantação auxiliada por imã (no caso dos materiais magnéticos) ou centrífuga (no caso dos materiais não-magnéticos). A concentração de MB ao final do processo foi medida em espectrofotômetro UV-Vis HP-8453.

- **Ensaio de Oxidação**

Também como prova de conceito, realizou-se os ensaios de oxidação da molécula de azul de metileno (MB) através do monitoramento da concentração deste composto ao longo de 3 horas quando uma solução de 10 ppm era misturada com 1,5 mg de cada sólido e o sistema era bombeado com oxigênio, utilizando uma bomba de ar simples. Para cada coleta, era realizada a decantação do sólido (auxiliada por imã, para amostras magnéticas, ou centrífuga para amostras naturais) para leitura da concentração de MB na solução num espectrofotômetro UV-Vis HP-8453.

- **Caracterização do Material**

A análise por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) por reflectância difusa foi feita num aparelho Alpha Bruker, com números de onda entre 400 e 4000 cm^{-1} . O preparo das amostras para análise consistiu na mistura de 250 mg de KBr com uma ponta de espátula de cada uma das amostras, que foi posteriormente homogeneizada e pulverizada utilizando pistilo e almofariz.

A análise elementar das amostras foi realizada num aparelho EDX 720 Shimadzu, utilizando método previamente configurado no equipamento, em atmosfera de ar natural. As amostras, para serem utilizadas no aparelho, eram colocadas sobre uma lâmina de polipropileno e um porta-amostra específicos.

A análise termogravimétrica foi realizada num aparelho Shimadzu DTG-60 utilizando temperatura inicial de 30 °C, com taxa de aquecimento igual a 10 °C/min até atingir os 600 °C, sem tempo de retenção. A atmosfera utilizada foi oxidante (ar sintético) num fluxo de 50 mL/min. A massa inicial de cada amostra foi de aproximadamente 5 mg.

RESULTADOS OBTIDOS

- **Síntese do Material**

Foi possível realizar o ancoramento da ftalocianina sobre os materiais (zeólita natural ou magnética) utilizando a metodologia citada anteriormente. Para cada tipo de zeólita, foram sintetizadas duas amostras, uma com maior concentração de ftalocianina (cerca de 10 mg/g de zeólita) e outra com menor (cerca de 3 mg/g de zeólita).

Para simplificar o entendimento do restante do trabalho, as seguintes siglas serão utilizadas:

- ZN - Zeólita natural, clinoptilolita.
- ZM - Nanocompósito Zeólita/SPION.
- xZMFeOcPc - Nanocompósito Zeólita/SPION/Ftalocianina, onde x é o lote da amostra. Lote 1 teve uma concentração menor de ftalocianina em comparação ao lote 2.
- xZNFeOcPc - Compósito Zeólita/Ftalocianina, onde x é o lote da amostra. Lote 3 teve uma concentração menor de ftalocianina em comparação ao lote 4.

Abaixo está uma imagem dos nanocompósitos ternários sintetizados.



Figura 6: Nanocompósitos sintetizados. Da esquerda para a direita, 1ZMFeOcPc, 2ZMFeOcPc, 3ZMFeOcPc e 4ZMFeOcPc

- **Ensaio de Adsorção**

Os resultados dos ensaios de adsorção obtidos para cada uma das amostras sintetizadas estão apresentados abaixo. A regressão não-linear foi testada com três modelos de adsorção (Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich) e em cada gráfico consta aquele com o maior coeficiente de determinação (R^2), isto é, que mais se aproximou dos resultados experimentais.

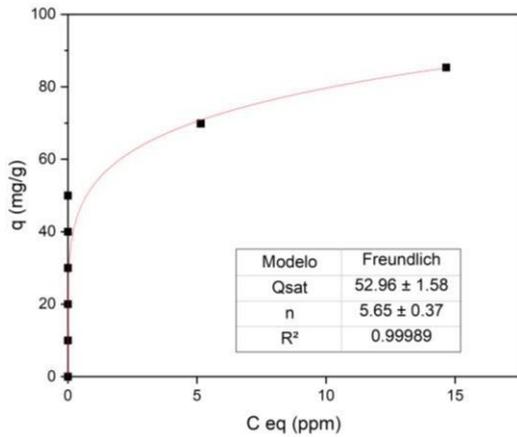


Figura 7: Isoterma de adsorção da 1ZMFeOcPc

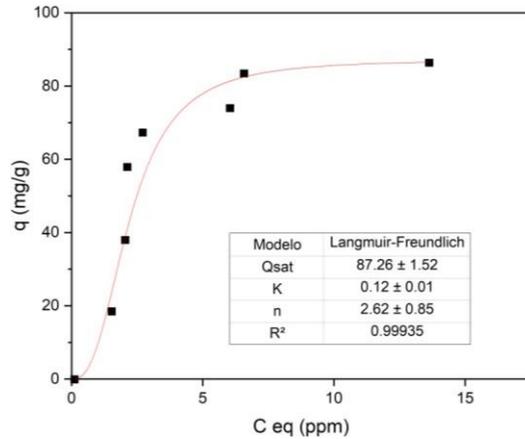


Figura 8: Isoterma de adsorção da 2ZMFeOcPc

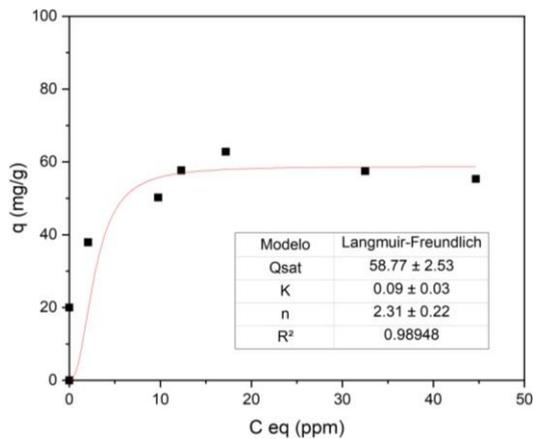


Figura 9: Isoterma de adsorção da 3ZNFeOcPc

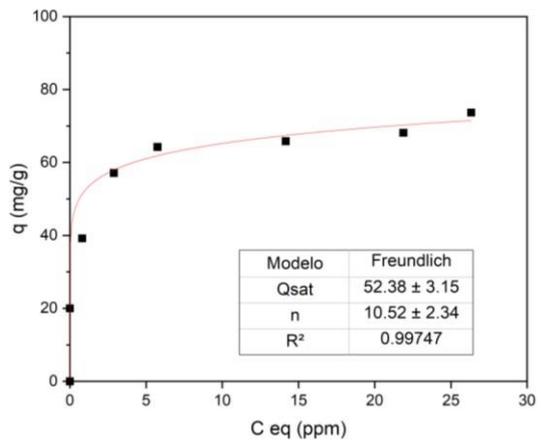


Figura 10: Isoterma de adsorção da 4ZNFeOcPc

• Ensaio de Oxidação

Os resultados dos ensaios de oxidação obtidos para cada um dos compósitos sintetizados estão apresentados abaixo.

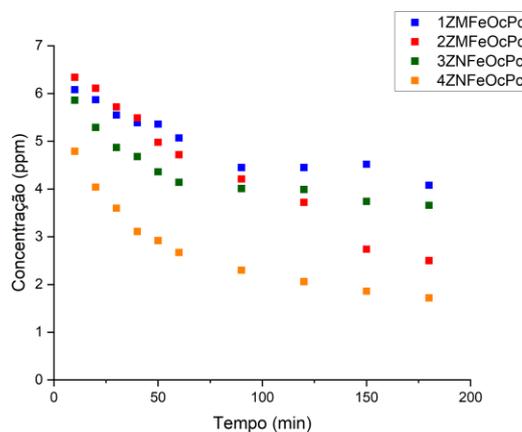


Figura 11: Resultados do ensaio de oxidação de azul de metileno com os compósitos sintetizados



• **Caracterização do Material**

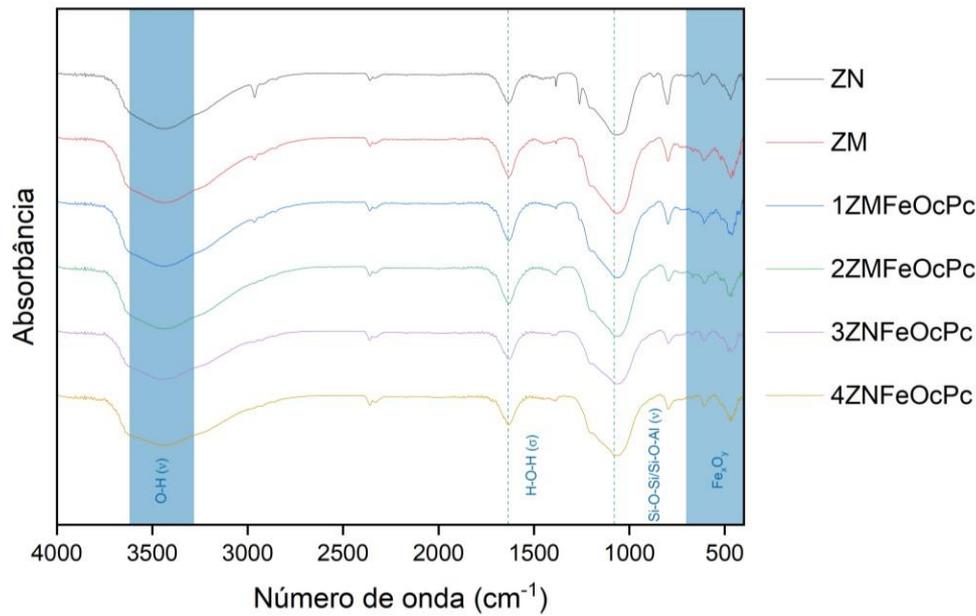


Figura 12: Espectros FT-IR dos materiais

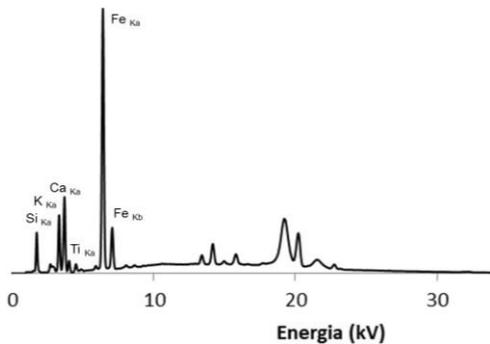


Figura 13: Espectro de EDX das amostras não-magnéticas (ZN, 3ZMFeOcPc, 4ZMFeOcPc)

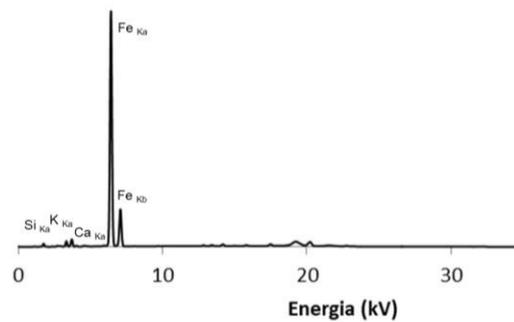


Figura 14: Espectro de EDX das amostras magnéticas (ZM, 1ZMFeOcPc, 2ZMFeOcPc)

Tabela 1: Resultados semiquantitativos da análise elementar

Elemento	% do elemento em cada amostra					
	ZN	ZM	1ZMFeOcPc	2ZMFeOcPc	3ZMFeOcPc	4ZMFeOcPc
Si	68,6	51,4	51,3	50,9	71,1	68,9
K	9,3	6,4	6,2	6,0	11,5	9,3
Al	8,8	8,2	7,0	7,7	-	7,9
Ca	8,2	5,1	4,5	4,6	10,5	7,8
Fe	4,3	28,2	30,4	30,0	5,7	4,7
Ti	0,4	-	-	-	0,6	0,5
Outros	0,4	0,7	0,6	0,8	0,6	0,9

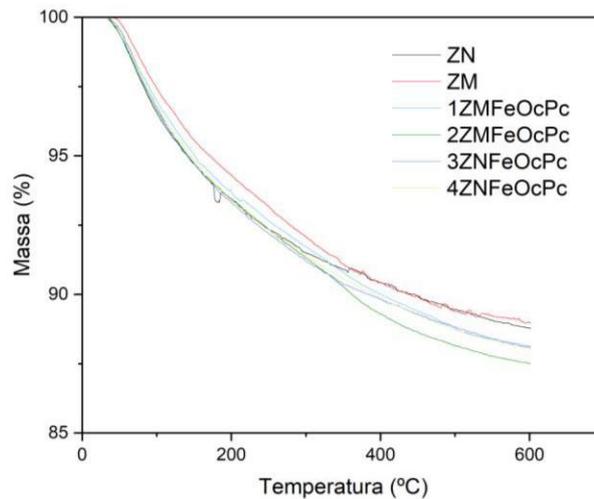


Figura 15: Curva termogravimétrica das amostras em porcentagem de massa

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

• Ensaios de Adsorção

O parâmetro de interesse nos ensaios de adsorção é o Q_{sat} , isto é, a quantidade do adsorvido (neste caso, o azul de metileno) necessária para saturar o adsorvente. Este dado é importante para a realização dos ensaios de oxidação já que se torna necessária a saturação prévia do adsorvente antes de iniciar tais ensaios. Isto é feito para que os resultados obtidos sejam referentes somente à quantidade de matéria orgânica que o material foi capaz de oxidar, excluindo o fenômeno de adsorção (já que o compósito estará saturado).

Apesar de ser possível determinar aproximadamente a quantidade de azul de metileno necessária para saturar o material, os ensaios de adsorção serão refeitos posteriormente a fim de se obter somente isotermas que se ajustem ao modelo de Langmuir-Freundlich, visto que este representa melhor, de acordo com a literatura, o tipo de interação entre o adsorvido (azul de metileno) e adsorvente (compósito baseado em zeólita) em comparação aos outros modelos.

Pequenas variações da teoria podem se dar ao fato de que o material adsorvente foi modificado, de modo que também há sítios superficiais de SPIONs e da própria ftalocianina, que podem alterar o fenômeno de adsorção.

• Ensaios de Oxidação

Como esperado, aqueles compósitos com maior concentração de ftalocianina (2ZMFeOcPc e 4ZMFeOcPc) foram capazes de degradar o azul de metileno com uma eficiência maior devido à maior quantidade do fotocatalisador da reação de oxidação. Calculando a porcentagem de remoção do azul de metileno para estes compósitos obtemos 75% e 83% de eficiência num período de 3 horas, respectivamente. Em comparação, os materiais com menor concentração de ftalocianina apresentam eficiência de 60% (1ZMFeOcPc) e 66% (3ZMFeOcPc).

Quando comparamos a eficiência entre os compósitos magnéticos e os não magnéticos, notamos que aqueles dopados com SPIONs apresentam uma menor velocidade de degradação do azul de metileno. Isto provavelmente se deve ao fato de que parte dos espaços vazios na estrutura zeolítica encontram-se ocupados pelas nanopartículas de óxido de ferro, o que pode fazer com que um menor número de moléculas do corante sejam capazes de serem adsorvidas e então oxidadas.

Contudo, apenas um ensaio de oxidação para o material não é capaz de estimar, com segurança, como funciona a cinética daquela reação, de modo que outros ensaios serão feitos nas mesmas condições, a fim de se obter uma curva normalizada que mostre, de fato, o perfil da velocidade da reação em relação ao tempo.

É necessário que seja feito inicialmente o ensaio de oxidação do azul de metileno, ao invés dos compostos odoríferos diretamente visto que essa molécula apresenta mecanismos de oxidação bem estudados na literatura, de modo que os resultados obtidos podem ser comparados com trabalhos passados. Isto é relevante, em especial, quando é feita a caracterização dos produtos obtidos na reação (etapa futura do projeto, descrita posteriormente no trabalho), visto que por se tratar de uma aplicação ambiental, não é desejável que a degradação dos compostos iniciais acabe produzindo substâncias ainda mais tóxicas. Assim, conhecer e comparar os resultados obtidos no projeto a métodos já estudados é uma estratégia viável antes que se parta para a aplicação real da pesquisa, que é a degradação da geosmina e do MIB.

Por fim, ao final dos ensaios de oxidação, foram guardados o sobrenadante e o sólido de cada teste num tubo vedado e protegido contra a luz mantido em refrigeração, para que seja feita a análise por espectroscopia UV-Vis do sólido e cromatografia líquida de alta performance/gasosa acoplada à espectrômetro de massa sobrenadante (HPLC-MS e CG-MS), conforme será descrito posteriormente.

• **Caracterização do Material**

No caso dos resultados da espectroscopia FT-IR, observa-se a presença de todas as bandas características para a zeólita Clinoptilolita, sendo o sinal do estiramento Si-O-Si/Si-O-Al na região dos 1080 cm^{-1} o mais pronunciável.

Além disso, devido à afinidade do material por água, foi natural observar as bandas características de estiramento (na região entre 3650 e 3250 cm^{-1}) e deformação (1635 cm^{-1}) deste composto.

As bandas referentes às nanopartículas puderam ser observadas mas não diferenciadas entre si, devido ao método utilizado ser o da reflectância difusa. No caso das bandas referentes à ftalocianina, a baixa concentração deste composto combinada com o método utilizado impediu com que tais sinais pudessem ser observados.

Na análise por EDX, é possível notar que nas amostras de zeólita dopadas com SPIONs o teor de ferro é muito maior quando comparado ao das amostras contendo zeólita natural, visto que o pico referente ao K_{α} do ferro é muito mais pronunciável em comparação ao restante dos sinais, confirmando a presença das nanopartículas na estrutura.

No caso da amostra 3ZNFcOcPc, o alumínio não foi detectado pelo aparelho. Isto provavelmente foi um erro aleatório, do próprio equipamento, visto que o pico para este elemento é muito pequeno nos espectros, devido ao seu menor núcleo em comparação aos outros elementos detectados e sua menor concentração em relação ao silício (que também tem um núcleo pequeno, mas está presente em maior quantidade). Por este motivo, a análise elementar desta amostra será refeita.

Por fim, na análise termogravimétrica como o processo de perda de massa apresentou uma curva decrescente e sem eventos disruptivos, há indicações que o principal fenômeno que ocorreu com as amostras foi a desidratação. Isto indica um alto grau de hidratação da zeólita que originou os compósitos.

Apesar de ter sido utilizada atmosfera oxidante, a quantificação da matéria orgânica não foi possível visto que a perda de água mascarou o processo de oxidação da ftalocianina, de modo que as curvas das amostras originais (ZN e ZM) apresentaram o mesmo perfil dos compósitos sintetizados. Caso seja necessária uma quantificação precisa deste composto, pode-se partir de amostras previamente secadas em estufa numa temperatura baixa, para que não haja a degradação da ftalocianina.

CONCLUSÕES E ETAPAS FUTURAS

Foi possível cumprir as primeiras etapas de caracterização dos sólidos sintetizados, além de iniciar os ensaios de adsorção e oxidação da molécula modelo (azul de metileno) para então partir para o sistema de interesse (água contaminada com odoríferos).

Posteriormente, serão refeitos os ensaios de adsorção de modo que os resultados obtidos estejam todos de acordo com o modelo de Langmuir-Freundlich. Será refeita também a análise elementar da amostra

3ZNFcOcPc devido ao erro no aparelho citado anteriormente. Além disso, novos ensaios de oxidação serão feitos para que seja possível estimar melhor como é a cinética da reação estudada como modelo e comparar com aquilo descrito na literatura.

A continuação do projeto será feita com o restante da caracterização do sólido por métodos como microscopia eletrônica de varredura (MEV), método Brunauer-Emmett-Teller (BET) e espectroscopia Raman. Os sólidos também serão analisados por espectroscopia UV-Vis, comparando a presença da ftalocianina em três momentos: após a síntese dos compósitos, após saturação com azul de metileno (anterior ao ensaio de oxidação) e após o ensaio de oxidação. Essa etapa terá como objetivo ver quanto do fotocatalisador é perdido ao longo da reação, já que ele pode, em teoria, promover a sua própria oxidação, o que diminui a eficiência do processo de degradação do composto de interesse.

Após isso, os sobrenadantes dos ensaios de oxidação com o Azul de Metileno, serão analisados por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (GC-MS) e cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrômetro de massas (HPLC-MS), a fim de monitorar os produtos formados ao longo da reação. Isto é importante para garantir que as substâncias formadas não sejam tóxicas ou tenham propriedades semelhantes aos compostos originais, visto que deseja-se tornar a amostra de água própria para o consumo humano.

Caso esses ensaios apresentem resultados satisfatórios, será testado o poder de adsorção e oxidação dos materiais frente a uma amostra de água contaminada com odoríferos, que é a aplicação de interesse. Neste momento, os produtos gerados na reação também serão monitorados por GC-MS e HPLC-MS, pelo mesmo motivo citado anteriormente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. Conjuntura Recursos Hídricos do Brasil 2017 - Relatório pleno. Ministério do Meio Ambiente. (2017).
2. AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. Rumo das mudanças: fatos e tendência. (2009).
3. AGUS, E. et. al. *Odorous Compounds in Municipal Wastewater Effluent and Potable Water Reuse Systems. Environmental Science & Technology*, v. 45, n. 21, p. 9347-9355, out. 2011.
4. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. O problema da escassez da água no mundo. Disponível em <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/informacoes-basicas/tpos-de-agua/o-problema-da-escasez-de-agua-no-mundo/>. Acesso em: 22 mai. 2022.
5. DRIESSEN, H. M. *Odorous Compounds in Water Systems and their Analysis using Solid-Phase Microextraction*. Perth, 2015. Tese de doutorado - *Faculty of Science and Engineering - Curtin University*, 2015.
6. KLIGERMAN, D. C., SANCANARI, S. N., NOGUEIRA, J. M. R. Caminhos para a viabilização da convergência de interesses na despoluição do Rio Guandu, Rio de Janeiro, Brasil. *Cadernos de Saúde Pública*, v. 37, n. 6, p. 1-18, jun. 2021.
7. TOMA, H. E. *Nanotecnologia molecular - materiais e dispositivos*. São Paulo: Bluncher, 2016.
8. ZAITLIN, B., WATSON, S. B. *Actinomycetes in relation to taste and odour in drinking water: Myths, tenets and truths. Water Research*, v. 40, n. 9, p. 1741-1753, abr. 2006.