

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

MATHEUS ZANIVAM MARAFIGA

**AVALIAÇÃO DE ADSORVENTES MAGNÉTICOS PARA REMOÇÃO DE ARSÊNIO
EM ÁGUA**

Porto Alegre

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

MATHEUS ZANIVAM MARAFIGA

**AVALIAÇÃO DE ADSORVENTES MAGNÉTICOS PARA REMOÇÃO DE ARSÊNIO
EM ÁGUA**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Diogo Pompéu de Moraes

Co-orientador: Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos

Porto Alegre

2021

CIP - Catalogação na Publicação

Marafiga, Matheus Zanivam

Avaliação de adsorventes magnéticos para remoção de arsênio em água / Matheus Zanivam Marafiga. -- 2021.
43 f.

Orientador: Diogo Pompéu de Moraes.

Coorientador: João Henrique Zimnoch dos Santos.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto
de Química, Bacharelado em Química, Porto Alegre,
BR-RS, 2021.

1. Adsorção. 2. Química Verde. 3. Core-Shell. 4.
Arsênio. 5. Magnetita. I. Moraes, Diogo Pompéu de,
orient. II. Santos, João Henrique Zimnoch dos,
coorient. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Dr. Diogo Pompéu de Moraes pela confiança depositada em mim e meus projetos.

Ao meu coorientador Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos pelas contribuições ao trabalho, disposição e encorajamento durante o projeto.

Aos colegas do Núcleo de Química Analítica Aplicada e aos colegas Camila Cerveira e Victor Pereira pela companhia, discussões relativas ao trabalho e momentos de descontração.

Ao meu amigo e colega do Laboratório de Espectrometria Atômica, Alan dos Santos da Silva pela orientação e disponibilidade durante todo trabalho além das conversas e ensinamentos que lembrarei sempre.

Aos meus amigos Alexsandro Vieira, Eduarda Flach, João Pedro Gubert, Roberta Zucatti e Rodrigo Morawski pelo privilégio em tê-los perto sempre ao longo de todo o curso, por me inspirarem, pela paciência durante provas e trabalhos e cafés em qualquer horário.

À Anna Carolina Borges Franz; André Vitor Barbosa Souza; Doris Mesquita Borges Franz; Gilberto Rosa Franz; e Juliano Borges Franz pelo apoio, carinho e acolhimento em diversos momentos.

À minha irmã, Valéria Zanivam Marafiga por manter meus pés no chão nos momentos difíceis.

RESUMO

O acesso a fontes de água devidamente tratadas para o uso humano, seja na agropecuária ou para a própria alimentação e higiene, permanece um desafio global. A consequência direta desta realidade é o consumo de água contaminada com elementos químicos de elevada toxicidade, como o arsênio. Embora esteja presente no ambiente em rochas, solo e água por efeitos naturais como erosão, seu uso industrial e mineração facilitam a distribuição deste elemento no ambiente. Entre as espécies químicas de arsênio, as formas inorgânicas de As (III) e As (V) apresentam toxicidade maior, em geral, que seus equivalentes orgânicos. Assim, diferentes métodos de remediação visando reduzir o risco de contaminação crônica por estas espécies são desenvolvidos. Neste contexto, materiais adsorventes reutilizáveis são bastante estudados pela sua fácil aplicação e alta eficiência na remoção de As em águas. Com base nisso, o presente trabalho visa a produção de um adsorvente com propriedades magnéticas aplicável à remoção de uma espécie inorgânica de As em água. Partículas *core-shell* de magnetita e sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) foram sintetizadas e funcionalizadas com um organosilano contendo grupo amino (APTES) para avaliação de sua capacidade na remoção de arsênio pentavalente em água. Uma rota sintética alternativa foi utilizada para síntese de magnetita, empregando extrato obtido a partir de *Cymbopogon citratus* (capim-limão). O recobrimento e funcionalização destas partículas com organosilanos foram realizados pelo método de Stöber. Análises por espectroscopia UV-vis para caracterização do extrato de *C.citratus* e partículas de magnetita, indicaram presença de ferro no extrato. Este foi quantificado por espectrometria de absorção atômica com chama e determinou-se uma concentração de 2 mg L^{-1} de ferro, que foi desconsiderada na síntese de magnetita. Medidas de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) foram realizadas para estudar a influência de diferentes solventes durante a etapa de secagem no diâmetro das partículas de magnetita e posteriormente para caracterização das partículas *core-shell*. A secagem das partículas de magnetita em meio aquoso favoreceu a formação de aglomerados de maior diâmetro, reduzindo a superfície de contato disponível. Assim, etanol foi utilizado como solvente na etapa de secagem e o diâmetro médio de partícula obtido foi de 256 nm. Os diâmetros de partícula de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{APTES}$ determinados foram de 401 nm e 2581 nm, respectivamente. A técnica de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite foi utilizada para avaliar a capacidade de adsorção de As (V) pelas partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{APTES}$. O adsorvente sintetizado apresentou bom desempenho, reduzindo a concentração do analito em mais de 90% em 40 minutos.

Palavras-chave: Magnetita. Sílica funcionalizada. *Core-shell*. Adsorção. Arsênio. Extração em fase sólida. Química verde.

ABSTRACT

The access to properly treated water sources for human use, either in agriculture or in consumption, is a global challenge. The direct consequence is the consumption of contaminated water, containing highly toxic chemical elements, such as arsenic. Although arsenic is present in the environment in rocks, soil and water due to natural effects such as erosion, its industrial applications and mining increasing this element distribution in the environment. Among the arsenic species the inorganic forms of As (III) and As (V) presenting greater toxicity than their organic species. Thus, various remediation methods to reduce the risk of chronic contamination by these species has been developed. In this context, adsorbent materials are extensively studied for their easy application and high efficiency for As removal from water. For these reasons, in the present study an adsorbent with magnetic properties was developed for inorganic arsenic removal from water. Magnetite and silica core-shell particles ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) were synthesized and functionalized with an amine-containing organosilane (APTES) to evaluate their ability to remove pentavalent arsenic from water. An alternative synthetic route was used for the synthesis of magnetite particles using an extract from *Cymbopogon citratus* (lemongrass). The coating and functionalization of these particles with organosilanos were performed using the Stöber method. The UV-vis spectroscopy characterization of the *C. citratus* extract and magnetite particles, shown the presence of iron in the extract. This was quantified by flame atomic absorption spectrometry and a concentration of 2 mg L^{-1} . Dynamic Light Scattering (DLS) measurements were performed to study the influence of different solvents during the drying step on the diameter of magnetite particles and later to characterize the core-shell particles. Drying the magnetite particles in an aqueous media induced the aggregation, reducing the contact surface. Therefore, ethanol was used as solvent in the drying step and the average diameter obtained this way was 256 nm. The $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{APTES}$ particle diameters were 401 nm and 2581 nm, respectively. Graphite furnace atomic absorption spectrometry was used to evaluate the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{APTES}$ adsorption efficiency to As (V). The adsorbent show good results, reducing the analyte concentration by over 90% in 40 minutes.

Keywords: Magnetite. Modified Silica. Core-shell. Adsorption. Arsenic; Solid-phase extraction. Green chemistry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama potencial de redução (E_h) – pH para arsênio a 25 °C e 1 atm. .	13
Figura 2. Espécies comuns de arsênio no ambiente.	14
Figura 3. Publicações por ano para pesquisa com as palavras "Arsenic" AND "adsorption" OR "removal" em período de dez anos (2011 – 2021). Pesquisa realizada na plataforma Scopus (https://www.scopus.com/search/form.uri?display=basic&zone=header&origin=res) em 7 de novembro de 2021.....	17
Figura 4. Estratégias não-cromatográficas para análise de especiação química.	20
Figura 5. Estrutura de espinela inversa da magnetita (Fe_3O_4).	22
Figura 6. Mecanismo geral do método de Stöber.....	23
Figura 7. Suspensão de partículas magnéticas em água.	30
Figura 8. Espectros na região UV-vis de a) Fe_3O_4 ; b) extrato de <i>C.citrus</i> ; c) Fe_3O_4 com extrato como referência.	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Publicações de materiais adsorventes para remoção de arsênio em águas.	16
Tabela 2. Programa de aquecimento utilizado para análise de arsênio por GF-AAS.	32
Tabela 3. Espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) do extrato de <i>C.citratus</i> e Fe ₃ O ₄	35
Tabela 4. Efeito do solvente de secagem no tamanho de partículas de Fe ₃ O ₄ determinado por espalhamento de luz dinâmico (DLS).....	36
Tabela 5. Descrição de sistemas particulados com relação ao PDI.	36
Tabela 6. Análise do diâmetro médio por espalhamento de luz dinâmico (DLS) das partículas Fe ₃ O ₄ , Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ e Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /APTES.	37
Tabela 7. Concentrações de As(V) adsorvido e capacidade de adsorção dos materiais sintetizados, determinados por GF-AAS.	38

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1. ARSÊNIO.....	12
2.2. DISTRIBUIÇÃO AMBIENTAL DE ARSÊNIO	13
2.3. MÉTODOS DE EXTRAÇÃO EM ÁGUA.....	14
2.4. ADSORVENTES.....	17
2.4.1. Adsorção por nanopartículas	18
2.5. QUÍMICA VERDE NA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS	25
3. OBJETIVOS	28
3.1. OBJETIVO GERAL	28
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	28
4. EXPERIMENTAL	29
4.1. MATERIAIS E REAGENTES	29
4.2. SÍNTESE DE PARTÍCULAS <i>CORE-SHELL</i>	29
4.2.1. Síntese verde de partículas de Fe ₃ O ₄	29
4.2.2. Silanização das partículas de Fe ₃ O ₄	31
4.2.3. Funcionalização com grupo amino.....	31
4.3. ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	31
4.4. EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1. CARACTERIZAÇÕES DAS PARTÍCULAS MAGNÉTICAS E EXTRATO DE <i>CYBBOPOGON CITRATUS</i>	33
5.2. DETERMINAÇÃO DO DIÂMETRO MÉDIO DE PARTÍCULA	35
5.3. AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE As (V)	37
6. CONCLUSÃO	39
REFERÊNCIAS.....	40

1. INTRODUÇÃO

O arsênio, um metaloide do grupo quinze na tabela periódica, possui efeitos tóxicos amplamente conhecidos e frequentemente discutidos na literatura. As rotas metabólicas que causam esses efeitos tóxicos variam em razão da espécie química de arsênio presente e concentração. Tratando-se de espécies inorgânicas como As (III) e As (V), os efeitos tóxicos ocorrem mesmo pelo contato com baixas concentrações do elemento, na ordem de partes por bilhão. Apesar da elevada toxicidade, casos de intoxicação aguda por arsênio são incomuns. No entanto a contaminação crônica que ocorre pela exposição contínua ao elemento representa uma ameaça de grande proporção. Sintomas como o desenvolvimento de doenças respiratórias e cardiovasculares podem surgir após meses ou anos do contato inicial, dificultando o rastreamento do elemento até a fonte de contaminação. O principal sintoma associável à intoxicação por espécies químicas de arsênio é a queratose, denominação dada ao desenvolvimento anômalo de queratina concentrada na pele, caracterizada pela formação de placas e bolhas secas na superfície da pele, causando ferimentos e posteriormente câncer de pele, entre outros tipos de câncer.

Em razão da elevada demanda de produção industrial, a contaminação antropogênica das águas está em constante modificação devido a novos processos de produção e descarte inadequado de resíduos. Ainda, a poluição ambiental por arsênio ocorre também devido a processos naturais, como por exemplo, atividade vulcânica e erosão de rochas. A bioacumulação e biomagnificação em diferentes organismos impõem riscos a diferentes espécies devido ao potencial aumento da concentração do poluente no ambiente. Assim, são necessários métodos de remoção de arsênio principalmente em fontes de água utilizadas para consumo humano.

Diversos sistemas de detecção e remediação para contaminantes em águas, como filtração por membranas, floculação e troca iônica, são desenvolvidos e aprimorados, em consonância com o desenvolvimento científico e tecnológico. A adsorção de contaminantes é uma técnica vantajosa por sua relativa simplicidade de implementação e baixo custo operacional. Neste contexto, materiais adsorventes, como óxidos de ferro, são bastante estudados por sua eficiência e propriedades magnéticas que permitem a rápida separação e tratamento do adsorvente para posterior reuso. Contudo, uma dificuldade na aplicação destes materiais reside em

evitar a coagulação do material particulado e oxidação deste, alterando suas propriedades.

Materiais *core-shell* são então produzidos empregando um núcleo (*core*) de óxido de ferro, usualmente magnetita, recoberto por uma fina camada (*shell*) de um material secundário, como sílica. Essa camada externa possui a função de preservar o material interno e, portanto, garantir suas propriedades magnéticas, neste caso, bem como atuar na adsorção do contaminante do meio. O uso de sílica para este fim ainda permite diversas funcionalizações em sua superfície. Assim, um ajuste fino das propriedades do adsorvente é possível, visando a remoção de diferentes espécies químicas de arsênio, constituindo assim uma técnica de especificação química alternativa.

Durante a produção de materiais e técnicas para remediação ambiental deve-se ter em mente que o desenvolvimento e aplicação destes métodos também possuem impactos ambientais, principalmente em casos onde são necessárias múltiplas etapas de síntese e/ou purificação de produtos. O emprego de reagentes oriundos de rejeitos industriais ou de fontes renováveis é uma alternativa simples de minimizar os impactos relacionados a estas etapas de produção de materiais adsorventes.

Com base no apresentado, este trabalho se propõe a apresentar a habilidade de um adsorvente *core-shell* constituído por um núcleo de magnetita (Fe_3O_4), produzida por uma rota alternativa, e sílica funcionalizada com grupos amino na remoção de arsenato (As(V)) em água como proposta para o tratamento de fontes hídricas contaminadas por arsênio.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

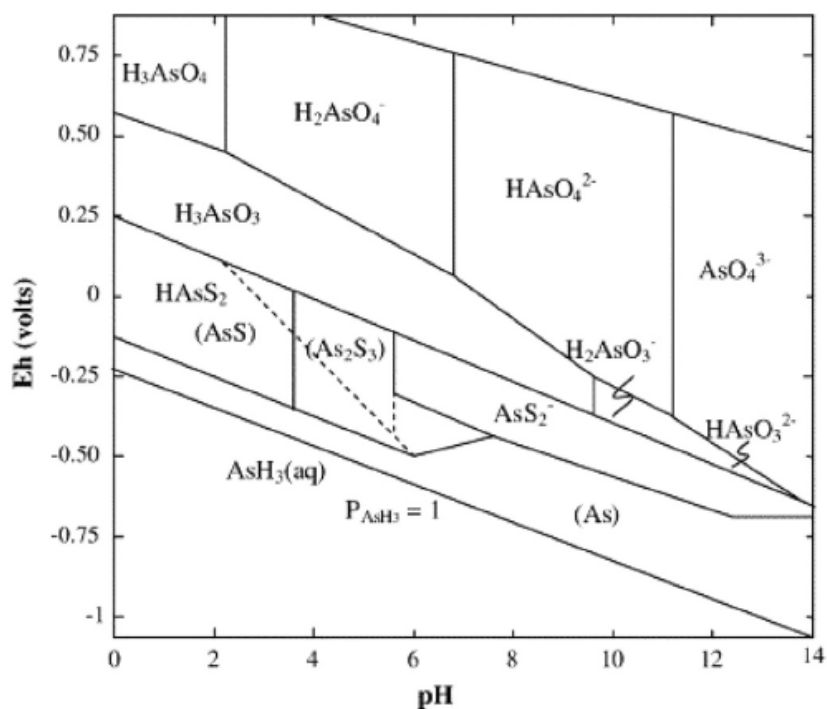
2.1. ARSÊNIO

O arsênio (As) é um elemento presente na natureza em diversos ambientes, sendo encontrado em minérios, em solos e/ou águas. Embora sua toxicidade seja amplamente conhecida e discutida na literatura, atualmente a rota metabólica do As no organismo humano não está completamente elucidada. Acredita-se que a forma inorgânica arsenito (As (III)) liga-se a enzimas contendo grupos -SH (ao menos 200 enzimas), perturbando sua atividade, enquanto arsenato (As (V)) mimetiza grupos fosfato, responsáveis pela produção de ATP (*adenosine triphosphate*, adenosina trifosfato) afetando as reservas de energia do corpo humano (CULLEN, 2008).

Os principais sintomas relacionados à contaminação crônica por arsênio, resultantes da ingestão contínua de pequenas quantidades deste elemento químico, é a formação de placas secas e rugosas na superfície da pele, fenômeno chamado queratose, um acúmulo anormal de queratina na pele, causando feridas e por fim, câncer de pele. Ademais, por afetar diversos outros órgãos pode provocar o desenvolvimento de outros tipos de câncer. Sendo assim, os compostos de arsênio são classificados como carcinogênicos para humanos (IARC, 2009). Apesar disso, diferentes formas químicas de As já foram utilizadas na forma de medicamento, como analgésico; no tratamento de epilepsia e sífilis, entre outros (CULLEN, 2008).

Devido às suas diversas formas químicas encontradas no ambiente e em concentrações variadas, sensíveis à interconversão química por fatores físico-químicos como pH e potencial de redução da fonte (Figura 1), a delimitação de zonas de risco requer um estudo minucioso da distribuição destas espécies em diferentes matrizes, uma vez que as espécies trivalentes são mais tóxicas em comparação às pentavalentes e, de modo geral, as formas inorgânicas apresentam maior toxicidade que seus equivalentes orgânicos (ARDINI; DAN; GROTTI, 2020).

Figura 1. Diagrama potencial de redução (E_h) – pH para arsênio a 25 °C e 1 atm.



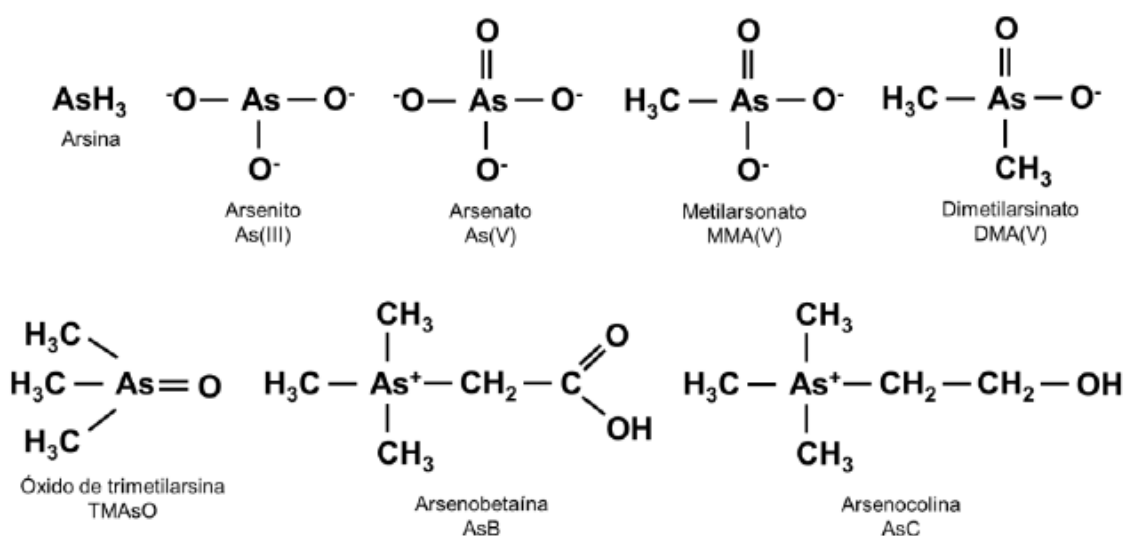
Fonte: KUMAR *et al.*, 2019.

2.2. DISTRIBUIÇÃO AMBIENTAL DE ARSÊNIO

A distribuição de As na crosta terrestre possui origens geogênica e antropogênica sendo a última estimada em 40%. Entre as fontes naturais de arsênio encontram-se minérios como a arsenopirita ($FeAsS$) e vulcões ativos que ao expelirem magma e cinzas transportam também arsênio contido no núcleo terrestre. A atividade humana impulsionou a distribuição deste elemento como resultado da extração carvão e minérios de ferro e ouro, bem como pelo uso de pesticidas contendo arsênio, que embora tenham seu uso banido, permanecem no solo por longos períodos (CULLEN, 2017; FODOR, 2001). O arsênio raramente é encontrado na sua forma elementar; em rochas este usualmente forma minérios contendo ferro, enxofre e oxigênio. No solo, as espécies inorgânicas prevalecem na forma de ânions de ácido arsênico e arsenioso, resultantes da erosão de rochas (FODOR, 2001). Em meio aquoso são encontradas as mesmas formas inorgânicas presentes no solo e algumas espécies orgânicas como ácido metilarsênico, dimetilarsênico (KUMAR *et al.*, 2019).

Ainda, a bioacumulação de As em organismos através do ambiente inclui mais uma variável na distribuição das espécies, onde organismos terrestres apresentam baixas concentrações do elemento, sendo majoritariamente espécies inorgânicas, enquanto que organismos marinhos metabolizam estas espécies em formas orgânicas menos tóxicas como arsenobetaina e arsenocolina (ARDINI; DAN; GROTTI, 2020).

Figura 2. Espécies comuns de arsênio no ambiente.



Fonte: CERVEIRA, 2020.

A crença de que a metilação realizada por estes organismos reduz os riscos da contaminação devido à menor toxicidade associada às espécies orgânicas não deve ser mantida, pois as espécies metiladas de As (III) são mais tóxicas que suas formas inorgânicas, exceto quando comparada a arsina (AsH_3). As espécies de As em ordem decrescente de toxicidade estão representadas abaixo, onde MMA e DMA referem-se às espécies monometiladas e dimetiladas, respectivamente.

$\text{AsH}_3 > \text{MMA (III)} = \text{DMA (III)} > \text{As (III)} > \text{As (V)} > \text{MMA (V)} = \text{DMA (V)} \gg \gg$ arsênio elementar

2.3. MÉTODOS DE EXTRAÇÃO EM ÁGUA

Independente da região estudada, a água é um recurso vital a todos os organismos, sendo utilizada para higiene e alimentação humana, esta última em diferentes níveis, desde a produção e processamento industrial ao cozimento.

Embora existam normas regulatórias para a concentração máxima de arsênio em água, uma quantidade segura para ingestão deste elemento ainda não foi estabelecida. Entre as normas existentes encontram-se: limite de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de arsênio total para água potável determinado pela Organização Mundial da Saúde (OMS, 2018) e adotado por diversos países; limite de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de arsênio total para água engarrafada pela *Food and Drug Administration* (FDA, 2009), dos Estados Unidos.

No Brasil, o limite de arsênio total para água potável passou para $10 \mu\text{g L}^{-1}$ em 2021, determinado pelo Ministério da Saúde brasileiro (DOU, 2021). Apesar das medidas regulatórias, grande parte da população global sequer conta com sistema de saneamento básico, recorrendo a uma única fonte de água acessível e sem nenhum tipo de tratamento prévio (OMS, 2021). Assim, diversos materiais e sistemas para remoção de arsênio em água existem, baseados em princípios físico-químicos como oxidação; precipitação; troca iônica e separação por membranas (KUMAR *et al.*, 2019). Dentre os fatores determinantes para escolha de um método para purificação de águas, destacam-se o custo operacional, recursos humanos e escala a ser empregada.

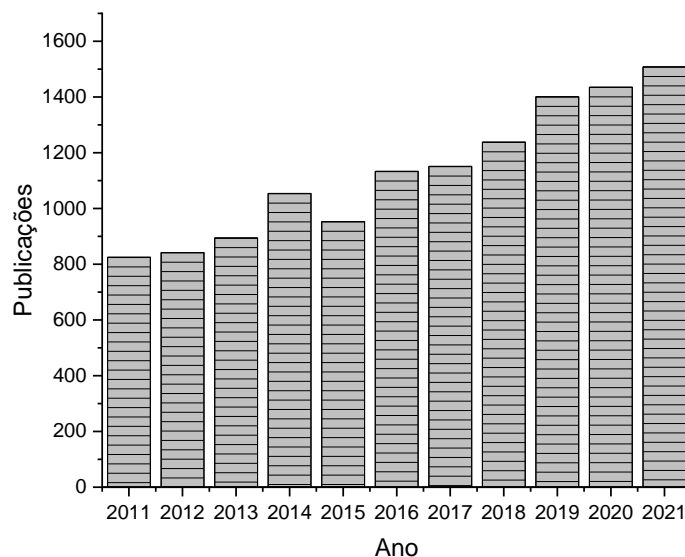
Entre as tecnologias utilizadas, a adsorção constitui uma técnica eficiente e de fácil operação, podendo ser aplicada no local com mínima infraestrutura e custo, sendo viável para áreas rurais e periféricas (ALVAREZ-SILVA *et al.*, 2009). Alguns dos materiais utilizados como adsorventes encontram-se aqueles de origem geológica como óxidos e hidróxidos metálicos de ferro, manganês, cálcio e magnésio; biosorventes como algas, quitosana e compósitos, usualmente constituídos por ao menos um óxido de ferro ou manganês ligado à superfície de carbono ativado ou outros óxidos, por exemplo (KUMAR *et al.*, 2019). Alguns materiais aplicados para a remoção de arsênio em amostras aquosas estão listados na Tabela 1.

Tabela 1. Publicações de materiais adsorventes para remoção de arsênio em águas.

Material	Aplicação	Referência
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$	Remoção de As em água de processo de extração de ouro	FENG, L., 2012
Fe_3O_4	Avaliação da remoção de As inorgânico	ROY, P. K., 2013
Nanotubos de carbono	Remoção de As em água residual	VELIČKOVIĆ, Z. S., 2013
Membranas de celulose modificadas com TiO_2	Especiação de As	ZAWISZA, B., 2020
TiO_2	Avaliação da capacidade de adsorção de As inorgânico e oxidação fotocatalítica	PENA, M. E., 2005
Fe_3O_4	Estudo da relação tamanho de partícula <i>versus</i> adsorção de arsênio	MAYO, J. T., 2007
ZrO_2	Apresentar um novo material e filtro produzido a partir de nanopartículas para remoção de As	CUI, H., 2013

A relevância de temas envolvendo contaminações ambientais por arsênio e uso de sistemas de adsorção como alternativa de remediação pode ser avaliada pelo número de trabalhos ao longo dos anos que buscam de modo geral novos materiais e otimização dos processos envolvidos no tratamento de águas. A distribuição de trabalhos relacionados a adsorção e remoção de arsênio no período de dez anos (2011 – 2021) pode ser observada na Figura 3.

Figura 3. Publicações por ano para pesquisa com as palavras "Arsenic" AND "adsorption" OR "removal" em período de dez anos (2011 – 2021). Pesquisa realizada na plataforma Scopus (<https://www.scopus.com/search/form.uri?display=basic&zone=header&origin=res>) em 7 de novembro de 2021.



A Figura 3 indica uma quantidade crescente de publicações envolvendo a aplicação de adsorventes como método de extração de arsênio em água e que pode estar associada à conscientização da necessidade de atenção a este poluente, que mesmo em pequenas quantidades impõe grandes riscos ao ecossistema. Observa-se que o número de publicações quase dobrou em dez anos, atingindo, no ano de 2021 a marca de aproximadamente quatro publicações por dia relacionadas à adsorção de espécies de As.

2.4. ADSORVENTES

A adsorção é o processo que explora a capacidade de alguns sólidos em concentrar substâncias específicas em uma solução, gasosa ou líquida, em sua superfície. Este processo cessa ao se estabelecer um equilíbrio entre o material adsorvente e a solução que este está em contato. Os métodos mais comuns de utilização destes materiais são sistemas em batelada; em fluxo contínuo ou empregando um leito recheado (*fixed-bed adsorption*).

O primeiro consiste na adição de uma quantidade específica do adsorvente a um volume de solução de concentração conhecida sob agitação mecânica.

Acompanha-se a variação na concentração da espécie de interesse durante um período de tempo, que pode ou não ser suficiente para remoção completa da espécie química da solução. Este método não é apropriado para grandes volumes de solução, sendo implementado durante etapas de caracterização de novos adsorventes. O processo em fluxo contínuo é comumente utilizado em sistemas de tratamento de água residual, na qual em uma etapa do tratamento adiciona-se um adsorvente, como carbono ativado, para remoção de determinadas espécies químicas, a solução passando então para etapas seguintes do tratamento. O terceiro método consiste na passagem da solução de interesse através de uma coluna recheada com o adsorvente e é empregado para remoção de traços de contaminantes de líquidos e gases (TIEN, C. 2019).

Os adsorventes empregados para remoção de arsênio em água, principalmente aqueles derivados de óxidos metálicos, apesar de sua eficiência, também apresentam algumas limitações como a formação de resíduos ricos em arsênio, consequência de processos de coagulação das partículas (HABUDA-STANIĆ; NUJIĆ, 2015).

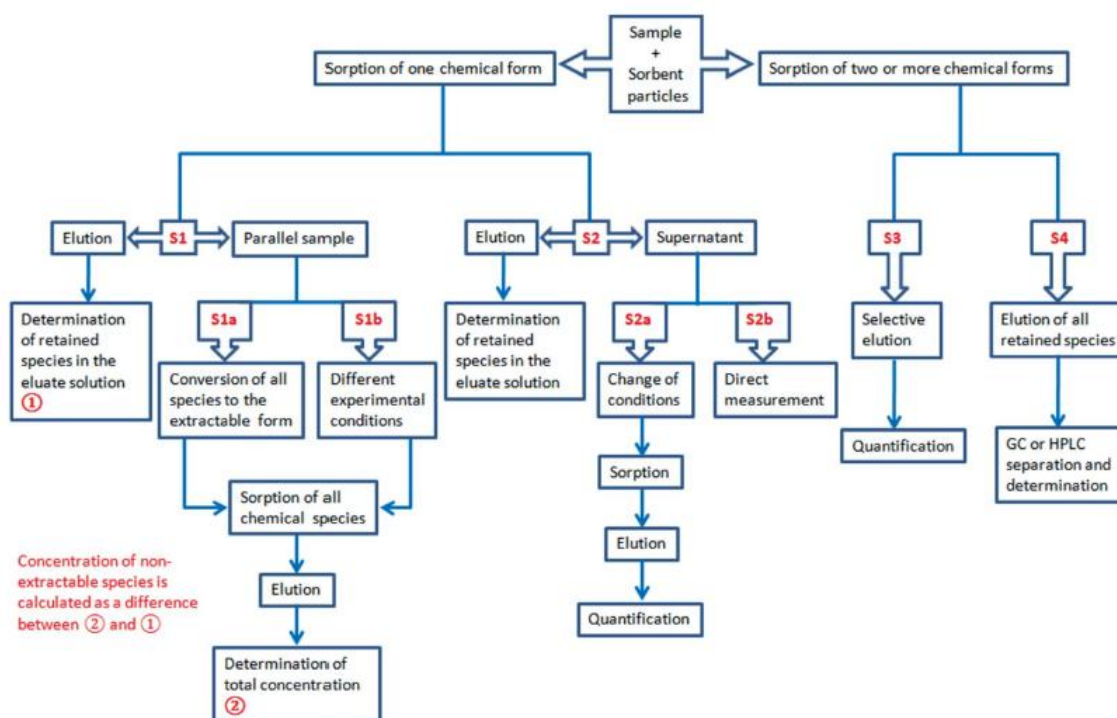
O uso de nanopartículas tem atraído atenção nos últimos anos por sua maior área específica e maior especificidade, resultando em melhora na capacidade de adsorção de contaminantes como metais pesados e As (NICOMEL *et al.*, 2015).

2.4.1. Adsorção por nanopartículas

Partículas em escala nanométrica podem ser utilizadas para remediação e especiação química como alternativa a técnicas hifenadas, reduzindo dessa forma o custo operacional. A Figura 4 apresenta as múltiplas abordagens possíveis ao se utilizar esses materiais para especiação química e quantificação direta ou indireta dos analitos, dependendo se será analisada a solução obtida após a etapa de dessorção dos analitos ou a solução residual obtida após separação do adsorvente.

Diversos métodos para determinação de contaminantes em águas podem ser desenvolvidos, considerando basicamente quantidade de espécies a serem adsorvidas e a técnica analítica escolhida na etapa de quantificação (KARADJOVA *et al.*, 2016).

Figura 4. Estratégias não-cromatográficas para análise de especiação química.



Fonte: KARADJOVA *et al.*, 2016

Apesar das vantagens associadas a esta classe de materiais, estes também possuem desvantagens como tendência à formação de agregados bem como requererem um processo dispendioso em termos financeiros e de agentes químicos para sua separação após tratamento de águas. Uma alternativa que visa prolongar a vida útil destas partículas reside no uso de estabilizantes como amido e carboximetilcelulose (CMT), porém seu uso pode também acarretar na capacidade de dispersão completa do material no meio (HABUDA-STANIĆ; NUJIĆ, 2015).

A fim de reduzir os impactos negativos da etapa de separação e tratamento após a extração, as chamadas nanopartículas magnéticas (*Magnetic NanoParticles*, MNPs), produzidas principalmente a partir de metais como ferro, níquel e cobalto, atraíram a atenção de pesquisadores nos últimos anos devido à capacidade de reduzir o tempo necessário para extração sem comprometer a eficiência de remoção, pois aplicando um campo magnético externo é possível separar as nanopartículas após o tratamento da amostra, evitando assim etapas de centrifugação ou filtração,

reduzindo, portanto, o tempo de ensaio e custos operacionais, mesmo para amostras mais volumosas.

Entre as MNPs mais utilizadas encontram-se de óxidos de ferro, magnetita (Fe_3O_4) e maghemita ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$); estes foram extensivamente reportados na literatura como adsorventes de As, com foco na remoção das espécies inorgânicas e eficiências até dez vezes maiores que seus respectivos em escala micrométrica, muito atribuídas às suas elevadas áreas superficiais (NICOMEL *et al.*, 2015; HABUDA-STANIĆ; NUJIĆ, 2015).

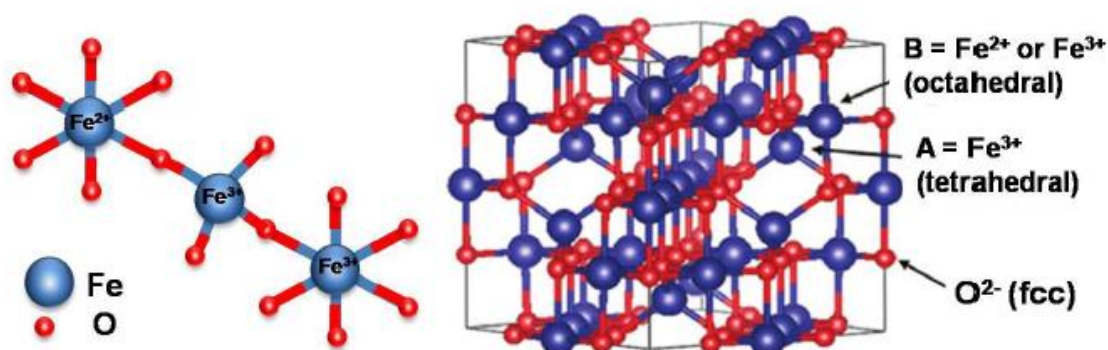
Ao comparar uma série de óxidos metálicos comerciais na adsorção de arsenato (As(V)), Hristovski; Baumgardner e Westerhoff.(2007) reportaram capacidades de remoção de 90% do analito em diferentes amostras de água para alguns dos materiais, entre eles a magnetita e maghemita, salientando a grande capacidade destes na remoção de arsênio em água.

A síntese destas partículas se dá por dois métodos principais, a saber, coprecipitação e solvotérmico (KHARISOV *et al.*, 2012). O primeiro utiliza sais de Fe(III) e Fe(II) em meio aquoso alcalino, na razão estequiométrica $\text{Fe(II)}/2\text{Fe(III)}$, conforme:



A razão estequiométrica da reação é resultante da estrutura de espinela inversa da magnetita (Figura 5) onde sítios octaédricos são ocupados por Fe(II) e Fe(III) enquanto sítios tetraédricos são ocupados apenas por Fe(III); deste modo, a razão estequiométrica deve ser cuidadosamente ajustada no início da reação, uma vez que a cinética de oxidação de Fe(II) é de difícil controle após iniciada; a fim de evitar a oxidação costuma-se realizar a reação sob atmosfera de nitrogênio para expulsão de oxigênio do meio reacional.

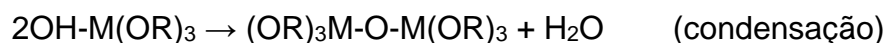
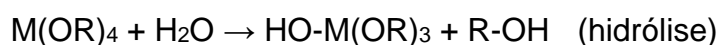
Figura 5. Estrutura de espinela inversa da magnetita (Fe_3O_4).



Fonte: RIVANI *et al.*, 2019.

O método solvotérmico também utilizado na síntese de nanopartículas pode ser definido como “a reação que ocorre em um solvente a temperaturas acima da temperatura de ebulição e pressões acima de 1 bar (100 kPa)”. (NUNES, D. *et al.*, 2019).

Como consequência das elevadas temperatura e pressão, a dissolução dos reagentes no meio é facilitada resultando em maior difusão e mistura dos íons em solução, facilitando também a cristalização dos produtos. Esta é uma técnica que muitas vezes utiliza água como solvente, sendo denominada neste caso como método hidrotérmico, o mesmo tipo de reação que ocorre na crosta terrestre na formação de rochas e minerais. O mecanismo geral de reação pode ser descrito em duas etapas: hidrólise seguida de condensação, conforme (NUNES, D. *et al.*, 2019):



Onde M representa metais como ferro ou titânio e R correspondem a grupos alcóxi, cujo comprimento influencia no tamanho das partículas obtidas; grupos maiores resultam em partículas maiores. Devido à necessidade de elevadas temperaturas, até 250 °C usualmente, e consequente aumento da pressão do sistema, estas reações são realizadas em autoclave revestidos com politetrafluoretileno (PTFE), que evita a corrosão do sistema e proporciona um recipiente inerte para a reação (NUNES, D. *et al.*, 2019).

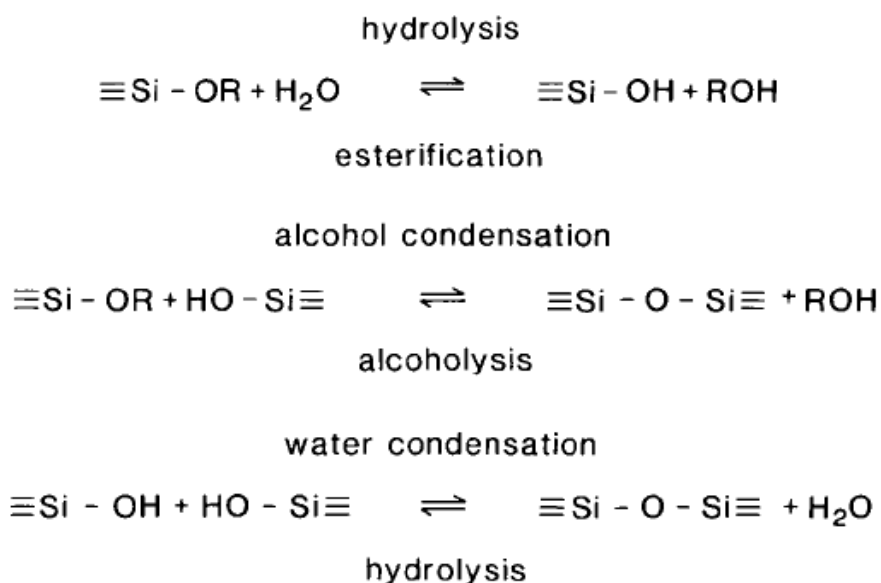
Independentemente da rota sintética empregada na produção de nanopartículas magnéticas, estas sofrem assim como outros materiais particulados o fenômeno de agregação irreversível, denominado coagulação, que neste caso é facilitado devido às propriedades magnéticas intrínsecas destes materiais, além da possibilidade de oxidação devido às condições experimentais e/ou do ambiente.

Com base nisso, a fim de manter as propriedades magnéticas do material e evitar estes problemas, há a possibilidade de recobrimento destes por outros materiais, formando então compósitos em que uma camada externa protege os núcleos magnéticos. Estes materiais chamados *core-shell* (núcleo-casca) são comumente recobertos empregando alumina, grafeno ou sílica, podendo ainda serem funcionalizados posteriormente com objetivo de aumentar a eficiência de adsorção (KARADJOVA *et al.*, 2016).

O recobrimento de partículas magnéticas com sílica a partir de organosilanos é comumente realizado pelo método de Stöber, que consiste na hidrólise destes organosilanos seguida da condensação em soluções alcólicas, empregando amônia como catalisador morfológico, gerando partículas esféricas regulares (STÖBER; FINK; BOHN, 1968).

O mecanismo geral desta reação, ilustrado na Figura 6, é constituído de três equilíbrios químicos, nos quais variações nas proporções entre reagentes, entre outros fatores, regulam o tamanho de partícula obtido.

Figura 6. Mecanismo geral do método de Stöber



Fonte: BRINKER; SCHERER, (1990).

Stöber, Fink e Bohn verificaram que escolha do álcool a ser utilizado afeta a distribuição de tamanhos das partículas e a velocidade da reação, onde álcoois de cadeia menor como metanol apresentam maior velocidade de reação e distribuição de tamanhos mais estreita.

O uso de amônia na reação não apenas proporciona regularidade estrutural, como foi verificado que incrementos na concentração desta no meio reacional resultavam em aumento no tamanho de partículas. Ainda, a proporção de água afeta diretamente a etapa de condensação, onde em ausência de amônia, a formação de agregados irregulares ocorre como consequência de reações de hidrólise e condensação sequenciais.

Relatos de materiais *core-shell* constituídos de magnetita@sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) funcionalizados são encontrados na literatura, para adsorção de metais como Cd, Cu e Pb (HUANG; HU, 2008); Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Au (LI *et al.*, 2011) e Hg (MA *et al.*, 2016; VYAS, G.; BHATT, S.; PAUL, P., 2020).

Entre estes estudos, alguns pesquisadores avaliaram o potencial destas partículas na remoção de As em água. Feng *et al.*, (2017) demonstraram que partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ funcionalizadas com TiO_2 possuem capacidade de adsorção de 30 mg/g para As (III) após 24 h de contato. Zhang *et al.* (2012), utilizando partículas funcionalizadas com poli(1,2-diaminobenzeno) para remoção de As(III) atingiram uma capacidade ótima de adsorção de 84 mg/g. Sadani *et al.* (2020) produziram partículas com capacidade acima de 100 mg/g após polimerização com vinilpiridina para remoção seletiva de arsenato (As (V)). Empregando planejamento fatorial para otimização dos parâmetros de adsorção, Sheikhmohammadi *et al.* (2018) sintetizaram um adsorvente que, aplicando os parâmetros ótimos removeu até 92% de arsenato, corroborando com o previsto pelo planejamento.

2.5. QUÍMICA VERDE NA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS

A história da química verde pode ser retratada desde o final da década de 1960, sendo estabelecida em doze princípios descritos por Paul Anastas e John Werner em 1998 no livro *Green Chemistry: Theory and Practice*. Alguns dos princípios podem ser resumidos na redução de resíduos e subprodutos gerados; busca por reagentes e produtos de menor toxicidade e uso de matérias de matérias renováveis. No entanto,

a busca por implementar um ou mais princípios torna-se mais difícil a medida que se aumenta a escala de produção; uma alternativa proposta em escala laboratorial pode não ser viável economicamente à indústria e por fim ser descartada (DE MARCO, 2019).

Neste contexto, a produção de materiais a partir de fontes renováveis é uma alternativa simples de implementação da química verde, usualmente empregando matérias extraídas de resíduos industriais produzidos em larga escala ou de produtos vegetais de fácil obtenção. Com o desenvolvimento da nanotecnologia e paralelamente, a conscientização dos efeitos ambientais atrelados às operações unitárias de processos químicos industriais, a implementação de princípios de química verde no desenvolvimento tecnológico de nanopartículas e adsorventes apresenta uma tendência em pesquisa e estudo.

Tratando-se de nanopartículas magnéticas (MNPs) derivadas de ferro, estas apresentam grande potencial de aplicação no tratamento de contaminantes ambientais, conforme supracitado, atraindo assim diversos estudos nos últimos anos quanto à sua síntese, modificação e aplicação.

A fim de minimizar os possíveis efeitos negativos relacionados a esta produção desta promissora classe de materiais, o princípio de produção destas partículas empregando extratos de fontes renováveis torna-se interessante. Alguns estudos com essa finalidade incluem o uso de extrato de casca de laranja (MOHAMED *et al.*, 2021); de casca de *Lathyrus sativus*, uma espécie de ervilha (DHAR *et al.*, 2021); extrato de folhas de *Ruellia tuberosa* (VASANTHARAJ *et al.*, 2019), extrato das vagens de *Ceratonia siliqua* (AKSU; YILDIZ; DEMIREZEN, 2019).

Em um estudo recente, Patiño-ruiz *et al.* (2021) avaliaram comparativamente os impactos ambientais da produção de nanopartículas magnéticas, no caso, magnetita, por duas rotas sintéticas: coprecipitação e uma síntese alternativa empregando folhas de *Cymbopogon citratus* (capim-limão). O estudo indica que em ambos os métodos, em escala laboratorial, os maiores impactos ambientais estão relacionados ao consumo de energia elétrica e uso de combustíveis fósseis (carvão) para geração desta; grande volume de etanol, utilizado em etapas de purificação dos materiais e geração de resíduos na produção de sais de Fe (II) e Fe (III).

Estes fatores contribuem de diferentes maneiras e em magnitudes variadas para a contaminação do ecossistema marinho principalmente, porém devido ao

método de coprecipitação requerer mais tratamentos químicos para produção dos reagentes e para tratamento de volumes maiores de resíduos, a síntese alternativa empregando extrato de *C.citratus* mostra-se viável e interessante em termos de química verde.

Baseado na problemática da contaminação crescente de águas por arsênio resultante do aumento da contribuição antropogênica na distribuição deste elemento químico no ambiente; interesse crescente em métodos de menor custo financeiro e fácil implementação para purificação dos recursos hídricos e considerando também os impactos ambientais relativos à estes processos de purificação, o presente trabalho busca desenvolver e apresentar um adsorvente com propriedades magnéticas para remoção de arsênio em água, bem como reduzir os efeitos ambientais adversos pela aplicação do conceito de química verde na produção deste material.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar o potencial de um compósito *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ funcionalizado com grupos amino na adsorção de uma espécie inorgânica de arsênio em água.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Estabelecer uma rota sintética verde na produção de partículas de Fe_3O_4 utilizando extrato natural de *C.citrus* como alternativa à rota sintética usual de co-precipitação;

Realizar a silanização das partículas de magnetita pelo método de Stöber, gerando um compósito tipo *core-shell* passível de funcionalização;

Aplicar o compósito sintetizado na remoção de uma espécie inorgânica de arsênio (As (V)).

4. EXPERIMENTAL

4.1. MATERIAIS E REAGENTES

Folhas secas de *C.citratius* foram obtidas no comércio local. Água ultrapurificada em sistema Milli-Q® foi utilizada na síntese das partículas, assim como no preparo dos padrões de As (V). Carbonato de sódio e etanol absoluto (99,5 %) foram adquiridos junto à empresa Merck. Cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foi obtido de Synth. Isopropanol (anidro, 99,5%) foi obtido através da empresa Sigma-Aldrich. Tetraetilortossilicato (TEOS, 99%) e (3-Aminopropil)triétoxissilano (APTES, 99%) foram adquiridos de Sigma-Aldrich. Hidróxido de amônio (NH_4OH , 26%) foi obtido de Vetec.

4.2. SÍNTESE DE PARTÍCULAS CORE-SHELL

A síntese de partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ e sua posterior funcionalização foi realizada em três etapas distintas, a saber: síntese verde de magnetita empregando extrato de *C.citratius*; silanização das partículas magnéticas pelo método de Stöber e funcionalização também pelo método de Stöber modificado.

4.2.1. Síntese verde de partículas de Fe_3O_4

Para a produção das partículas de magnetita foi utilizado extrato de *C.citratius* (capim-limão) conforme descrito por PATIÑO-RUIZ *et al.* (2020).

Folhas de *C. citratius* previamente secas em estufa a 60 °C durante 24 h foram moídas em moinho de facas (modelo IKA A11 Basic). Aproximadamente 100 g de folhas moídas foram adicionadas a 800 mL de água ultrapura sob agitação constante a 80 °C até redução do volume a 100 mL. Após, a mistura foi filtrada em peneira seguida de filtração utilizando sistema manifold com filtro de 0,20 microns. O líquido resultante de intensa coloração marrom foi armazenado ao abrigo de luz e calor.

Em seguida foram preparadas duas soluções de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: uma em água ultrapura e outra em extrato. Para tanto, em um béquer foram adicionados 10 mL do extrato obtido anteriormente e aproximadamente 702,8 mg de $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ para uma concentração final de 0,26 mol L⁻¹; esta foi mantida sob agitação a 60 °C durante uma hora. A segunda solução ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,56 mol L⁻¹) foi preparada utilizando-se 10 mL

de água ultrapura seguida da adição de 1,41 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Após o tempo necessário para preparo da solução de Fe(II) em extrato, as soluções foram misturadas e então a temperatura foi elevada a 85 °C.

Ao atingir a temperatura de 85 °C, iniciou-se a adição gota-a-gota de 3,75 mL de Na_2CO_3 ($0,75 \text{ mol L}^{-1}$) com adições posteriores de 2,5 mL a cada dez minutos durante uma hora, alcançando pH final entre 10 e 12. A adição deve ser controlada e executada com cuidado devido a intensa formação de espuma, que como consequência pode provocar projeção da solução.

Ao final da reação, o sólido escuro obtido foi separado por decantação e resuspenso em 45 mL de água ultrapura. Para a purificação do sólido, 0,5 mL desta suspensão foram misturados a 1 mL de água ultrapura em tubo tipo eppendorf e submetidos a centrifugação a 12.000 RPM, durante 10 minutos. Após, o sobrenadante foi descartado e este procedimento repetido três vezes. Ao final das lavagens com água, ao sólido foram adicionados 0,5 mL de etanol absoluto. A mistura foi colocada em banho de ultrassom por 10 minutos, a fim de ressuspender o sólido e, então centrifugada a 12.000 RPM por 10 minutos. Este processo foi repetido três vezes. Ao fim da purificação, o sólido foi seco em estufa a 70 °C, durante 2 h.

A propriedade magnética do produto obtido foi avaliada qualitativamente, aproximando um ímã de neodímio-ferro-boro (4x4x4 mm) de uma suspensão de partículas em água, como prova de conceito (Figura 7).

Figura 7. Suspensão de partículas magnéticas em água.



4.2.2. Silanização das partículas de Fe₃O₄

Para obtenção de partículas Fe₃O₄@SiO₂ que permitem posterior funcionalização utilizou-se o método de Stöber. Para tanto, 100 mg do sólido obtido na primeira etapa foram pesadas e ressuspensas em mistura de 8,55 mL de isopropanol e 0,80 mL de água com auxílio de ultrassom durante 10 minutos. Após, adicionou-se 0,57 mL de NH₄OH concentrado à suspensão sob agitação branda e 85,5 µL de TEOS, gota-a-gota. A reação procedeu durante 12 h à 25 °C. O sólido final foi purificado conforme descrito no item 3.2.1.

4.2.3. Funcionalização com grupo amino

A funcionalização com APTES (3-aminopropiltriétoxissilano) se deu de modo similar à silanização, conforme: 32,4 mg de Fe₃O₄@SiO₂ foram pesadas e ressuspensas em 9,72 mL de isopropanol com auxílio de ultrassom durante 10 minutos. Sob agitação branda adicionou-se 0,24 mL de NH₄OH concentrado seguido de 32,4 µL de APTES gota-a-gota. A reação foi mantida a 35 °C durante 1 h. Após, a temperatura foi elevada a 85 °C e mantida durante 6 h. O sólido final foi lavado e seco conforme descrito no item 3.2.1.

4.3. ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO Fe₃O₄@SiO₂

Espectroscopia UV-vis foi realizada em espectrômetro Cary 100 (Varian) no modo varredura com comprimentos de onda entre 800 e 200 nm, a uma velocidade de varredura de 300 nm por minutos e resolução óptica de 2 nm, a fim de avaliar a possível determinação de ferro no extrato de *C.citratu*s, em comparação às partículas de Fe₃O₄. As amostras foram preparadas a uma concentração de 5 mg/mL em água ultrapura. Para a amostra de Fe₃O₄, as partículas foram previamente ressuspensas em banho de ultrassom durante 30 minutos para homogeneização.

Espectrometria de absorção atômica em modo chama foi realizada em equipamento AAnalyst 200 (PerkinElmer) equipado com lâmpada de cátodo oco para determinação de ferro no extrato de *C.citratu*s e suspensão de Fe₃O₄. A linha espectral de absorção monitorada foi de 248,33 nm e para correção de fundo foi utilizada

lâmpada de deutério. Utilizou-se uma mistura de acetileno (combustível) e ar (oxidante) a uma vazão de e $2,5 \text{ L min}^{-1}$ e 10 L min^{-1} , respectivamente.

As amostras foram as mesmas utilizadas na determinação por UV-vis, realizando diluições consecutivas em água ultrapura, quando necessário.

Medidas de espalhamento dinâmico de luz (DLS) foram realizadas em equipamento ZetaSizer Nano S90, para avaliação da influência do solvente de secagem no diâmetro médio das partículas e determinação do diâmetro médio das partículas após cada etapa de síntese.

4.4. EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção foram realizados a partir de 50 mL de solução padrão de As (V) de concentração $20 \mu\text{g L}^{-1}$, à qual foram adicionados 10 mg de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{APTES}$. As partículas foram ressuspensas em banho de ultrassom durante 5 minutos. A mistura foi mantida sob agitação branda durante 40 minutos a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Após, a solução foi centrifugada a 12.000 RPM durante 15 minutos, o sobrenadante coletado e acidificado com HNO_3 concentrado para uma concentração final de 0,2% (v/v) de ácido. Então prosseguiu-se para a quantificação de As(V) residual por absorção atômica com forno de grafite (GF-AAS).

A análise foi realizada em espectrômetro de absorção atômica PinAAcle 900T em modo forno de grafite equipado com lâmpada de descarga sem eletrodos (EDL, *Electrodeless Discharge Lamp*). A linha espectral selecionada foi de 193,70 nm com fenda espectral de 0,7 nm. A correção de fundo foi feita por efeito Zeeman e o modo de integração selecionado foi em área (absorvância por segundo). Utilizou-se como modificador químico 5 μL de uma solução de nitrato de paládio 0,1% (m/m) adquirido de Merck. Para injeção da amostra utilizou-se um volume de 20 μL . Todas as análises foram realizadas em triplicata. O programa de aquecimento empregado está descrito na Tabela 2, onde as etapas 3 e 4 correspondem às etapas de pirólise e atomização respectivamente.

Tabela 2. Programa de aquecimento utilizado para análise de arsênio por GF-AAS.

Etapa	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Tempo de rampa (s)	Tempo de espera (s)	Fluxo interno (mL/min)	Gás
1	110	15	20	250	Argônio

2	130	15	30	250	Argônio
3	1200	15	20	250	Argônio
4	2000	0	4	0	Argônio
5	2200	1	3	250	Argônio

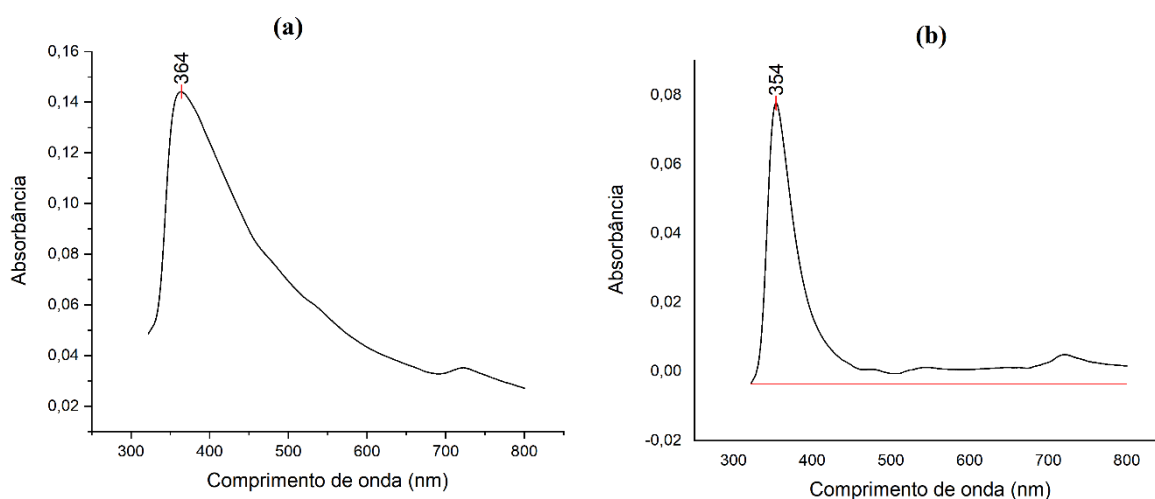
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

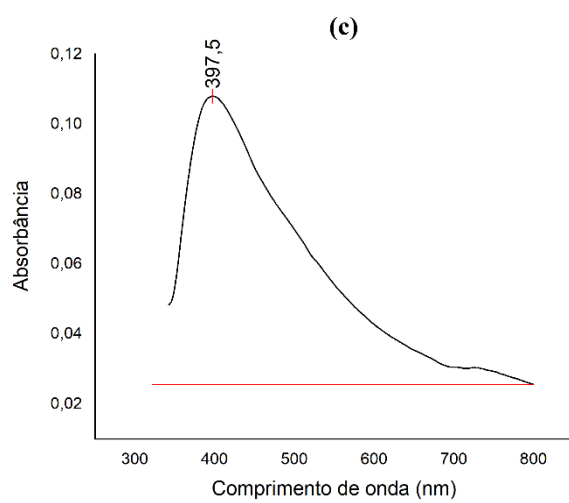
5.1. CARACTERIZAÇÕES DAS PARTÍCULAS MAGNÉTICAS E EXTRATO DE *CYMBOPOGON CITRATUS*

As varreduras por UV-vis apresentadas na Figura 8 mostram apenas uma absorção tanto, pelas partículas de Fe_3O_4 quanto pelo extrato.

Percebe-se que as absorções nas amostras de extrato e Fe_3O_4 ocorrem na mesma região entre 350 - 400 nm, indicando provável presença de ferro naturalmente no extrato, que pode afetar o tamanho de partícula por conta de variações na concentração de ferro no meio reacional.

Figura 8. Espectros na região UV-vis de a) Fe_3O_4 ; b) extrato de *C.citratus*; c) Fe_3O_4 com extrato como referência.





Apesar da absorção no UV-Vis das partículas ser mais intensa comparada ao extrato, não constitui informação suficiente sobre a composição do extrato ou partículas. Assim, a absorção atômica com chama foi utilizada para determinação direta de ferro no extrato e na suspensão de Fe_3O_4 . Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) do extrato de *C.citrus* e Fe_3O_4 .

Amostra	Fator de diluição	Concentração (mg L⁻¹)	Desvio Padrão (mg L⁻¹)	DPR (%)
Extrato	-	2,043	0,0004	0,3
Extrato	10	0,338	0,0002	1,5
Extrato	100	0,059	0,0005	14,3
Fe_3O_4	300	3,431	0,0037	1,5

DPR = desvio padrão relativo

Observa-se por absorção atômica a presença de ferro no extrato, no entanto sua concentração é desprezível quando comparado com a suspensão de magnetita, visto que o extrato puro possui menor concentração que a suspensão de magnetita extremamente diluída e, portanto, assume-se que não haja interferência na síntese das partículas.

A diferença observada entre os resultados obtidos a partir de diferentes fatores de diluição para o extrato pode ser resultado da distribuição heterogênea do material particulado em suspensão. A homogeneidade a nível molecular somente é atingida para aqueles compostos totalmente dissolvidos em solução, sendo assim, é possível inferir que não há distribuição homogênea dos compostos de Fe em suspensão no extrato. No entanto, esses resultados são suficientes para que seja possível estimar a concentração de Fe no extrato utilizado como material de partida para a produção de partículas de Fe_3O_4 .

5.2. DETERMINAÇÃO DO DIÂMETRO MÉDIO DE PARTÍCULA

Foi avaliada a influência do solvente de secagem no tamanho das partículas sintetizadas, haja vista que, a classificação do solvente pode induzir a agregação de

partículas e conseqüentemente o diâmetro das mesmas. A Tabela 4 mostra os diâmetros médios e os índices de polidispersidade (PDI) em três amostras.

Tabela 4. Efeito do solvente de secagem no tamanho de partículas de Fe_3O_4 determinado por espalhamento de luz dinâmico (DLS).

Amostra	Solvente de secagem	Diâmetro médio (nm)	PDI
MP - A	EtOH/H ₂ O	295,13	0,267
MP - B	H ₂ O	501,60	0,407
MP -C	EtOH	256,23	0,254

PDI= Índice de polidispersidade

Nota-se pelas amostras A e B que a presença de água no meio causa agregação das partículas, sendo necessárias algumas lavagens com etanol a fim de remover completamente a água do meio para secagem, como mostrado pela amostra C de menor tamanho.

Ainda, todas as amostras apresentam índice de polidispersidade (PDI) elevado independentemente do solvente de secagem. Visto que o PDI em termos físicos é um indicador de heterogeneidade do raio hidrodinâmico das partículas no sistema, sendo que quanto maior o seu valor, mais polidisperso é o sistema, conclui-se que o sistema apresenta uma larga distribuição de diâmetros em torno do valor médio de 295,13 nm. A Tabela 5 apresenta descrições de um sistema particulado com relação ao PDI.

Tabela 5. Descrição de sistemas particulados com relação ao PDI.

PDI	Descrição do sistema
0	Uniforme, monodisperso. Todas as partículas possuem mesmo diâmetro
0 – 0,1	Aproximadamente monodisperso. A distribuição de diâmetros é estreita
0,1 – 0,4	Sistema polidisperso
> 0,4	Sistema extremamente polidisperso. Distribuição de diâmetros pode indicar múltiplas populações

Fonte: LEONG *et. al.*, 2018.

Análises de espalhamento de luz dinâmico foram realizadas após cada síntese, com finalidade de avaliar se as etapas de silanização e funcionalização foram efetivas, através das diferenças nos diâmetros após cada etapa sintética, bem como possíveis efeitos de agregação, avaliando variações do índice de polidispersidade. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6. Análise do diâmetro médio por espalhamento de luz dinâmico (DLS) das partículas Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{APTES}$.

Amostra	Solvente de secagem	Diâmetro médio (nm)	PDI
Fe_3O_4	EtOH	256,23	0,254
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	EtOH	401,3	0,395
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{APTES}$	EtOH	2581	0,394

PDI= Índice de polidispersidade

Verifica-se pelo aumento no diâmetro médio das partículas de magnetita, passando de 256 nm a 401 nm, que a etapa de silanização foi concluída com êxito. No entanto, avaliando o PDI das partículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, percebe-se que a dispersão do sistema aumentou consideravelmente. Este resultado é consequência da ampla distribuição de tamanhos inicial e da tendência apresentada tanto pelas partículas de magnetita quanto por sílica e formar aglomerados.

Após a etapa de funcionalização com APTES houve a formação de aglomerados, dado o diâmetro médio cinco vezes maior quando comparado às partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. Este resultado pode estar associado à temperatura utilizada na síntese, visto que o aumento na temperatura resulta em aumento na etapa de condensação de organosilanos.

5.3. AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE As (V)

A Tabela 7 mostra os resultados preliminares dos ensaios de adsorção empregando partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{APTES}$. A concentração de As (V) adsorvido foi calculada indiretamente pela diferença entre concentração inicial e final das soluções (1). A capacidade de adsorção (q) foi estimada de acordo com a equação (2):

$$C = C_0 - C_f \quad (1)$$

$$q = \frac{C_e V}{m} = \frac{(C_0 - C) V}{m} \quad (2)$$

Onde C ($\mu\text{g L}^{-1}$) é a concentração de As (V) adsorvida pelo material; C_0 e C_f são, respectivamente, as concentrações inicial e final de As (V) em solução, em $\mu\text{g L}^{-1}$; q ($\mu\text{g/g}$) é a capacidade de adsorção do material; V (L) é o volume de solução utilizado e m (g) a massa de adsorvente utilizada.

Tabela 7. Concentrações de As(V) adsorvido e capacidade de adsorção dos materiais sintetizados, determinados por GF-AAS.

Amostra	As (V) adsorvido ($\mu\text{g L}^{-1}$)	As (V) adsorvido (%)	q ($\mu\text{g/g}$)	DPR (%)
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	15,43±0,07	77,13	77,15	1,52
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{APTES}$	18,96±0,06	94,78	94,8	5,49
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{APTES}^a$	19,47±0,04	97,35	97,35	6,97

Condições: 10 mg de adsorvente; 50 mL de solução As(V) 20 $\mu\text{g L}^{-1}$; agitação mecânica durante 40 minutos e 25 °C. **a)** Após 24h de contato com adsorvente.

DPR = desvio padrão relativo

Verifica-se que as partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, funcionalizadas ou não, apresentam capacidade de adsorção de As (V). No entanto, a funcionalização acresceu em quase 20% a eficiência do adsorvente, o que evidencia o potencial de grupos amino para extração de espécies de arsênio. Além disso, verificou-se que em 40 minutos, o tempo de duração dos ensaios, as partículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{APTES}$ não atingiram a saturação visto que após 24 h de contato com a solução padrão a 25 °C e sem agitação, a concentração do analito em solução reduziu ainda mais, com a concentração de arsênio adsorvido passando de 94,78% para 97,35%.

6. CONCLUSÃO

Partículas magnéticas *core-shell* de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ funcionalizadas com grupo –NH apresentaram eficiência superior a 90% na remoção de As (V).

A síntese alternativa de magnetita utilizando extrato de *C.citrus* foi evidenciada, sendo passível de otimização em estudos futuros.

Análises de espectroscopia no UV-Vis e espectrometria de absorção atômica com chama indicaram concentrações desprezíveis de ferro no extrato de *C.citrus*, não requerendo portanto processos de purificação prévia às reações.

Medidas de espalhamento dinâmico de luz evidenciaram a importância da remoção completa de água após a síntese de nanopartículas, previamente à secagem, a fim de evitar a agregação de partículas e coagulação. Ainda, a determinação do diâmetro médio das partículas após cada etapa de síntese indicou a formação de partículas *core-shell* de Fe_3O_4 com diâmetro de 401,3 nm. Durante a etapa de funcionalização das partículas a formação de aglomerados foi evidenciada pelo diâmetro médio de 2581 nm. Todas as partículas sintetizadas apresentaram ampla distribuição de tamanhos, sendo assim consideradas polidispersas.

Empregando análise de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite foi possível demonstrar a boa capacidade de adsorção das partículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{APTES}$ frente à espécie química arsenato (As (V)), removendo 94% do analito em menos de uma hora.

Desta forma, obteve-se êxito na implementação de uma rota sintética alternativa para produção de partículas com propriedades magnéticas a partir de um extrato natural. Um material *core-shell* foi obtido pela silanização das partículas de Fe_3O_4 empregando o método de Stöber. O mesmo método foi utilizado para funcionalização destas com grupos amino. O adsorvente produzido, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{APTES}$ foi eficiente para remoção de uma espécie de arsênio em água, sendo, portanto, uma alternativa interessante como técnica de purificação de recursos hídricos.

Como perspectivas de novos estudos encontram-se a avaliação das condições ótimas para síntese de magnetita empregando extrato natural; caracterização das propriedades magnéticas; morfológica e da composição química das partículas

sintetizadas em cada etapa e determinação das condições ótimas para remoção de As (V).

REFERÊNCIAS

AKSU DEMIREZEN, D.; YILDIZ, Y. Ş.; DEMIREZEN YILMAZ, D. Amoxicillin degradation using green synthesized iron oxide nanoparticles: Kinetics and mechanism analysis. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, [s. l.], v. 11, September 2018, 2019.

ALVAREZ-SILVA, M. *et al.* Adsorption of As (V) onto goethite: experimental statistical optimization. In: BUNDSCHUC, J. *et al.* **Natural arsenic in groundwaters of Latin America**, [s. l.]: CRC Press/Balkema, vol. 1, 2009. Cap. 57, p. 527-534.

ARDINI, F., DAN, G.; GROTTI, M. Arsenic speciation analysis of environmental samples. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, [s. l.], v. 35, n. 2, p. 215–237, 2020.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Hydrolysis and Condensation II: Silicates. In: BRINKER, C J.; SCHERER, G. W. (org.). **Sol-Gel Science**. San Diego: Academic Press, 1990. Cap. 3 p. 96–233.

CERVEIRA, C. **Análise de especiação química de arsênio em arroz por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos e aprisionamento criogênico**. 2020. 106 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, junho de 2020.

CUI, Hang *et al.* Exceptional arsenic (III,V) removal performance of highly porous, nanostructured ZrO₂ spheres for fixed bed reactors and the full-scale system modeling. **Water Research**, [s. l.], v. 47, n. 16, p. 6258–6268, 2013.

CULLEN, W. R. Arsenic is everywhere. In: CULLEN, W. R., REIMER, K. J. **Arsenic is everywhere: cause for concern?** [S. l.]: The Royal Society of Chemistry, 2017. Cap. 2, p. 8–48.

CULLEN, W. R. Medicinal Arsenic : Toxic Arsenic. In: CULLEN, W. R. **Is Arsenic aphrodisiac? The sociochemistry of the element** [S. l.]: The Royal Society of Chemistry, 2008. Cap. 1, p. 1-55.

DE MARCO, B. A. *et al.* Evolution of green chemistry and its multidimensional impacts: A review. **Saudi Pharmaceutical Journal**, [s. l.], v. 27, n. 1, p. 1–8, 2019.

DHAR, P. K. *et al.* Green synthesis of magnetite nanoparticles using Lathyrus sativus peel extract and evaluation of their catalytic activity. **Cleaner Engineering and Technology**, [s. l.], v. 3, p. 100117, 2021.

DOU, Diário Oficial da União. Portaria GM/MS N° 888, de maio de 2021 sobre Procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. < <https://www.in.gov.br/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>>. Acessado em 29 de novembro de 2021.

FDA Compliance Guide: Bottled Water and Arsenic, 2009. <https://www.fda.gov/regulatory-information/search-fda-guidance-documents/small-entity-compliance-guide-bottled-water-and-arsenic> Acessado em 29 de novembro de 2021.

FENG, C. *et al.* Removal of arsenic from alkaline process waters of gold cyanidation by use of Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ nanosorbents. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 110, December 2016, p. 40–46, 2017.

FENG, L. *et al.* Superparamagnetic high-surface-area Fe₃O₄ nanoparticles as adsorbents for arsenic removal. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 217–218, p. 439–446, 2012.

FODOR P. Arsenic speciation in the environment. *In*: EBDON, L. *et al.* (org.). **Trace element speciation for environment, food and health**. [S. l.]: The Royal Society of Chemistry, 2001. Cap. 11, p. 196–210.

HABUDA-STANIĆ, M.; NUJIĆ, M. Arsenic removal by nanoparticles: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 22, n. 11, p. 8094–8123, 2015.

HRISTOVSKI, K.; BAUMGARDNER, A.; WESTERHOFF, P. Selecting metal oxide nanomaterials for arsenic removal in fixed bed columns: From nanopowders to aggregated nanoparticle media. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 147, n. 1–2, p. 265–274, 2007.

HUANG, C.; HU, B. Silica-coated magnetic nanoparticles modified with γ -mercaptopropyltrimethoxysilane for fast and selective solid phase extraction of trace amounts of Cd, Cu, Hg, and Pb in environmental and biological samples prior to their determination by inductively co. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, [s. l.], v. 63, n. 3, p. 437–444, 2008.

IARC, International Agency for Research on Cancer. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Volume 100C, 2009. <https://publications.iarc.fr/Book-And-Report-Series/Iarc-Monographs-On-The-Identification-Of-Carcinogenic-Hazards-To-Humans/Arsenic-Metals-Fibres-And-Dusts-2012>. Acessado em 29 de novembro de 2021.

KARADJOVA, I. *et al.* Nanomaterials for elemental speciation. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, [s. l.], v. 31, n. 10, p. 1949–1973, 2016.

KHARISOV, B. I. *et al.* Iron-containing nanomaterials: Synthesis, properties, and environmental applications. **RSC Advances**, [s. l.], v. 2, n. 25, p. 9325–9358, 2012.

KUMAR, R. *et al.* Emerging technologies for arsenic removal from drinking water in rural and peri-urban areas: Methods, experience from, and options for Latin America. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 694, p. 133427, 2019.

LEONG, S. S. *et al.* Dynamic Light Scattering: Effective Sizing Technique for Characterization of Magnetic Nanoparticles. *In*: SHARMA, Surender Kumar (org.). **Handbook of Materials Characterization**. Springer International Publishing, 2018. Cap.3 p. 77–111.

LI, Y. *et al.* Displacement solid-phase extraction on mercapto-functionalized magnetite microspheres for inductively coupled plasma mass spectrometric determination of trace noble metals. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 692, n. 1–2, p. 42–49, 2011.

MA, Shishuai *et al.* Magnetic solid phase extraction coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry for the speciation of mercury in environmental water and human hair samples. **Talanta**, [s. l.], v. 146, p. 93–99, 2016.

MAYO, J. T. *et al.* The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal. **Science and Technology of Advanced Materials**, [s. l.], v. 8, n. 1–2, p. 71–75, 2007.

MOHAMED KHALITH, S.B. *et al.* Synthesis and characterization of magnetite carbon nanocomposite from agro waste as chromium adsorbent for effluent treatment. **Environmental Research**, [s. l.], v. 202, p. 111669, 2021.

NICOMEL, N. R. *et al.* Technologies for arsenic removal from water: Current status and future perspectives. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, [s. l.], v. 13, n. 1, p. 1–24, 2015.

NUNES, Daniela *et al.* Synthesis, design, and morphology of metal oxide nanostructures. *In*: NUNES, Daniela *et al.* (org.). **Metal Oxide Nanostructures**. [S. l.]: Elsevier, 2019. Cap. 2, p. 21–57.

OMS, Organização Mundial da Saúde. Arsenic Fact Sheets, 2018. <<https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/arsenic>>. Acessado em 29 de novembro de 2021.

OMS, Organização Mundial da Saúde. WHO/UNICEF Joint Monitoring Programme for Water Supply, Sanitation and Hygiene, 2021. <<https://www.who.int/teams/environment-climate-change-and-health/water-sanitation-and-health/monitoring-and-evidence/water-supply-sanitation-and-hygiene-monitoring>>. Acessado em 29 de novembro de 2021.

PATIÑO-RUIZ, D. A. *et al.* Environmental Sustainability Evaluation of Iron Oxide Nanoparticles Synthesized via Green Synthesis and the Coprecipitation Method: A Comparative Life Cycle Assessment Study. **ACS Omega**, [s. l.], v. 6, n. 19, p. 12410–12423, 2021.

PATIÑO-RUIZ, D. A. *et al.* Green synthesis of iron oxide nanoparticles using Cymbopogon citratus extract and sodium carbonate salt: Nanotoxicological considerations for potential environmental applications. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, [s. l.], v. 14, August, 2020.

PENA, M. E. *et al.* Adsorption of As(V) and As(III) by nanocrystalline titanium dioxide. **Water Research**, [s. l.], v. 39, n. 11, p. 2327–2337, 2005.

RIVANI, D. A. *et al.* Influence of TiO₂ addition on the magnetic properties of carbon-based iron oxide nanocomposites synthesized using submerged arc-discharge. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, [s. l.], v. 509, n. 1, 2019.

ROY, P. K. *et al.* As (III) and As (V) Adsorption on Magnetite Nanoparticles: Adsorption Isotherms, Effect of pH and phosphate, and Adsorption Kinetics. **International Journal of Chemical and Environmental Engineering**, [s. l.], v. 4, n. 1, 2013.

SADANI, M. *et al.* Arsenic selective adsorption using a nanomagnetic ion imprinted polymer: Optimization, equilibrium, and regeneration studies. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 317, p. 114246, 2020.

SHEIKHMOHAMMADI, A. *et al.* The synthesis and application of the SiO₂@Fe₃O₄@MBT nanocomposite as a new magnetic sorbent for the adsorption of arsenate from aqueous solutions: Modeling, optimization, and adsorption studies. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 255, p. 313–323, 2018.

STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 26, n. 1, p. 62–69, 1968.

TIEN, C. Introduction. *In*: TIEN, C. **Introduction to Adsorption**, [s. l.], 2019. Cap. 1, p. 1–6.

VASANTHARAJ, S. *et al.* Biosynthesis of iron oxide nanoparticles using leaf extract of *Ruellia tuberosa*: Antimicrobial properties and their applications in photocatalytic degradation. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, [s. l.], v. 192, p. 74–82, 2019.

VELIČKOVIĆ, Z. S. *et al.* Modification of multi-wall carbon nanotubes for the removal of cadmium, lead and arsenic from wastewater. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, [s. l.], v. 8, n. 2, p. 501–511, 2013.

VYAS, G.; BHATT, S.; PAUL, P. Functionalized magnetic nanoparticles Fe₃O₄@SiO₂@PTA (PTA = (2-pyrimidylthio)acetic acid) for efficient removal of mercury from water. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 611, p. 125861, 2020.

ZAWISZA, B. *et al.* Cellulose mini-membranes modified with TiO₂ for separation, determination, and speciation of arsenates and selenites. **Microchimica Acta**, [s. l.], v. 187, n. 8, p. 1–9, 2020.

ZHANG, F. *et al.* Removal of heavy metal ions from aqueous solution using Fe₃O₄-SiO₂-poly(1,2-diaminobenzene) core-shell sub-micron particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 387, n. 1, p. 205–212, 2012.