



Universidade de Brasília

Faculdade de Ceilândia – FCE

Curso de Farmácia

GABRIEL LOPES DOS SANTOS

12/0169991

**ELABORAÇÃO DE CARVÃO MAGNÉTICO VISANDO DESCONTAMINAÇÃO
AQUOSA POR BISFENOL A**

CEILÂNDIA, DF

2017

GABRIEL LOPES DOS SANTOS

**ELABORAÇÃO DE CARVÃO MAGNÉTICO VISANDO DESCONTAMINAÇÃO
AQUOSA POR BISFENOL A**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Universidade de Brasília – UnB – Faculdade de
Ceilândia como requisito parcial para obtenção do
título de bacharel em Farmácia.

Orientador (a): Prof. Dr. Marcelo Henrique Sousa

CEILÂNDIA, DF
2017
GABRIEL LOPES DOS SANTOS

ELABORAÇÃO DE CARVÃO MAGNÉTICO VISANDO DESCONTAMINAÇÃO
AQUOSA POR BISFENOL A

Brasília, 21/06/2017

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcelo Henrique Sousa
Faculdade de Ceilândia - Universidade de Brasília-UnB
Orientador

Prof.^a Dr.^a. Vivian da Silva Santos
Faculdade de Ceilândia - Universidade de Brasília-UnB

Prof. Dr. Juliano Alexandre Chaker
Faculdade de Ceilândia - Universidade de Brasília-UnB

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, que me permitiu estar aqui e que sempre guia meus passos. Em segundo, dedico aos meus pais Araci Lopes dos Santos e Carlos Alberto Benedito dos Santos, sem eles nada disso seria possível, pois sempre me incentivaram, me ajudaram, me guiaram e me amaram.

Agradeço em especial a Deus, sem Ele nada disso seria possível.

Aos meus pais e família, por sempre terem lutado para que eu tivesse as oportunidades que eles não tiveram.

À minha namorada, por ter sido a melhor namorada que eu poderia pedir, uma pessoa tão boa, paciente e compreensiva comigo.

Aos meus amigos, que sempre estiveram ao meu lado me ajudando e alegrando, em especial meu amigo Tales, que me ensinou tantas coisas e foi fundamental para esse momento.

Ao meu orientador Marcelo Henrique Sousa, por ter sido, além de um grande mestre, um grande amigo.

A todos os docentes da Faculdade de Ceilândia da UnB pelo aprendizado, troca de experiência e amizade.

Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro concedido para a realização de minha iniciação científica, fundamental na construção deste trabalho de conclusão de curso.

A todas as pessoas que me auxiliaram e contribuíram direta ou indiretamente com essa pesquisa.

E ainda não és livre, ainda procuras a liberdade. As tuas buscas fizeram-te insone e inquieto de maneira excessiva.

Friedrich Nietzsche

RESUMO

Santos. L.G. Elaboração de carvão magnético visando descontaminação aquosa por bisfenol A. 2017. Trabalho de conclusão de curso – Faculdade de Ceilândia, Universidade de Brasília, Ceilândia, 2017.

Com o advento da evolução, percebeu-se o aumento do contato dos seres vivos com novas substâncias através da água. Parte dessas substâncias tem se mostrado como nocivas aos seres humanos e animais. O problema causado por essas substâncias tem sido remediado pelo tratamento da água, porém de forma não totalmente eficaz. Melhores formas de remediação ambiental estão sendo propostas visando a melhoria da qualidade da água. O bisfenol A (BPA), composto também conhecido como 2,2-bis (4-hidroxifenil) propano, é uma substância utilizada pelas indústrias na produção de plásticos de policarbonato e resinas epóxi. Estudos indicam o bisfenol A como um disruptor endócrino. Outros associam seus efeitos a problemas cardiovasculares, além de obesidade, carcinogenicidade, neurotoxicidade, entre outros. Nessa direção, este trabalho procurou sintetizar nanopartículas com a capacidade de adsorver o bisfenol A contaminante da água. As nanopartículas foram caracterizadas por técnicas como a microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X (DRX) e espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES). Para testar a adsorção das nanopartículas e sua eficiência na remoção do bisfenol A da água, foram feitos testes como remoção por massa do carvão magnético, potencial hidrogeniônico (pH) ótimo de remoção e relação tempo de manutenção e remoção. Os resultados de adsorção se mostraram satisfatórios, com eficiência de remoção em torno de 86%.

Palavras chaves: bisfenol A, carvões magnéticos, remediação ambiental, disruptores endócrinos.

ABSTRACT

Santos.L.G. **Elaboration of magnetic coal for aqueous decontamination by bisphenol A**. 2017. Graduation Dissertation - Faculty of Ceilândia, University of Brasília, Ceilândia, 2017.

With the advent of evolution, it was noticed the increase of the contact of the alive beings with new substances through the water. Some of these substances have been shown to be harmful to humans and animals. The problem caused by these substances has been remedied by water treatment, but not completely effective. Better ways of environmental remediation are being proposed with a view to improving water quality. Bisphenol A (BPA), also known as 2,2-bis (4-hydroxyphenyl) propane, is a substance used by industries in the production of polycarbonate plastics and epoxy resins. Studies indicate bisphenol A as an endocrine disruptor. Others associate their effects to cardiovascular problems, besides obesity, carcinogenicity, neurotoxicity, among others. In this direction, this work sought to synthesize nanoparticles with the ability to adsorb the contaminating bisphenol A of water. Nanoparticles were characterized by techniques such as scanning electron microscopy, X-ray diffraction (XRD) and plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). To test the adsorption of the nanoparticles and their efficiency in the removal of the bisphenol A from the water, tests were carried out such as removal by mass of the magnetic coal, hydrogenation potential (pH), and removal and maintenance time. The adsorption results were satisfactory, with removal efficiency around 86%.

Key words: bisphenol A, magnetic coals, environmental remediation, endocrine disruptors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas químicas do bisfenol A, dietilestilbestrobiol e estradiol	13
Figura 2. Agitador rotativo	19
Figura 3. Elaboração do carvão magnético	20
Figura 4. Magnetização dos carvões ativado e magnético	21
Figura 5. Difratoograma do carvão ativado e do carvão magnético.....	21
Figura 6. Micrografias do carvão ativado em diferentes aproximações, da menor para a maior da esquerda para a direita	22
Figura 7. Micrografias do carvão magnético em diferentes aproximações, da menor para a maior da esquerda para a direita	23
Figura 8. Varredura do bisfenol A em diferentes pHs e relação absorvância x pH para os comprimentos de onda medidos	24
Figura 9. Curva de calibração do bisfenol A no comprimento de onda 277 nanômetros	25
Figura 10. Eficiência de remoção de bisfenol A por diferentes concentrações de carvão magnético	26
Figura 11. Aumento de concentração de carvão magnético relacionado com o aumento da eficiência de remoção de bisfenol A	26
Figura 12. Relação de tempo de contato com a adsorção feita pelas nanopartículas ...	27
Figura 13. Eficiência de adsorção de bisfenol A em relação ao pH.....	27
Figura 14. Demonstração de ligações de hidrogênio entro o bisfenol A protonado e o carvão magnético	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Especificações técnicas dos reagentes	16
--	----

LISTA DE SIGLAS

BPA	Bisfenol A
CDE	Compostos desreguladores endócrinos
DRX	Difração de raios X
ICP-OES	Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado
pH	Potencial Hidrogeniônico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	Bisfenol A e toxicidade	13
1.2	Remoção do Bisfenol A	14
1.3	Remoção do Bisfenol A com carvão ativado magnético	14
2	JUSTIFICATIVA	15
3	OBJETIVOS	15
4	MATERIAS E MÉTODOS	16
4.1	Reagentes	16
4.2	Instrumentação	16
4.3	Elaboração do carvão ativado magnético	17
4.4	Caracterização	17
4.4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura	17
4.4.2	Difração de raios X	17
4.4.3	Determinação do Teor de Ferro por ICP-OES	18
4.5	Estudos para avaliação de remoção de BPA	18
4.5.1	Eficiência de adsorção por variação de massa de carvão magnético	19
4.5.2	Eficiência de adsorção por tempo de contato (estudo cinético)	19
4.5.3	Eficiência de adsorção por mudança de pH	19
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	20
5.1	Síntese e Caracterização do Carvão Magnético	20
5.1.1	Difração de raios X	21
5.1.2	Dosagem de Fe ₃ O ₄ por ICP-OES	22
5.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	22
5.2	Metodologia para determinação de Bisfenol A em amostras padrão	23
5.2.1	Construção da curva de calibração para análise do Bisfenol A	24
5.3	Estudos de remoção por adsorção	25
5.3.1	Razão carvão magnético/bisfenol A	25
5.3.2	Adsorção por tempo de contato (Carvão magnético e Bisfenol A)	26
5.3.3	Influência do pH na remoção do Bisfenol A	27
6	CONCLUSÃO	29
7	BIBLIOGRAFIA	30

1 INTRODUÇÃO

O meio ambiente tem sofrido impactos negativos devido a produtos químicos usados nas mais diversas aplicações pela sociedade moderna. Apesar da evolução trazida por esses produtos, seu uso traz grande geração de resíduos. Dentre eles, uma classe tem chamado a atenção da saúde pública, a dos compostos desreguladores endócrinos (CDE). Essas substâncias se destacam por estarem presentes em diversos produtos comerciais e por causarem disfunções endócrinas aos seres humanos (SILVA E COLLINS, 2011).

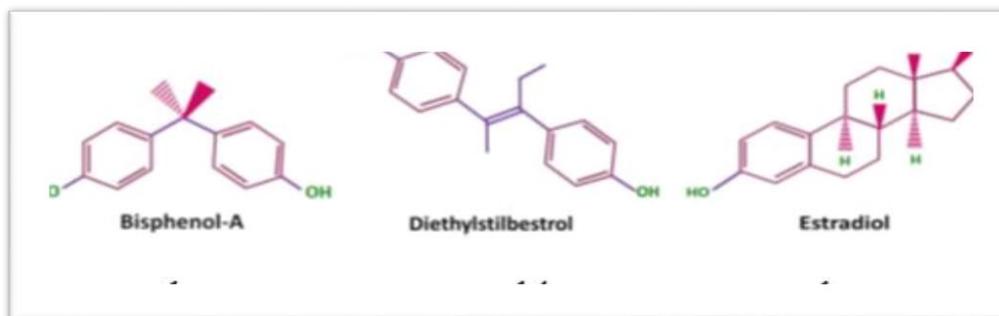
Essas substâncias exógenas podem afetar o correto funcionamento do sistema endócrino e as funções fisiológicas de hormônios, agindo, principalmente, como hormônios endócrinos (KAVLOCK et al, 1996), acarretando em disfunções no sistema endócrino e reprodutivo de seres humanos e animais, tais como abortos espontâneos, distúrbios metabólicos e, até mesmo, incidência de neoplasias malignas (ZHUANG et al, 2014).

O bisfenol A (BPA), de nome científico 2,2-bis (4-hidroxifenil) propano (figura 1a), é uma dessas moléculas que agem como disruptores endócrinos e é um intermediário químico usado na síntese de policarbonato e resinas epóxi (BESERRA et al, 2012). Policarbonatos são polímeros usados na fabricação de garrafas e mamadeiras plásticas, enquanto resinas epóxi são revestimentos usados para evitar contato entre alimentos armazenados em embalagens com metais, como latas de bebidas (MOLINA-GARCIA et al, 2012).

Observando-se o uso do bisfenol A pela indústria, vários trabalhos relacionam a exposição de seres humanos a essa substância com problemas de saúde, como disfunções cerebrais, tireoidianas, ovarianas e sexuais (RAGAVAN, RASTOGI E THAKUR, 2013).

E algo realmente relevante em relação ao bisfenol A é que de fato essa substância é análoga aos hormônios endócrinos, principalmente ao dietilestilbestrol (figura 1b) e ao estradiol (figura 1c). Isso decorre do fato dessas substâncias possuírem grupamentos fenol em suas cadeias moleculares (RAGAVAN, RASTOGI E THAKUR, 2013).

Figura 1 - Representação de estrutura do bisfenol A (1-a), dietilestilbestrol (1-b) e estradiol (1-c).



Fonte: RAGAVAN, RASTOGI E THAKUR, 2013.

Devido aos fatos apresentados acerca dessa substância, departamentos de saúde e agências sanitárias em todo o mundo têm associado a exposição ao bisfenol A com efeitos estrogênicos prejudiciais à saúde. Dessa forma, é importante o monitoramento do bisfenol A, bem como sua redução em aquíferos que abasteçam as populações como forma de prevenir seus efeitos nocivos.

1.1 Bisfenol A e toxicidade

Diversos efeitos tóxicos são associados ao bisfenol A. Jiang et al (2015), observaram que ratos machos expostos por tempo prolongado à substância apresentaram cardiomepatia, doença caracterizada por hipertrofia do miocárdio que compromete a função cardíaca. Em outro estudo, Ho et al (2006), mostram evidências da relação entre exposição a baixas doses a bisfenol A ou estradiol com o surgimento de câncer de próstata em ratos. Johnson et al (2016) demonstraram que a exposição de ratos ao BPA pode causar problemas a níveis de localização espacial, aprendizado e memória. Estudos em humanos também demonstram resultados que indicam que o bisfenol A possui uma associação estatisticamente significativa com riscos de más-formações fetais durante o período gestacional (FERNANDEZ et al, 2016).

1.2 Remoção do Bisfenol A

As técnicas de separação atuais, como a floculação, coagulação e precipitação, não são eficientes na remoção do bisfenol A da água. Processos de tecnologia e de separação avançada, como filtração de membrana, adsorção e troca iônica, se apresentam como alternativas mais eficientes para sua remoção do composto da água (CHANG et al, 2009).

Neste sentido, foi proposta uma técnica visando uma aprimorar a remoção do bisfenol A da água de reservatórios que abastecem a população.

1.3 Remoção do Bisfenol A com carvão ativado magnético

O carvão ativado possui a capacidade de adsorver substâncias químicas em boas quantidades. Em sua forma granular, também apresenta a capacidade de sofrer reciclagem (KATSIGIANNIS et al, 2015). Sabe-se que, quando o carvão ativado é particulado em dimensões manométricas, sua habilidade de adsorção de poluentes é otimizada, devido ao aumento da área de superfície das nanopartículas (LIANG et al, 2015).

Mesmo contando com alta eficiência de remoção de poluentes, o carvão ativado nanométrico possui limitações, como sua baixa densidade e dificuldades de homogeneização, que levam a dificuldade de recuperação do carvão e a uma diminuição de seu poder de adsorção (HAN et al, 2015). Essas limitações podem ser minimizadas pela combinação do carvão ativado a materiais magnéticos, com a criação de um sistema onde o carvão ativado magnético sofreria a ação de um campo magnético externo, auxiliando em sua manipulação, direcionamento e recuperação (GÓMEZ-PASTORA, BRINGAS E ORTIZ, 2014). Nessa direção, as nanopartícula magnéticas – principalmente os óxidos de ferro – têm sido utilizadas na área de remediação ambiental, principalmente como adsorventes de matéria orgânica e metais pesados (NGOMSIK et al, 2005).

O carvão ativado magnético, então, chama a atenção no que se refere a remoção do bisfenol A da água, pois os carvões ativados apresentam uma capacidade perfeita de adsorção de compostos orgânicos com pesos moleculares relativamente baixos, como os fenóis (PODKOŚCIELNY, NIESZPOREK E SZABELSKI, 2006), além de o uso de nanopartículas magnéticas otimizar o

processo de remoção do carvão com o produto adsorvido da água (GÓMEZ-PASTORA, BRINGAS E ORTIZ, 2014).

2 JUSTIFICATIVA

Ante os danos que o BPA pode causar à saúde de seres humanos e de outros animais, é de extrema importância para a saúde pública a elaboração de formas de remoção da substância da água utilizada para consumo. Sendo assim, as nanopartículas de carvão magnético se apresentam como alternativa aos modelos de tratamento de água convencionais, tais como solventes. São uma alternativa limpa e barata para se remover esse contaminante dos efluentes e centros de tratamento que abastecem a população.

Diante do apresentado, esse trabalho propõe a elaboração de um carvão ativado modificado com nanopartículas magnéticas, com alta afinidade adsortiva para bisfenol A, para sua remoção da água.

3 OBJETIVOS

Como objetivo geral, o presente trabalho visa elaborar nanopartículas de carvão ativado, impregnadas com nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (magnetita), para remoção de bisfenol A de amostras contaminadas.

A pesquisa busca como objetivos específicos:

- Adaptar métodos espectroscópicos descritos na literatura com o objetivo da determinação de bisfenol A em água;
- Elaborar amostras de carvão ativado magnético por meio da coprecipitação química de sulfato ferroso com cloreto ferro em meio alcalino em meio rico de carvão ativado comercial;
- Caracterizar o carvão ativado magnético obtido; e,
- Testar a eficiência do carvão ativado magnético na remoção de bisfenol A em amostras de água contaminada feitas no laboratório.

4 MATERIAS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

Tabela 1 – Especificações técnicas de reagentes.

Reagentes	Fórmula Molecular	Peso Molecular	Teor	Marca
Bisfenol-a (BPA)	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	228,29 g/mol	≥ 99%	Sigma Aldrich®
Carvão ativo	C	12,01 g/mol		Sigma Aldrich®
Cloreto Férrico	FeCl ₃ .6H ₂ O	270,30 g/mol	≤ 100%	Vetec®
Sulfato Ferroso	FeSO ₄ .7H ₂ O	278,01 g/mol	99%	Dinâmica®
Ácido Clorídrico	HCl	36,46 g/mol	≥ 36,5%	Nuclear®
Hidróxido de Sódio	NaOH	40,00 g/mol	≥ 97%	Vetec®
Etanol	C ₂ H ₆ O	46,07 g/mol	≥ 99,8%	Vetec®

Fonte: Elaboração própria.

4.2 Instrumentação

A caracterização do carvão ativado magnético sintetizado foi realizada pelas técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura e dosagem de ferro por ICP-OES (espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado).

A técnica de DRX é feita com a finalidade de evidenciar a estrutura molecular da fase cristalina das nanopartículas magnéticas. Isso possibilita saber, por meio da altura e comprimento dos picos, o tamanho aproximado das nanopartículas magnéticas.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura é realizada com a finalidade de verificar a morfologia do carvão ativado magnético. Com essa técnica é possível observar também a interação entre nanopartículas magnéticas e o carvão ativado.

A dosagem do ICP-OES é feita no intuito de determinar o teor de nanopartículas magnéticas no carvão ativado magnético. Com esse teor é possível relacionar a quantidade de nanopartículas magnéticas com a magnetização do carvão ativado magnético.

4.3 Elaboração do carvão ativado magnético

A síntese do carvão magnético foi feita a partir do método de Mohan et al. modificado (2011), (Figura 2). O método utilizou a síntese de nanopartículas magnéticas em meio rico de carvão ativado.

4.4 Caracterização

4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada no intuito de averiguar a morfologia das nanopartículas de carvão magnético. O que foi relevante, pois a técnica permite verificar a disposição da magnetita no carvão ativado. Para a realização da análise as amostras de carvão ativado puro e do carvão magnético, foram pulverizadas e trituradas em um graal. Em seguida secaram em estufa a 60°C por 24h. Depois de secas, foram colocadas em fitas de carbono dupla face sobre suportes de alumínio. Posteriormente, as amostras foram metalizadas e analisadas no microscópio eletrônico da companhia FEI Company®, modelo Quanta FEG 250.

4.4.2 Difração de raios X

A difração de raios X foi utilizada para, qualitativamente, verificar a presença de estruturas de magnetita sobre a superfície do carvão. Além disso a técnica pôde determinar características como simetria cristalina, parâmetros da rede cristalina, defeitos da estrutura, etc. As amostras, para passar pelo difratômetro de raios X, foram pulverizadas e trituradas em graal e secas em estufa a 60 °C por 24h. Foram prensadas em porta amostras de vidro e os testes foram realizados em um difratômetro de raios X da companhia Rigaku, modelo Miniflex 600.

4.4.3 Determinação do Teor de Ferro por ICP-OES

O teor de ferro das nanopartículas de carvão magnético pôde ser verificado a partir do uso do ICP-OES. O teor de ferro no carvão magnético é relevante, pois é o responsável pela magnetização do mesmo. A amostra de carvão magnético foi preparada dissolvendo-se 25 mg das nanopartículas em 25 mL de ácido clorídrico concentrado. A solução preparada sofreu diluições para a análise em equipamento. A técnica foi realizada em um espectrômetro da companhia PerkinElmer, modelo Optima 8000.

4.5 Estudos para avaliação de remoção de BPA

De acordo com Del Olmo et al. (2000) o bisfenol A sofre excitação entre os comprimentos de onda 225 e 278 nm. Nessa faixa de ondas é possível analisar seus padrões. Sendo um material hidrofóbico com solubilidade entre 120 a 300 mg /L, o BPA é mais solúvel em álcool que na água, sendo assim, há a necessidade de dissolvê-lo em álcool ou solução de álcool e água.

Para o preparo da solução aquosa, 25 mg de bisfenol A foram dissolvidos em 5mL de etanol absoluto (99,8%). A essa solução foram adicionados 50mL de água ultrapura. O álcool foi evaporado da solução em chapa de aquecimento, com variação de temperatura entre 75 a 80 °C. A solução foi então colocada em balão volumétrico de 250 mL e completada com água ultrapura formando uma solução de 100 ppm (100 mg/L). A quantidade de álcool residual foi considerada desprezível.

Após o preparo da solução mãe, foram feitos dez padrões de 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 e 50,0 mg/L, usados para a curva de calibração para o experimento. A análise seguiu como parâmetro varredura entre 200 e 350 nanômetros em uma velocidade de varredura de 1200 nanômetros por minuto. As medidas foram feitas somente na região do ultravioleta, sendo usada unicamente a lâmpada de deutério. O experimento utilizou a absorção máxima em 227 nanômetro para a construção da curva de calibração. Foram utilizados os padrões de BPA feitos anteriormente para a construção da curva.

Para a avaliação da remoção do bisfenol A de amostras aquosas, foram feitos diferentes testes de adsorção: variação de massa de carvão magnético; variação do tempo de contato do carvão magnético com a solução; e adsorção baseada na

mudança de pH das soluções aquosas de BPA. Esses testes foram feitos com a utilização de um agitador rotativo (figura 4).

Figura 2 – Agitador rotativo.



Fonte: LEITE, 2016.

4.5.1 Eficiência de adsorção por variação de massa de carvão magnético

Para o teste de eficiência de adsorção, massas variáveis de carvão magnético, em uma faixa de 2 a 50 mg, foram adicionadas em tubos falcon com 40 mL de solução com concentração de 34,78 mg/L de BPA. Primeiramente, foi feita a visualização da absorbância de todas as amostras, sendo utilizados 2 mL de cada amostra. Com esse processo feito, as diferentes massas de carvão magnético foram adicionadas aos tubos falcon. Após duas horas de interação entre o bisfenol A e o carvão magnético, as absorbâncias foram novamente medidas no espectrofotômetro para a verificação da taxa de remoção do BPA.

4.5.2 Eficiência de adsorção por tempo de contato (estudo cinético)

Nesse estudo foi observado a relação do tempo de contato do carvão magnético com a taxa de remoção de BPA de uma solução de 40 mL com concentração de 34,78 mg/L. Sem o carvão magnético, foi observada a absorbância do bisfenol A em 2 mL da solução. Em seguida foram acrescentadas 20 mg do carvão magnético à solução. A cada cinco minutos foram retiradas alíquotas de 2 mL da solução para medição de absorbância. Com os dados obtidos, foi construída curva da relação entre tempo de contato do carvão magnético e a adsorção do BPA.

4.5.3 Eficiência de adsorção por mudança de pH

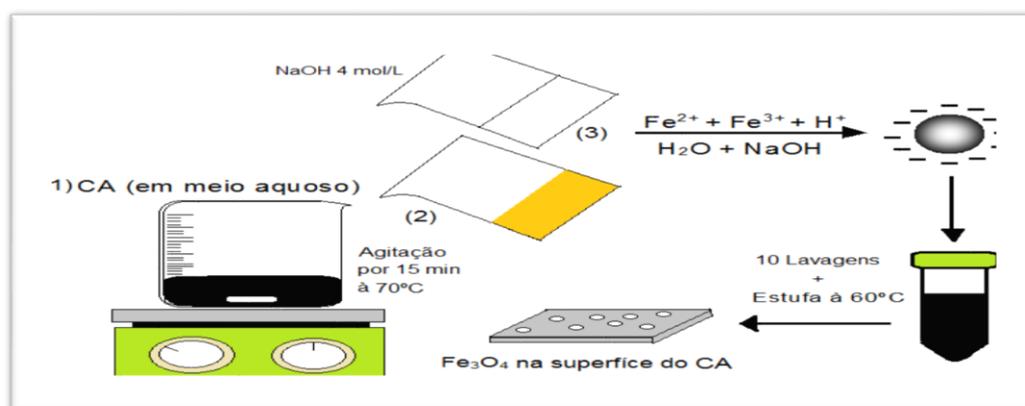
Nesse estudo, diferentes tubos, com os mesmos volumes de solução de BPA (40 mL) e com a mesma concentração (34,78 mg/L), foram calibrados em pHs diferentes (2, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12). Aliquotas de 2 mL de cada tubo foram passadas pelo espectrofotômetro para obtenção de suas absorções antes da adição do carvão magnético. Em seguida 20 mg de carvão magnético foram colocados em cada tubo e ficaram em contato com a solução por duas horas. O objetivo desse teste foi avaliar o pH ideal para remoção do bisfenol A e também avaliar o melhor pH para a realização das medidas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Síntese e Caracterização do Carvão Magnético

As nanopartículas de magnetita foram sintetizadas pela coprecipitação de sulfato ferroso com cloreto férrico em meio alcalino rico de carvão ativado. Para isso 10,0720 g de carvão ativado (CA) foram adicionados a 500 mL de água ultrapura e mantido sob agitação (1). Enquanto isso, 0,067 mol de ferro trivalente (Fe^{3+}) foram misturados a 0,033 mol de ferro bivalente (Fe^{2+}) em 200 mL de água num béquer de 500 mL. Também foram adicionados a esta solução 2,5 mL de HCl, desta forma, produzindo a solução (2). Esta solução foi misturada ao carvão ativado aquoso preparado anteriormente e agitada vigorosamente por 15 minutos a 70°C .

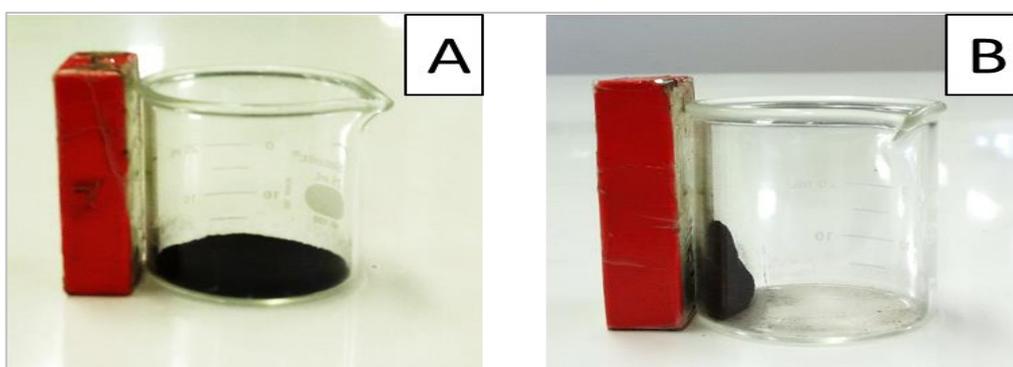
Figura 3 – processo de elaboração do carvão magnético: (1) mistura do carvão com meio aquoso; (2) adição da solução de Fe^{2+} e Fe^{3+} na solução 1; (3) adição de NaOH completando o processo de formação da magnetita (Fe_3O_4).



Fonte: LEITE, 2016.

Após este tempo, foi adicionada à mistura 500 mL de uma solução (3) de hidróxido de sódio (NaOH) 4mol/L e deixou-se sob agitação por duas horas. Posteriormente a este procedimento, o precipitado formado foi coletado em tubos falcon, lavado com água ultrapura e centrifugado por 10 vezes. Logo a seguir, os tubos falcon com os precipitados foram lavados e secos em estufa por volta de 60°C. Com isso, obteve-se um material magnético escuro de coloração negra conforme a figura 4.

Figura 4 – Imagem do carvão ativado sem a magnetita impregnado (A) e carvão ativado magnético (B) produzido após elaboração.

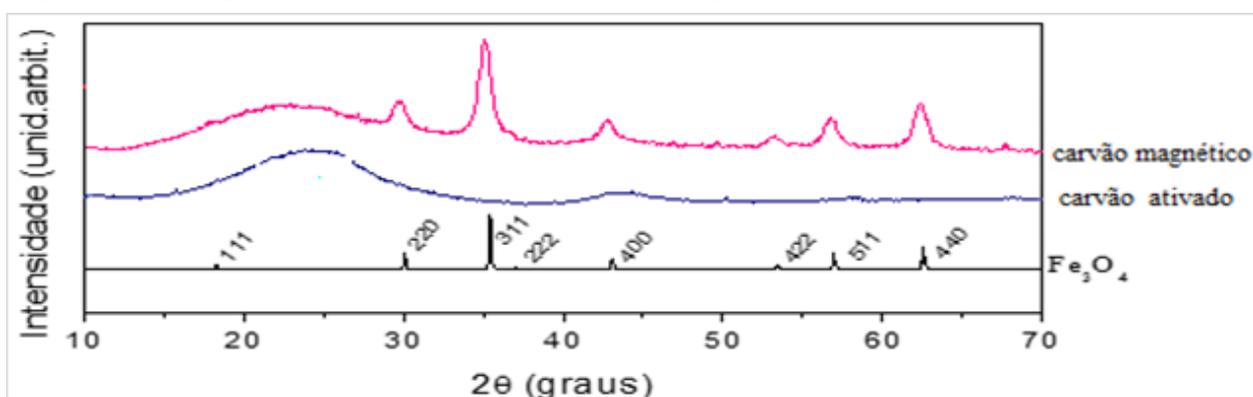


Fonte: LEITE, 2016.

5.1.1 Difração de raios X

Para caracterização do carvão, foi usada a técnica de difração de raios X. Na figura 5 é apresentado o difratograma do carvão ativado e do carvão magnético.

Figura 5 – Difratograma do carvão ativado e do carvão magnético.



Fonte: Elaboração própria.

Com os resultados da difração de raios X, foi calculado, a partir do pico principal de difração (311), o diâmetro cristalino da amostra, que é de 10,2 nanômetros. Isso indica que o óxido de ferro particulado – magnetita – está presente no carvão ativado. Os resultados da microscopia eletrônica permitem visualizar essa característica.

5.1.2 Dosagem de Fe₃O₄ por ICP-OES

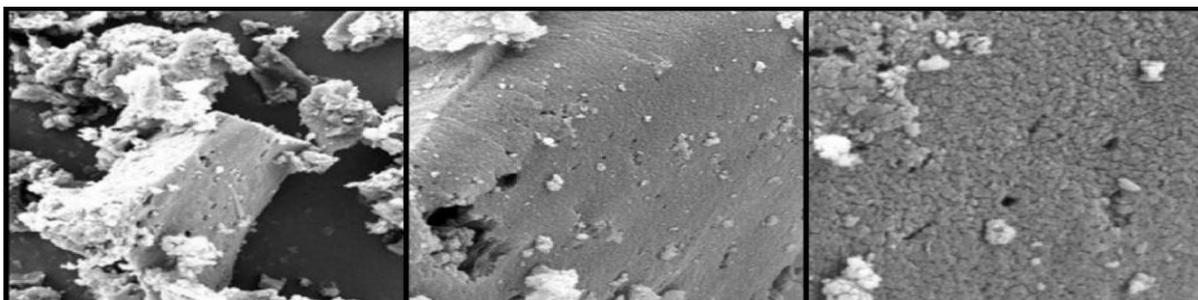
O carvão magnético quando analisado pelo ICP-OES demonstra que, da totalidade de amostra, 36,48% é composta por Fe₃O₄. Essa quantidade de óxido de ferro presente na amostra pode influenciar tanto na quantidade de BPA adsorvido como também na magnetização do carvão magnético.

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As figuras 6 e 7 apresentam, respectivamente, a morfologia do carvão ativado utilizado na elaboração do carvão magnético e a morfologia do carvão magnético.

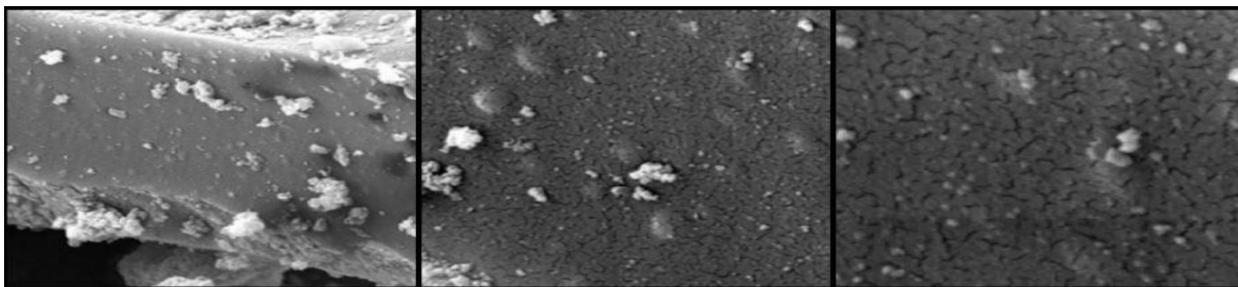
As imagens, tanto do carvão ativado, como do carvão magnético, foram feitas em diferentes aproximações para um mesmo ponto de observação dos mesmos. Na imagem mais ampliada da figura 6 é observável grande quantidade de poros abertos no carvão ativado. O que demonstra, a grosso modo, seu poder de adsorção.

Figura 6 – micrografias do carvão ativado em diferentes aproximações, da menor para a maior da esquerda para a direita.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 7 – micrografias do carvão magnético em diferentes aproximações, da menor para a maior da esquerda para a direita.



Fonte: Elaboração própria.

Na figura 7 é possível se observar, nas maiores aproximações, um aparecimento de pequenos pontos brancos., além da diminuição dos poros do carvão ativado em comparação com o carvão magnético.

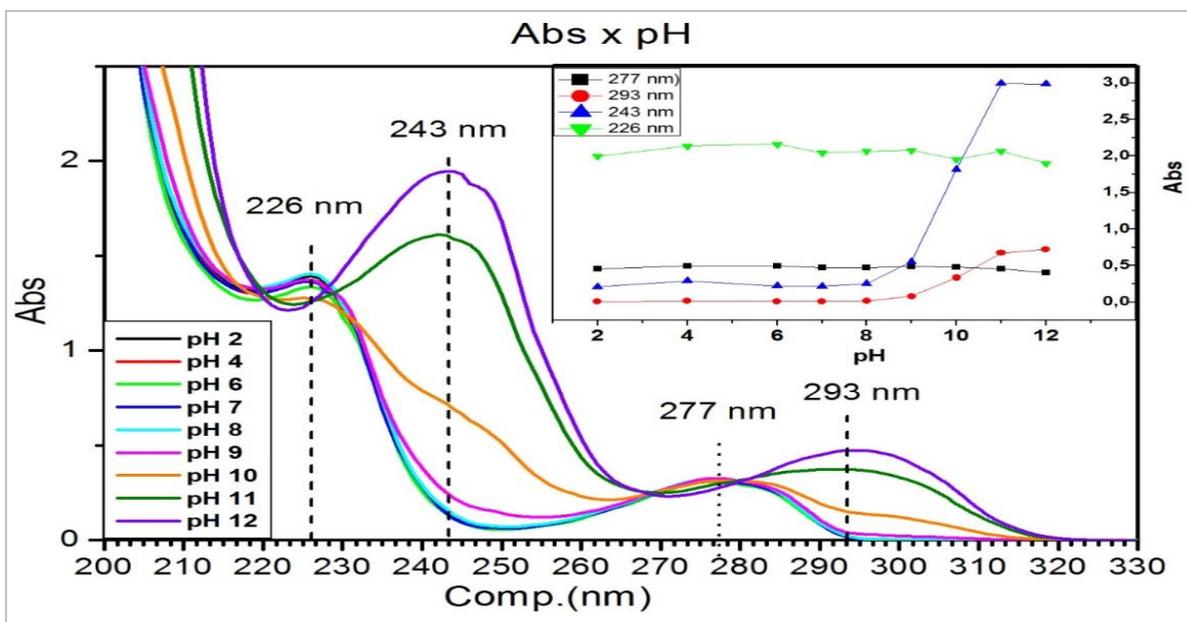
Os resultados obtidos pela caracterização do carvão magnético ativado pela microscopia eletrônica de varredura indicam que o carvão ativado, que anteriormente mais poroso, teve sua porosidade diminuída após junção das nanopartículas de óxido de ferro. O carvão ativado que anteriormente possuía menos pontos brancos, provavelmente, passou a ter mais pontos após junção com o óxido de ferro.

Esses resultados indicam, a grosso modo, que a maior quantidade de pontos brancos nas aproximações e a diminuição dos poros do carvão ativado podem ocorrer devido impregnação de magnetita, tanto no interior como na superfície do carvão ativado. Os aspectos mencionados indicam que a capacidade de adsorção do carvão ativado e seu magnetismo podem ter sido alterados como resultado da junção das nanopartículas de magnetita.

5.2 Metodologia para determinação de Bisfenol A em amostras padrão

Para a escolha do comprimento de onda mais adequado para a análise do BPA dois fatores foram testados: a absorbância do bisfenol A e o pH. Em pHs variáveis (2, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12), uma solução de BPA de concentração 20 mg/L foi analisada com o uso do espectrofotômetro. Com varreduras totais das amostras de pHs diferentes foi possível se estabelecer o melhor comprimento de onda para se trabalhar com o bisfenol A.

Figura 8 – Varredura do BPA em diferentes pHs e inserção no canto inferior direito mostrando a relação absorvância x pH para os comprimentos de onda medidos.



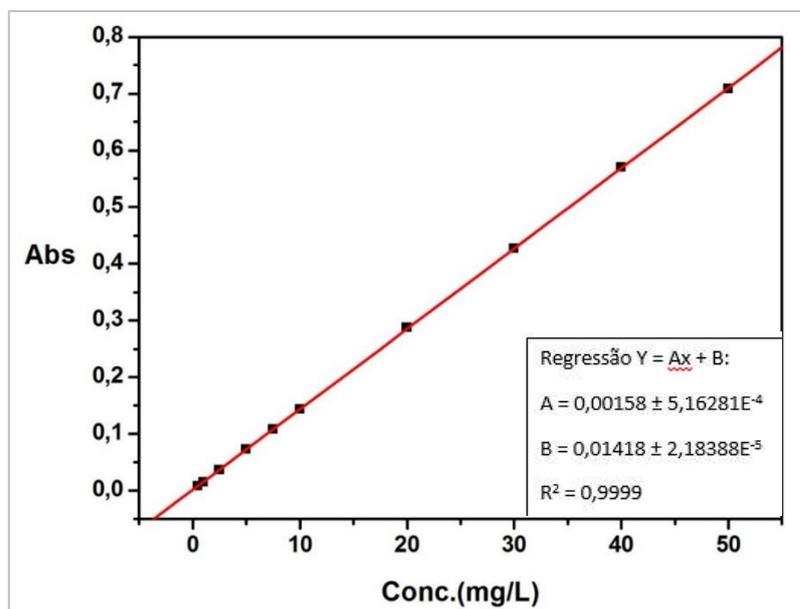
Fonte: LEITE, 2016.

Como é possível observar no gráfico da figura 8, o comprimento de onda de menor número de interferências com uma maior absorvância é o de 277 nanômetros. O que se dá tanto pela menor sensibilidade a variações de pH da amostra, como também por apresentar maior linearidade em relação a absorvância em diferentes pHs.

5.2.1 Construção da curva de calibração para análise do Bisfenol A

Levando em consideração o comprimento de onda escolhido, uma curva de calibração foi feita com solução padrão de bisfenol A. Essa curva foi preparada conforme o item 4.5, no comprimento de onda 277 nanômetros, e as concentrações utilizadas para a formulação da curva foram de 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0 mg/L. Seu resultado mostra um R^2 igual a 0,9999, que se considera adequado para a determinação da substância em questão.

Figura 9 – Curva de calibração do BPA no comprimento de onda 277 nanômetros.



Fonte: LEITE, 2016.

5.3 Estudos de remoção por adsorção

Conforme detalhado na metodologia do trabalho – item 4.5 –, a adsorção do BPA foi investigada na razão carvão magnético/BPA, tempo de contato com o carvão magnético e influência do pH na adsorção do carvão magnético.

5.3.1 Razão carvão magnético/bisfenol A

A eficiência de remoção de BPA pelas nanopartículas de carvão magnético é feita se observando a concentração da quantidade inicial da substância, das nanopartículas de carvão magnético e do equilíbrio entre carvão magnético e nanopartículas. Se observando a concentração de bisfenol A das amostras usadas, pode-se inferir que a nanopartícula de carvão magnético consegue remover uma quantidade satisfatória de BPA da água, já que em estudos anteriores feitos com a água do lago Paranoá (Distrito Federal) a ocorrência da substância em água para consumo humano apresentou concentrações na grandeza de 2,7 a 27 ng/L, valor mais que um milhão de vezes menor se comparado com o valor testado no presente estudo, que foi de 34,78 mg/L (SANTANA, 2013).

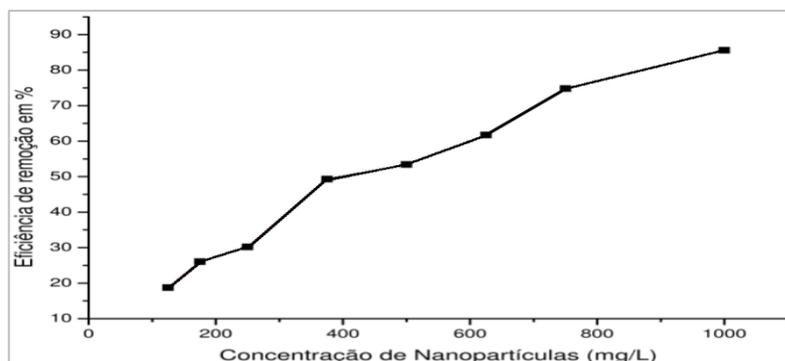
Figura 10 – eficiência de remoção de bisfenol A por diferentes concentrações de carvão magnético.

Eficiência de Remoção			
C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	C_{np} (mg/L)	$(C_0 - C_e)/C_0$ Eficiência (%)
34,78	34,78	0	0
34,78	32,38	50	6,900518
34,78	28,27	125	18,717665
34,78	25,72	175	26,04945
34,78	24,27	250	30,21852
34,78	17,64	375	49,28120
34,78	16,21	500	53,39275
34,78	13,32	625	61,70213
34,78	8,77	750	74,78436
34,78	5,02	1000	85,59517

Fonte: Elaboração própria.

Considerando a grande probabilidade da remoção do BPA estar prejudicada devido ao fechamento de poros do carvão ativado – apresentado em item 5.1.4 –, ainda assim, se observa boa eficiência de remoção nessa nanopartícula.

Figura 11 – aumento de concentração de carvão magnético relacionado com o aumento da eficiência de remoção de bisfenol A.

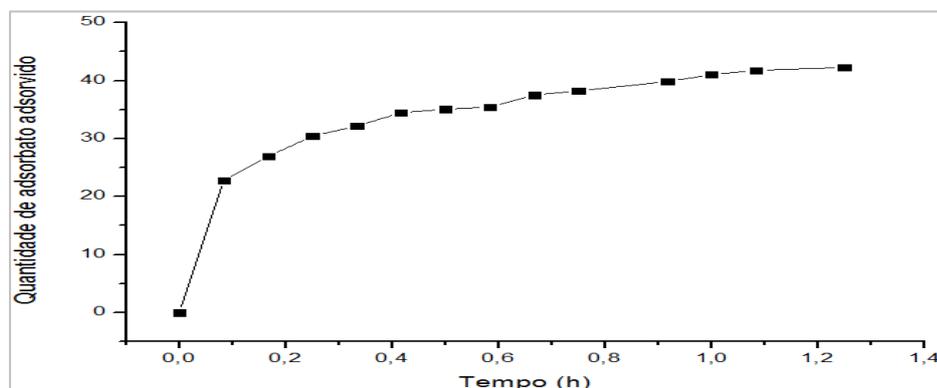


Fonte: Elaboração própria.

5.3.2 Adsorção por tempo de contato (Carvão magnético e Bisfenol A)

É observável que, quanto mais tempo as nanopartículas ficam em contato com o BPA, maior é sua adsorção. Sendo assim, um modelo para remoção do contaminante de um centro de tratamento seria mais eficiente caso o tempo de contato com as nanopartículas fosse maior.

Figura 12 – relação de tempo de contato com a adsorção feita pelas nanopartículas.

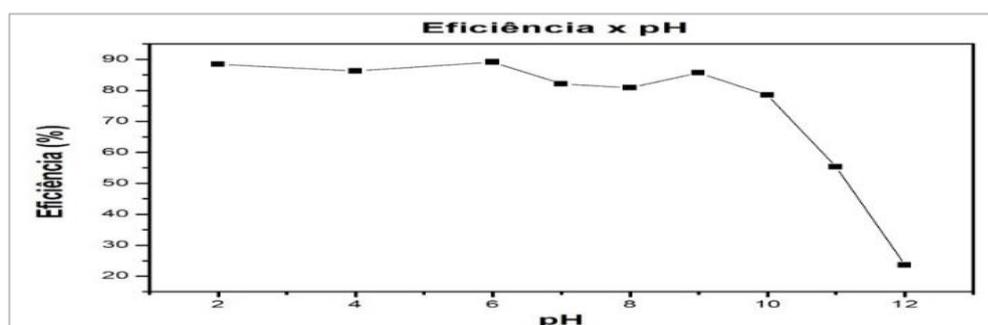


Fonte: Elaboração própria.

5.3.3 Influência do pH na remoção do Bisfenol A

Para maximizar a remoção de bisfenol A da água é importante conhecer a faixa mais adequada de pH. Pode-se observar pelo gráfico que, nos meios ácido e neutro há um aumento da eficiência de remoção de BPA pela nanopartícula de carvão magnético.

Figura 13 – eficiência de adsorção de BPA em relação ao pH.

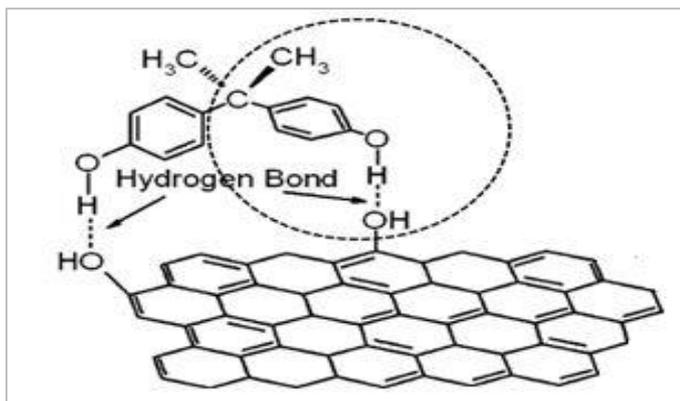


Fonte: Elaboração própria.

Isso pode ser explicado devido à especiação do BPA em meio aquoso. Em pHs mais ácidos e levemente alcalinos, o contaminante está protonado quase que totalmente. Enquanto que em meios alcalinos mais fortes ele passa a se desprotonar cada vez mais, chegando ao pH 12, provavelmente desprotonado na totalidade. A protonação do bisfenol A é relevante para a interação com o carvão magnético

devido à alta quantidade de hidroxilas residuais do carvão ativado, o que leva a formação de diversas ligações de hidrogênio entre o BPA e o carvão magnético.

Figura 14 – demonstração de ligações de hidrogênio entre o bisfenol A protonado e o carvão magnético.



Fonte: LEITE, 2016.

6 CONCLUSÃO

A impregnação de óxido de ferro ao carvão ativado, produziu material magnético escuro com características diferentes das do carvão ativado usado na síntese. A impregnação do material foi confirmada pela difração de raios X e também pelo ICP-OES.

A microscopia eletrônica demonstrou que os poros do carvão magnético ficaram menores em comparação ao carvão ativado, o que pode influenciar na adsorção do carvão magnético produzido. Pela microscopia eletrônica de varredura pode-se observar ainda que o óxido de ferro se impregnou mais na superfície do carvão ativado do que nos poros.

Os resultados obtidos nos estudos de adsorção apresentam um carvão magnético de fácil utilização por promover adsorção otimizada em parâmetros facilmente repetitivos para a sociedade, como o uso de pequena quantidade de nanopartículas magnéticas em pouco tempo de contato e em pHs de água em seu estado natural.

Esses resultados sugerem que as nanopartículas sintetizadas no trabalho são efetivas e economicamente viáveis como nanoadsorventes para descontaminação de água contendo bisfenol A. Além disso, as nanopartículas de carvão magnético apresentam a vantagem de poderem ser manipuladas externamente por um campo magnético em ciclos de reutilização.

7 BIBLIOGRAFIA

BESERRA, Marli Rocha et al. O Bisfenol A: sua utilização e a atual polêmica em relação aos possíveis danos à saúde humana. **Revista Eletrônica TECEN**, v. 5, n. 1, p. 37-46, 2012.

CHANG, Hyun-Shik et al. The methods of identification, analysis, and removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) in water. **Journal of hazardous materials**, v. 172, n. 1, p. 1-12, 2009.

DEL OLMO, M. et al. Determination of bisphenol A (BPA) in the presence of phenol by first-derivative fluorescence following micro liquid-liquid extraction (MLLE). **Talanta**, v. 50, n. 6, p. 1141-1148, 2000.

FERNÁNDEZ, Mariana F. et al. Bisphenol A and other phenols in human placenta from children with cryptorchidism or hypospadias. **Reproductive Toxicology**, v. 59, p. 89-95, 2016.

GÓMEZ-PASTORA, Jenifer; BRINGAS, Eugenio; ORTIZ, Inmaculada. Recent progress and future challenges on the use of high performance magnetic nano-adsorbents in environmental applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 256, p. 187-204, 2014.

HAN, Zhantao et al. Magnetite impregnation effects on the sorbent properties of activated carbons and biochars. **Water research**, v. 70, p. 394-403, 2015.

HO, Shuk-Mei et al. Developmental exposure to estradiol and bisphenol A increases susceptibility to prostate carcinogenesis and epigenetically regulates phosphodiesterase type 4 variant 4. **Cancer research**, v. 66, n. 11, p. 5624-5632, 2006.

JIANG, Ying et al. BPA-induced DNA hypermethylation of the master mitochondrial gene PGC-1 α contributes to cardiomyopathy in male rats. **Toxicology**, v. 329, p. 21-31, 2015.

JOHNSON, Sarah A. et al. Effects of developmental exposure to bisphenol A on spatial navigational learning and memory in rats: A CLARITY-BPA study. **Hormones and behavior**, v. 80, p. 139-148, 2016.

KATSIKIANNIS, A. et al. Removal of emerging pollutants through granular activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 280, p. 49-57, 2015.

KAVLOCK, Robert J. et al. Research needs for the risk assessment of health and environmental effects of endocrine disruptors: a report of the US EPA-sponsored workshop. **Environmental health perspectives**, v. 104, n. Suppl 4, p. 715, 1996.

LEITE, Marcos Antonio Florentino de Oliveira. Elaboração de carvão magnético para remoção de bisfenol A em águas contaminadas. 2016. Xi, 65 f., il. Dissertação (Mestrando em Nanociências e Nanobiotecnologia) – Universidade de Brasília, Brasília, 2016.

LIANG, Liping et al. Occurrence of bisphenol A in surface and drinking waters and its physicochemical removal technologies. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, v. 9, n. 1, p. 16-38, 2015.

MOHAN, Dinesh et al. Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, n. 2, p. 1111-1125, 2011.

MOLINA-GARCÍA, Lucía; FERNÁNDEZ-DE CÓRDOVA, M^a Luisa; RUIZ-MEDINA, Antonio. Analysis of Bisphenol A in milk by using a multicommutated fluorimetric sensor. **Talanta**, v. 96, p. 195-201, 2012.

NGOMSIK, Audrey-Flore et al. Magnetic nano-and microparticles for metal removal and environmental applications: a review. **Comptes Rendus Chimie**, v. 8, n. 6, p. 963-970, 2005.

PODKOŚCIELNY, P.; NIESZPOREK, K.; SZABELSKI, P. Adsorption from aqueous phenol solutions on heterogeneous surfaces of activated carbons—Comparison of experimental data and simulations. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 277, n. 1, p. 52-58, 2006.

RAGAVAN, K. V.; RASTOGI, Navin K.; THAKUR, M. S. Sensors and biosensors for analysis of bisphenol-A. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 52, p. 248-260, 2013.

SANTANA, Joyce da Silva. Determinação de contaminantes emergentes em mananciais de água bruta e na água para consumo humano do Distrito Federal. 2013. Xv, 101 f., il. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

SILVA, Carla Grazieli Azevedo da; COLLINS, Carol H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Quím. Nova**, São Paulo, v.34, n.4, p. 665-676, 2011.

ZHUANG, Yafeng et al. Spectrophotometric and high performance liquid chromatographic methods for sensitive determination of bisphenol A. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 122, p. 153-157, 2014.