

## Artigo

## Produção de Nanocompósitos Poliméricos Magnetizados Visando a Adsorção de Íons Chumbo (II) de Solução Aquosa

Pomarolli, L. C.; Royer, B.; Lima, A. F.; Cerqueira, D. A.\*

Rev. Virtual Quim., 2020, 12 (3), 616-628. Data de publicação na Web: 22 de Maio de 2020

<http://rvq.sbq.org.br>

### Production of Magnetic Polymeric Nanocomposites Aiming at the Adsorption of Lead (II) Ions From Aqueous Solution

**Abstract:** Lead contamination is one of the main environmental problems faced nowadays. In addition to affecting fauna and flora, it is highly toxic to humans and may cause various diseases and disorders. Then, magnetic nanoparticles composed of manganese ferrite and cellulose diacetate membranes produced by electrospinning were evaluated as adsorbents for lead ions ( $Pb^{2+}$ ) present in aqueous solution. These materials were also tested as adsorbents after heat treatment in nitrogen atmosphere. The produced materials were characterized by spectrometry in the infrared region with Fourier transform, thermogravimetric analysis, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and the adsorption efficiency was evaluated by atomic absorption spectroscopy. Considering the pH of the solution, the experiments carried out at pH 7.0 showed the best adsorption results when compared to pH 3.0 and 5.0. The best results for removing  $Pb^{2+}$  ions were obtained for cellulose diacetate membranes that underwent heat treatment, with and without magnetic nanoparticles, however, the presence of magnetic nanoparticles is justified by the ease of removal of the adsorbent from the reaction system.


**Keywords:** Electrospinning; magnetic nanoparticles; adsorption.

### Resumo

A contaminação por chumbo é um dos grandes problemas ambientais enfrentados na atualidade. Além de afetar a fauna e flora, possui alta toxicidade ao ser humano, podendo ocasionar inúmeras patologias. Em razão disso, nanopartículas magnéticas compostas por ferrita de manganês e membranas de diacetato de celulose produzidas por eletrospinning foram avaliadas como adsorventes para íons chumbo ( $Pb^{2+}$ ) presentes em solução aquosa. Esses materiais também foram analisados como adsorventes pós tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio. Os materiais produzidos foram caracterizados por espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier, análise termogravimétrica, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e a eficiência da adsorção, avaliada por espectroscopia de absorção atômica. Considerando o pH da solução, os experimentos realizados em pH 7,0 apresentaram os melhores resultados de adsorção quando comparados aos pH 3,0 e 5,0. Os melhores resultados de remoção de íons  $Pb^{2+}$  foram obtidos para as membranas de diacetato de celulose que passaram por tratamento térmico, com e sem nanopartículas magnéticas, porém, a presença das nanopartículas magnéticas é justificada pela facilidade de remoção do adsorvente do meio reacional.

**Palavras-chave:** Eletrospinning; nanopartículas magnéticas; adsorção.

\* Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Departamento de Química, Campus Univerdecidade – Unidade II, Av. Dr. Randolfo Borges Junior 1400, CEP 38064-200, Uberaba-MG, Brasil.

 [daniel.cerqueira@uftm.edu.br](mailto:daniel.cerqueira@uftm.edu.br)  
DOI: [10.21577/1984-6835.20200049](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200049)

## Produção de Nanocompósitos Poliméricos Magnetizados Visando a Adsorção de Íons Chumbo (II) de Solução Aquosa

Luiza Carolina Pomarolli,<sup>a</sup> Alexandre de Faria Lima,<sup>b</sup> Betina Royer,<sup>c</sup> Daniel Alves Cerqueira<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM), Departamento de Química, Campus Univercidade, Unidade II, Av. Dr. Randolpho Borges Junior, 1400, CEP 38064-200, Uberaba-MG, Brasil.

<sup>b</sup> Universidade de Uberaba, Campus Aeroporto, CEP 38055-500, Uberaba-MG, Brasil.

<sup>c</sup> Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química. Av. João Naves de Ávila, 2121, B, CEP 38408-100, Santa Mônica, Uberlândia-MG, Brasil.

\*[daniel.cerqueira@uftm.edu.br](mailto:daniel.cerqueira@uftm.edu.br)

*Recebido em 23 de Setembro de 2019. Aceito para publicação em 20 de Abril de 2020.*

### 1. Introdução

### 2. Experimental

#### 2.1. Instrumentação e soluções

#### 2.2. Produção de nanopartículas magnéticas (NPM)

#### 2.3. Produção de materiais adsorventes por eletrofiação

#### 2.4. Caracterização do material

#### 2.5. Determinação de chumbo (Pb<sup>2+</sup>)

### 3. Resultados e Discussões

#### 3.1. Caracterização do material

#### 3.2. Quantificação do Pb<sup>2+</sup>

### 4. Conclusão

## 1. Introdução

O Chumbo (Pb) é um elemento químico que ocorre naturalmente na crosta terrestre em baixas concentrações, disperso através dos processos de intemperismo químico das rochas e em decorrência de atividades vulcânicas. Durante esses processos, o elemento se oxida lentamente e sua disponibilidade faz com que seja incorporado aos minerais de argila, matéria orgânica, óxidos de ferro e manganês. Os estados de oxidação são (0), (I), (II) e (IV), porém, em ambientes naturais é encontrado, predominantemente, sob a forma Pb<sup>2+</sup>, que é a forma mais tóxica e mais estável.<sup>1</sup>

O Conselho Nacional do Meio Ambiente estabelece um limite de 0,5 mg L<sup>-1</sup> de chumbo total em lançamento de efluentes.<sup>2</sup> Ao ser ingerido o chumbo pode afetar o sistema nervoso central com efeitos irreversíveis, podendo causar dificuldades motoras, distúrbios na aprendizagem e encefalopatias.<sup>3</sup>

A remoção desses íons de metais tóxicos é um desafio tecnológico, uma vez que, muitos processos tem sido desenvolvidos para reduzir essa poluição, como por exemplo, a utilização de técnicas de troca iônica, oxidação ou redução, extração por solventes, osmose reversa, precipitação e outros. Entretanto, estes métodos não são eficientes em termos

de remoção e custos.<sup>4</sup> A adsorção, por sua vez, tem se mostrado um método alternativo, conhecido e eficiente para retenção de metais, como o chumbo, presentes em águas residuais, pois apresenta uma grande versatilidade em seu processo, já que os íons metálicos podem ser retirados por diferentes tipos de adsorventes.<sup>5</sup> Além disto, processos de adsorção permitem a aplicação cíclica, isto é, adsorção (para remoção) e dessorção (para liberação) do adsorbato (material adsorvido). Isso garante o reuso do adsorvente em processos de ciclagem, de forma que haja a retirada de contaminantes do meio e a liberação para que possam ser tratados ou armazenados.<sup>6,7</sup>

Aliada à técnica de adsorção, a utilização de nanopartículas magnéticas vêm se mostrando um método bastante promissor em processos de adsorção de metais tóxicos, como o chumbo, por exemplo. Isso pelo fato de que essas partículas possuem magnetismo, o que faz com que sejam facilmente removidas do meio em que se encontram. As nanopartículas magnéticas quando combinadas com polímeros naturais ou sintéticos, afim de proporcionar um aumento de propriedades de adsorção seletiva de metais presentes em rejeitos ambientais, são conhecidos e denominados nanocompósitos poliméricos magnetizados. Tal material, foi obtido nesse estudo através da técnica de eletrofiação.<sup>7</sup>

A eletrofiação é uma técnica de produção de fibras com diâmetros em escala nanométrica (nanofibras). É uma tecnologia considerada como uma poderosa ferramenta, por ser um método simples, barato e versátil, o qual consiste basicamente em uma diferença de potencial entre a agulha e o coletor, sendo que o polo positivo é conectado na agulha e o polo negativo no coletor o qual está aterrado. Desta forma, um jato da solução de polímero é impulsado a migrar da região de mais alta polarização para a região mais baixa de polarização. A evaporação do solvente ocorre rapidamente, em função da superfície do coletor ser elevada, isso quando se trata da relação ao volume do jato eletrofiado, resultando assim em fibras finas que são formadas aleatoriamente.<sup>8,9</sup>

O envelhecimento dessas fibras formam membranas, que por sua vez, são barreiras semipermeáveis, cuja passagem do soluto está relacionada ao tamanho dos poros e das espécies em solução a serem retidas. Quando obtidas por

essa técnica, essas membranas semipermeáveis, apresentam maior estrutura porosa em virtude da elevada relação entre sua área superficial e seu volume, a interconectividade de suas fibras e a existência de espaço intersticial.<sup>10,11</sup>

Este trabalho mostra o potencial das membranas semipermeáveis de diacetato de celulose, após o tratamento térmico e eletrofiadas juntamente com nanopartículas magnéticas, na forma de ferrita de manganês ( $MnFe_2O_4$ ), utilizadas como adsorvente de  $Pb^{2+}$ , as quais observam-se como facilitadoras para a remoção do metal no sistema, com o auxílio de um magneto. Os métodos utilizados para caracterização dessas membranas foram o de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF), análise termogravimétrica (TGA), difração de Raios X, e Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

## 2. Experimental

### 2.1. Materiais e equipamentos

Todas as soluções utilizadas no referido trabalho foram preparadas com o uso de reagentes de grau analítico. Além disso, para a preparação das soluções, bem como para a limpeza dos equipamentos e dos produtos da eletrofiação, utilizou-se água obtida em aparelho de osmose reversa Q342U210 (Quimis). Os materiais e reagentes utilizados foram: acetona (Dinâmica); cloreto de manganês e hidróxido de sódio (Synth); ácido clorídrico e ácido nítrico (Fluka); nitrato de chumbo (Proquimios); brometo de potássio (grau de pureza  $\geq 99\%$ , para infravermelho), cloreto de ferro (III) e diacetato de celulose ( $39,7\% \text{ m m}^{-1}$ , grau de substituição (GS) = 2,2) (Sigma-Aldrich); gás nitrogênio (99,998%, White Martins).

Os equipamentos utilizados foram: analisador térmico DTG-60H (Shimadzu), bomba de fluxo SDA1800 (Sdamed), difratômetro de Raios X XRD 6000 (Shimadzu), dispensador ZIPPETTE Range (Jencons), dispositivo de pulverização catódica EM SCD050 (Leica) estufa SX450DTME (Hipper Química), espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier IRPrestige-21 (Shimadzu), espectrômetro de absorção atômica com atomização em AA 200 (Varian Spectra) fonte de alta tensão HIPOT- ITHI5060CC (Instrutemp), forno mufla N480D (Novus), microscópio

eletrônico de varredura EVO MA 10 (Carl Zeiss), pHmetro FCTP905 (Haydnih), sistema de agitação orbital CFW08 (Marq Labor).

## 2.2. Produção de nanopartículas magnéticas (NPM)

A preparação de nanopartículas magnéticas foi realizada por meio da co-precipitação de sais de cloreto de ferro (III) e cloreto de manganês, de acordo com procedimento descrito na literatura.<sup>7</sup> Estes sais foram dissolvidos em ácido clorídrico ( $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) sob constante agitação, em seguida, com o auxílio de um dispensador adicionou-se, a temperatura ambiente, gota a gota da solução de hidróxido de sódio ( $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) até que se atingisse pH 11. Durante a adição desta solução foi realizado o borbulhamento de gás  $\text{N}_2$  visando a redução no tamanho das partículas.<sup>12</sup>

A mistura foi aquecida a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 1h e neutralizou-se com ácido nítrico ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ). Com auxílio de um ímã as nanopartículas magnéticas foram lavadas com água deionizada, e a amostra foi seca em uma estufa a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2h. As nanopartículas resultantes foram identificadas através da técnica difração de raios X como  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , um óxido anfótero.

## 2.3. Produção de materiais adsorventes por eletrofiação

Foram preparadas duas amostras, uma contendo apenas diacetato de celulose (DAC) e outra contendo diacetato de celulose e nanopartículas magnéticas (DAC + NPM). Para o preparo de DAC foi utilizada uma solução contendo  $6 \text{ } \%$  m  $\text{v}^{-1}$  em acetona. Para o preparo de DAC + NPM, a NPM foi adicionada uma proporção de  $3 \text{ } \%$  em relação à massa seca do DAC.

Uma seringa contendo solução polimérica foi acoplada a uma bomba de fluxo com uma taxa de  $3,0 \text{ mL h}^{-1}$ . A ponta da agulha metálica foi conectada à uma fonte de alta tensão com voltagem de  $10,0 \text{ kV}$ . A superfície coletora também foi conectada à fonte de alta tensão e foi posicionada a cerca de  $5,0 \text{ cm}$  da agulha.

Um estudo prévio de análises térmicas foi feito em equipamento TGA visando conhecer a faixa de degradação do material estudado. Após este estudo preliminar, as amostras, acondicionadas em cadinhos de porcelana, foram levadas ao forno mufla acoplado a um cilindro de gás  $\text{N}_2$ . O

procedimento foi realizado com vazão de gás de  $6 \text{ L min}^{-1}$  por 1 h a  $257 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## 2.4. Caracterização

### 2.4.1. Análise de infravermelho por transformada de Fourier (IVTF)

Os espectros de infravermelho foram obtidos na faixa de  $4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$ , a partir de pastilhas preparadas usando-se cerca de  $0,2 \text{ mg}$  de amostra por  $110 \text{ mg}$  de brometo de potássio.

### 2.4.2. Análise termogravimétrica (TGA)

Para avaliar a degradação térmica ocorrida com o aumento de temperatura nas análises termogravimétricas foram utilizados cerca de  $5 \text{ mg}$  de amostra em cadinho de alumínio. Foi realizada uma rampa de aquecimento da temperatura ambiente até cerca de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , com uma taxa de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  em atmosfera inerte, utilizando gás  $\text{N}_2$ , com uma vazão de  $50 \text{ mL min}^{-1}$ .

### 2.4.3. Análise de difração de Raios X (DRX)

As amostras, antes e após o tratamento térmico, foram caracterizadas por difração de raios X. Utilizou-se de uma fonte radiante de cobre, sendo aplicada uma voltagem de  $40 \text{ kV}$  e corrente de  $30 \text{ mA}$ , a uma taxa de varredura de  $4^\circ \text{ min}^{-1}$ .

### 2.4.4. Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de microscopia foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura. As amostras foram fixadas ao suporte metálico (stub) utilizando fita dupla-face, e recobertas por ouro em um dispositivo de pulverização catódica.

## 2.5. Quantificação do $\text{Pb}^{2+}$

Para verificar a eficiência da adsorção do  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $60 \text{ mg}$  dos materiais (NPM, DAC, DAC + NPM, DAC T e DAC + NPM T) foram pesados e adicionados a  $20 \text{ mL}$  de solução de nitrato de chumbo ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ), preparada com água deionizada, afim de se obter uma concentração de  $180 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$ . A solução foi aferida para os respectivos pHs  $3,0$ ;  $5,0$  e  $7,0$  com o auxílio de um pHmetro. Os frascos foram

agitados em sistema de agitação orbital a 150 rpm por 4h. Ao final, a solução foi separada do material adsorvente para análise e as concentrações de equilíbrio ( $C_f$ ) foram medidas por espectrometria de absorção atômica com atomização em chama com lâmpada de cátodo oco de chumbo ( $\lambda = 217,00$  nm/ resolução espectral de 1,0 nm/ intensidade da lâmpada de 6 mA). A capacidade de adsorção dos adsorventes  $q_e$  (mg do íon  $Pb^{2+}$  /g de adsorvente) foi calculada empregando-se a Equação 1:

$$q_e = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad (\text{Eq. 1})$$

onde,  $C_i$  é concentração inicial de íons  $Pb^{2+}$  em solução ( $180 \text{ mg L}^{-1}$ );  $C_f$  é a concentração de íons  $Pb^{2+}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) após 4 horas de contato entre o adsorvente e a solução;  $m$  é a massa de adsorvente (g) e  $V$  é o volume total da solução ( $20 \times 10^{-3}$  L).

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Caracterização do material

##### 3.1.1. Análise IVTF

O espectro de infravermelho das nanopartículas magnéticas é mostrado na Figura 1.

Analisando o espectro de infravermelho mostrado na Figura 1, observa-se uma banda pouco intensa na região de  $3430 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde à absorção vibracional do grupo OH referente à água de hidratação do material, que pode ser confirmada pela pequena alteração da banda de absorção em  $1090 \text{ cm}^{-1}$ . A banda em  $2321 \text{ cm}^{-1}$  refere-se à deformação angular

simétrica de absorção de  $\text{CO}_2$ . A deformação angular do comprimento de onda em  $1640 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída à deformação angular de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . As bandas de adsorção que aparecem em  $871$  e  $583 \text{ cm}^{-1}$  fornecem evidências da formação de oxigênio-metal na estrutura, Mn-O e Fe-O, respectivamente.<sup>13,14</sup>

Os espectros de infravermelho dos acetatos de celulose, obtidos por eletrofiacção, com e sem nanopartículas magnéticas, que passaram por tratamento térmico e que não passaram por tratamento térmico, indicam bandas de absorção características. As principais bandas de absorção, em número de onda, são apresentadas nas Figuras 1 e 2.

A banda correspondente à deformação axial da ligação O-H, característica da celulose, permanece presente no espectro de acetato de celulose, uma vez que trata-se de um material parcialmente substituído além da possível sobreposição da molécula de água no mesmo. Pode-se observar também, bandas características de carbonila que se referem aos grupos acetato e que correspondem à bandas de deformação axial próximo da região de  $1750 \text{ cm}^{-1}$ . As vibrações na região de  $1430 \text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas à sobreposição C-O-H. Em  $1377 \text{ cm}^{-1}$ , a banda refere-se ao estiramento C-O-C de éter nos carbonos 1 e 4, cujas ligações acontecem entre os monômeros. As duas bandas de mesma intensidade em torno de  $1236$ - $1042 \text{ cm}^{-1}$  são vibrações do grupo metila. As bandas de absorção em  $899 \text{ cm}^{-1}$  referem-se às deformações angulares fora do plano  $\text{CH}_2$  dos respectivos materiais que não possuem nanopartículas magnéticas (A e C) e a sobreposição da banda de deformações Mn-O referente às nanopartículas magnéticas para os materiais B e D. Em  $584 \text{ cm}^{-1}$  as bandas

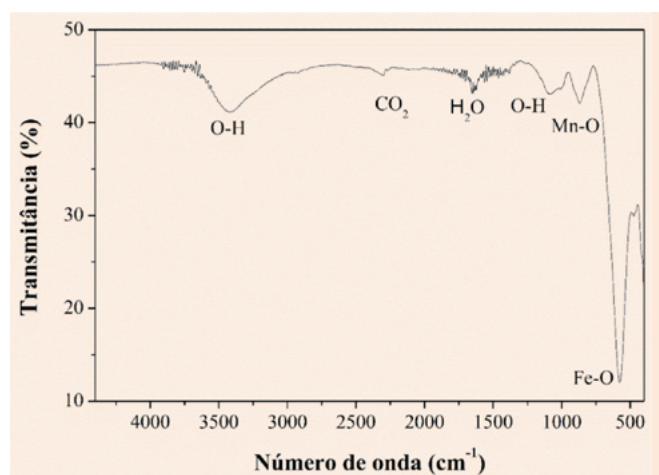
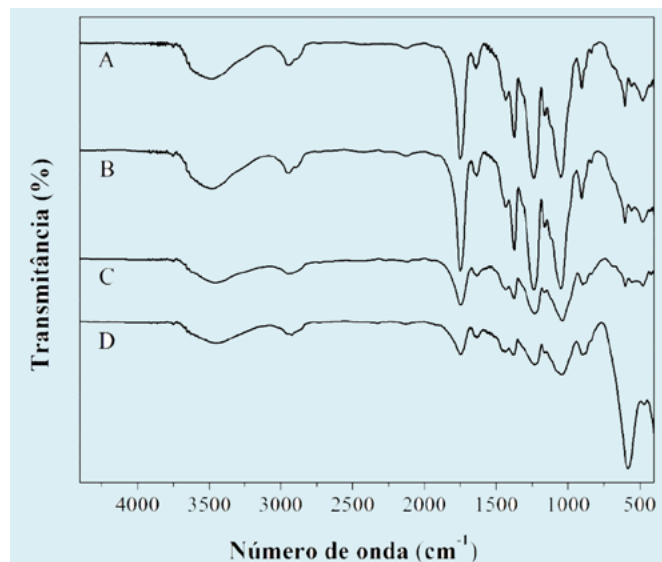


Figura 1. Espectro de IVTF da ferrita de manganês ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) em KBr



**Figura 2.** Espectro de IVTF das amostras obtidas pela técnica de eletrofição (A) DAC, (B) DAC + NPM, (C) DAC T, (D) DAC + NPM T

são referentes às deformações angulares fora do plano C-H para os materiais A e C e a contribuição da banda de Fe–O respectivamente presentes nas nanopartículas magnéticas, nos materiais B e D. Pode-se observar também, que a banda em  $584\text{ cm}^{-1}$  (referente ao material D) apresentou um aumento significativo no espectro, devido ao enriquecimento das nanopartículas magnéticas após o tratamento térmico. Os valores de concentração e absorvância apresentam proporcionalidade, os quais podem ser comprovados pela lei de Beer.

Na Tabela 1, são mostrados os valores de intensidade das bandas relativas aos grupos carbonila  $1750\text{ cm}^{-1}$  e hidroxila  $3527\text{ cm}^{-1}$ , os quais foram medidos em relação à linha de base (traçou-se uma linha vertical, referentes aos valores de números de onda e horizontalmente valores referentes à transmitância) para cada um dos materiais. De acordo com a lei de Beer, as intensidades das bandas estão relacionadas à absorvância molar de cada grupo, bem como à concentração da substância nas pastilhas de KBr e

também do caminho óptico das amostras.<sup>15</sup> Assim, não é possível tirar conclusões baseando-se apenas nas intensidades individuais de cada banda uma vez que podem ocorrer variações experimentais durante o preparo das pastilhas de KBr. No caso de amostras de acetato de celulose, à medida que o grau de substituição aumenta há uma consequente redução na quantidade de grupos hidroxila. Assim, a relação apresentada entre as bandas dos grupos carbonila e hidroxila pode oferecer informações importantes a respeito das alterações do grau de substituição das amostras. Observa-se que os materiais que passaram apenas pelo processo de fiação apresentam um valor mais elevado com relação às intensidades das bandas dos grupos carbonila e hidroxila, quando confrontadas com os resultados obtido para as amostras que passaram pelo tratamento térmico. Dessa forma, pode-se inferir que o tratamento térmico, além da desidratação do material, levou a uma redução no grau de substituição do acetato de celulose.<sup>16,17</sup>

**Tabela 1.** Intensidade relativa dos picos

Amostras	Intensidade C=O (%)	Intensidade O–H (%)	Relação entre a intensidade das bandas CO/OH
DAC	19	5	3,80
DAC T	8	4	1,00
DAC + NPM	21	6	3,50
DAC + NPM T	4	4	2,00

### 3.1.2. Análise TGA

Previamente, uma análise de TGA foi realizada para avaliar as condições de degradação térmica e, depois, esses dados foram utilizados para se estabelecer um ponto inicial para os estudos do tratamento térmico. A temperatura de degradação do material que possui um grau de substituição (GS) igual a 2,2 inicia-se em torno da temperatura de 250 °C, onde a máxima degradação ocorre em 381 °C.<sup>18</sup>

A curva de decomposição térmica do material eletrofiado, DAC (GS=2,2), apresentado na Figura 3, demonstra que inicialmente houve uma redução de 10 % da massa, devido à saída de água residual do material higroscópico. Logo após, nota-se que o processo de decomposição acontece em dois estágios, onde 80 % do material principal é consumido entre 220 °C a 416 °C, composto por

ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) na forma gasosa, e outros gases em baixas concentrações  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{CH}$  e  $\text{COCH}_3$ .<sup>16</sup> Observa-se também, pela primeira derivada da curva de TGA (DTG), que o material se degrada a uma temperatura média de 363 °C e acima de 510 °C ocorre uma segunda degradação, que acaba por consumir o restante dos 20 % do material, composto exclusivamente por carvão.<sup>16</sup>

O mesmo acontece com o material eletrofiado contendo nanopartículas magnéticas (DAC + NPM), Figura 4, o qual também possui perda de massa em relação à evaporação da água e a decomposição do material ocorre entre 252 °C a 556 °C, onde o ponto central da curva de decomposição é de 365 °C. Portanto, nota-se que o material inorgânico,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , mantém o perfil de degradação do acetato de celulose quase inalterado.

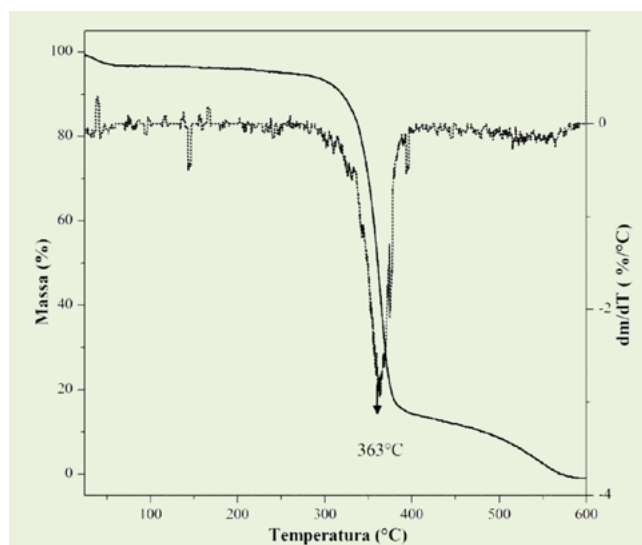


Figura 3. TGA (—) e DTG (.....) da amostra DAC

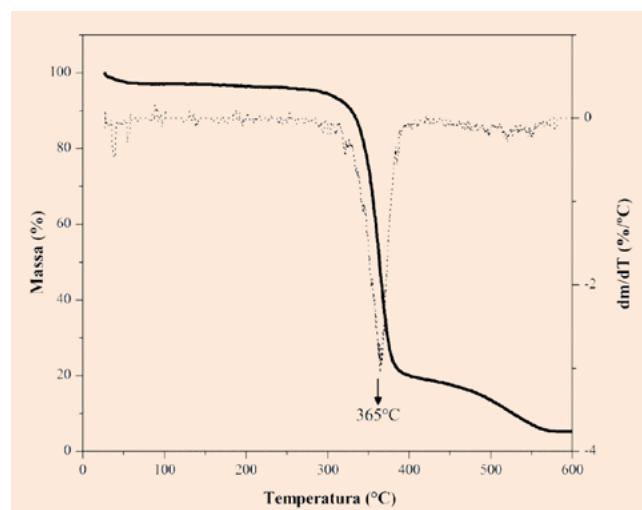


Figura 4. TGA (—) e DTG (.....) da amostra DAC + NPM

### 3.1.3. Análise difração de raios X

O acetato de celulose apresenta um padrão de difração típico de um material amorfo, com algumas regiões ordenadas. O difratograma da membrana de DAc obtido por eletrofição, mostrado na Figura 5, corresponde a uma macromolécula de baixa cristalinidade, cujo padrão de difração característico apresenta dois halos alargados, sendo o primeiro centrado em  $2\theta = 11^\circ$ , o qual pode ser atribuído ao espaçamento relacionado à presença de grupos acetato. O segundo halo, em  $2\theta = 20^\circ$ , é conhecido como halo de van der Waals, e está presente em difratogramas de substâncias amorfas. No caso de polímeros, este halo tende a localizar-se próximo a  $20^\circ$  e corresponde à distância entre as cadeias poliméricas.<sup>19</sup>

Na Figura 5, observa-se também que após o tratamento térmico há uma significativa redução no pico em  $11^\circ$ , atribuído à presença de grupos acetato, em relação ao halo de van der Waals. Essa análise corrobora com a interpretação da análise de IVTF, a qual indica a redução do grau de substituição do polímero após o tratamento térmico das membranas.

O padrão de difração das nanopartículas (Figura 6) apresenta os planos de reflexão (220), (331), (222), (400), (422), (511) e (440), característicos para  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (JCPDS 73-1964).<sup>20</sup>

O padrão de difração da membrana eletrofiada de DAC contendo NPM, sem e com o tratamento térmico (DAC + NPM e DAC + NPM T, respectivamente), é apresentada na Figura 7. Os picos destacados por setas devem ser

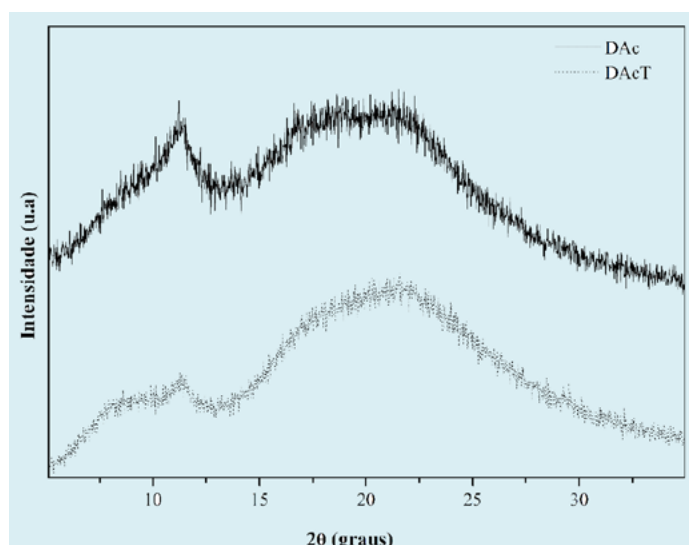


Figura 5. Difratograma de Raios X do DAC (—) e DAC T (.....)

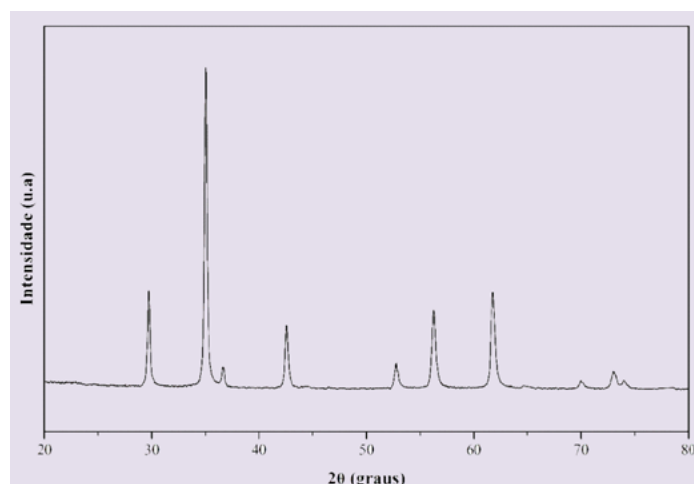


Figura 6. Difratograma de Raios X típico das NPM de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$



desconsiderados, pois são referentes ao porta amostras de alumínio. Observa-se um padrão semelhante apenas para o diacetato de celulose (Figura 5), indicando que não houve alteração significativa na organização do DAC devido à incorporação das nanopartículas. Observa-se ainda a presença dos picos característicos das NPM, indicando que não houve alteração significativa destas durante o tratamento térmico.

### 3.1.3.1. Determinação do tamanho das NPM por difração de raios X

A fim de conhecer informações referentes aos domínios cristalinos das NPM's, foram realizadas análises por difração de raios X dos nanocompósitos magnéticos e os resultados são apresentados na Figura 6.

Os espaçamentos interplanares ( $d_{hkl}$ ) em (220), (311), (222), (400), (422), (511) e (440), serão definidos através da lei de Bragg, as quais, confirmam que o tipo de ferrita é  $MnFe_2O_4$ , como visto a partir dos picos cristalinos.

O tamanho dos cristalitos das nanopartículas foi calculado a partir da equação de Scherrer:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Em que é D o tamanho médio do cristalito,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação  $K\alpha$  do cobre de 0,154 nm,  $\beta$  é a largura total à meia altura do pico de maior intensidade (correspondente ao plano (311)) e  $\theta$  é o ângulo de Bragg.<sup>20</sup> Os valores obtidos estão listados na Tabela 2.

Os dados na Tabela 2 permitem evidenciar que os espaçamentos interplanares permaneceram os mesmos, independente do tipo de tratamento nas amostras, isto é, nem mesmo o tratamento térmico afetou as distâncias entre os planos cristalográficos. É possível visualizar também que as dimensões das regiões cristalinas das nanopartículas magnéticas funcionalizadas com DAC, apresentaram uma diminuição no tamanho das partículas quando comparadas às de NPM, o que pode-se considerar dentro de uma variação de 6,7 % para DAC + NPM e de 6,0 % para DAC + NPM T. Essas variações podem ser consideradas desprezíveis pela técnica de raios X, principalmente com relação à forma que as

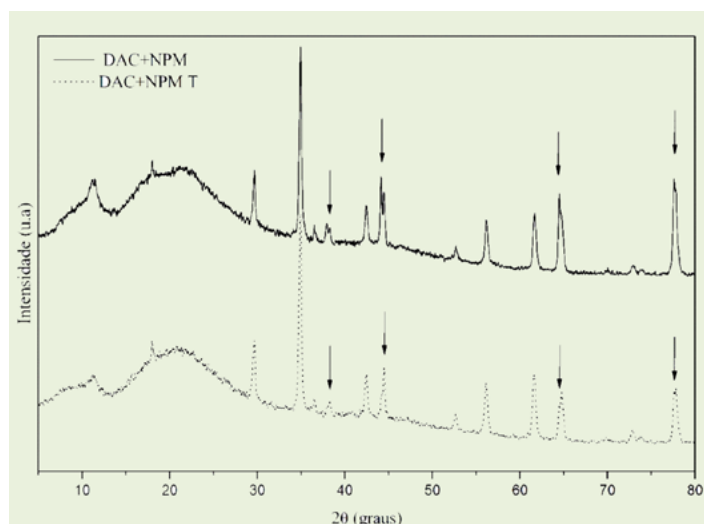


Figura 7. Difratoograma de raios X do DAC + NPM (—) e DAC+NPM T (.....)

Tabela 2. O tamanho das partículas ( $D_{XRD}$ ) e espaçamento interplanar ( $d_{hkl}$ ) das nanopartículas determinadas nos raios X

Amostras	$D_{XRD}$ (nm)	$d_{hkl}$ (nm)
NPM	30,94	8,493
DAC + NPM	28,86	8,493
DAC + NPM T	29,07	8,493

$D_{XRD}$  = Tamanho NPM;  $d_{hkl}$  = Espaçamento Interplanar

dimensões foram avaliadas, isto é, a partir do maior pico cristalino, não se determina uma distribuição média de partículas, e apenas é obtido um valor que representa o conjunto de nanopartículas.

#### 3.1.4. Análise MEV

Pela Figura 8, observa-se que a morfologia da superfície possui espaços intersticiais entre os filamentos da membrana, que podem contribuir eficientemente na retenção do íon  $Pb^{2+}$ , essa eficiência pode ser justificada pela maior área superficial do material, uma vez que, a técnica de eletrofiação gera materiais mais uniformes e com menores diâmetros. Com a incorporação das nanopartículas magnéticas à estrutura do material (Figura 8B) observa-se que não há mudança morfológica, o que pode ser confirmado pelos resultados apresentados na Tabela 3.

A Tabela 3 apresenta as médias, obtidas por MEV, dos diâmetros das fibras, DAC na Figura 8A e DAC+NPM na Figura 8B, ambas obtidas por eletrofiação. O diâmetro médio das partículas foi obtido e expresso em micrômetro ( $\mu m$ ) com os respectivos valores de desvio padrão (DP).

Observa-se que não há aumento significativo no diâmetro do filamento quando se incorpora

nanopartículas magnéticas ao polímero. Portanto, ambos os materiais possuem tamanhos de vacâncias similares e consequentemente mesma capacidade de retenção.

#### 3.2. Quantificação do $Pb^{2+}$ por espectrometria de absorção atômica

Na Tabela 4 são apresentados os resultados dos experimentos de adsorção, após 4h de agitação, para os adsorventes citados anteriormente. Também são mostrados os resultados para diferentes valores de pH testados. Para esses experimentos foram utilizados cerca de 3 mg de adsorvente por mL de solução e a concentração inicial do adsorvato ( $C_i$ ) foi de 180 mg/L. Foi calculado o quociente de remoção ( $q_e$ ) em  $mg\ g^{-1}$  por meio da Equação 1. Os valores de  $q_e$  apresentados na Tabela 4 são os valores médios, com seus respectivos desvio padrão (DP), obtidos a partir dos experimentos em triplicatas ( $n=3$ ).

O pH da solução é uma propriedade importante para o estudo da adsorção do íon  $Pb^{2+}$ , uma vez que, o pH pode influenciar na forma do aprisionamento dos íons  $Pb^{2+}$  no adsorvente. Deve-se manter o pH da solução em um nível suficientemente baixo, para evitar o limite de solubilidade do cátion metálico, e suficientemente alto, para minimizar

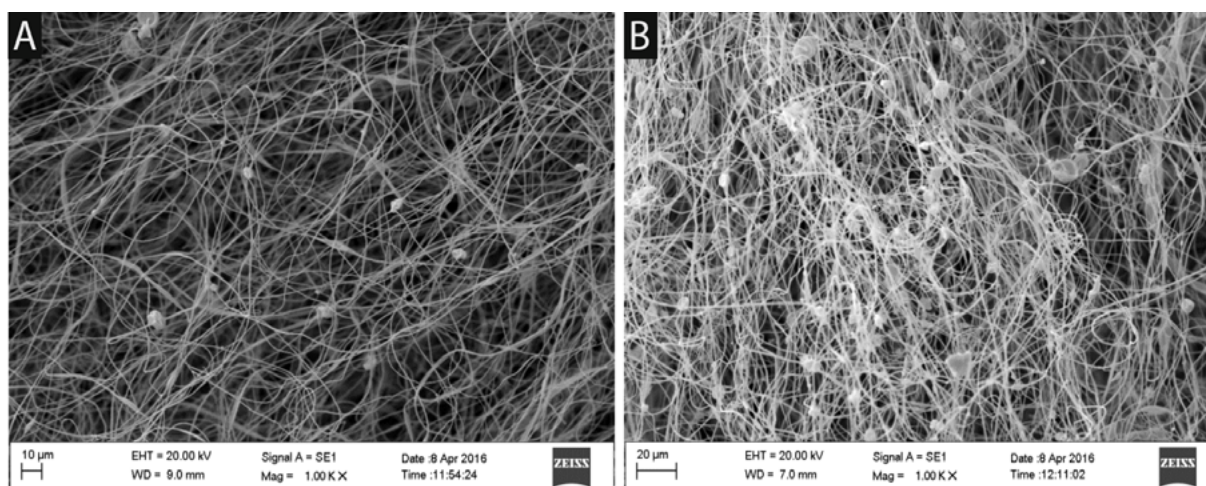


Figura 8. MEV das membranas eletrofiadas 1.00KX, A) DAC e B) DAC + NPM

Tabela 3. Diâmetro das fibras de DAC com e sem NPM obtidas por eletrofiação

Amostras	Média diâmetro ( $\mu m$ )	DP
DAC	0,695	0,258
DAC + NPM	0,709	0,349

DP=Desvio padrão; n=3

**Tabela 4.** Quociente médio de remoção de  $Pb^{2+}$  em diferentes valores de pH com tempo de agitação de 4h

pH	Adsorventes	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	DP
3,0		1,88	0,49
5,0	DAC	5,02	0,40
7,0		15,6	3,13
3,0		3,09	0,43
5,0	DAC + NPM	6,02	1,41
7,0		16,9	0,77
3,0		1,97	1,15
5,0	DAC T	4,86	0,33
7,0		18,3	1,14
3,0		4,89	0,85
5,0	DAC + NPM T	18,4	0,30
7,0		20,6	3,21
3,0		12,5	1,79
5,0	NPM	9,76	1,94
7,0		17,4	3,23

$q_e$ =quociente de remoção; DP=desvio padrão; n=3

a competição de  $H^+$  por sítios ativos evitando-se, assim, uma possível precipitação química.<sup>21</sup>

De acordo com os dados da Tabela 4, o quociente de remoção ( $q_e$ ) dos íons  $Pb^{2+}$  aumenta com a elevação dos valores de pH para as amostras em estudo, o que pode-se concluir que o pH 7 foi o que apresentou melhor remoção para os íons  $Pb^{2+}$ . Esse resultado sinaliza uma possível competição entre os íons  $Pb^{2+}$  e  $H^+$  pelos sítios ativos dos adsorventes em soluções com pH mais baixo.

Observa-se ainda, com os dados da Tabela 4, que os materiais DAC + NPM T e DAC T, foram os mais eficientes na remoção de íons  $Pb^{2+}$ , quando comparados aos demais materiais analisados. Presupõe-se que essa maior eficiência pode ter ocorrido devido ao fato do aumento da área superficial do adsorvente, causada pela degradação parcial do material. Além disto, a maior adsorção também poderia ser explicada pela modificação química da estrutura do polímero, que pode ter gerado novos grupos funcionais os quais podem ter contribuído na remoção do íon  $Pb^{2+}$ .

Observou-se a partir dos dados obtidos, que a presença das nanopartículas magnéticas não resultou em diferenças significativas em relação à adsorção de íons  $Pb^{2+}$ , quando comparados aos materiais submetidos ao mesmo tratamento sem NPM. Entretanto, a presença das NPM ainda se justifica pela facilidade da remoção do

adsorvente da solução, uma vez que os compósitos são facilmente atraídos pela ação de um campo magnético.

#### 4. Conclusão

Avaliando os resultados obtidos de todas as caracterizações dos materiais produzidos no presente trabalho, observou-se, inicialmente, pelas análises de infravermelho (IVTF), que o tratamento térmico levou a uma redução no grau de substituição do acetato de celulose. Pelos resultados de análise térmica (TGA), observou-se que o compósito produzido com a adição de nanopartículas magnéticas ao acetato de celulose apresentou maior estabilidade térmica, entretanto, o perfil de decomposição não se modificou, indicando que não houve alteração significativa nos mecanismos de degradação.

A produção de partículas do tipo  $MnFe_2O_4$  foi confirmada através dos difratogramas de raios X. Os difratogramas dos compósitos de acetato de celulose e nanopartículas magnéticas, antes e após o tratamento térmico, mostram que as partículas não sofreram qualquer tipo de modificação química com o tratamento térmico. Além disso, a análise térmica das nanopartículas magnéticas produzidas indicou que esse material apresenta estabilidade térmica até a temperatura de 600 °C.

Com relação ao estudo de adsorção, analisando os valores de pH avaliados nesse trabalho, observou-se que soluções de valores de pH 7,0 foram os que apresentaram melhores valores de quociente de retenção ( $q_e$ ) de íon  $Pb^{2+}$  para todos os materiais. Os materiais que apresentam melhores resultados foram aqueles constituídos por acetato de celulose com ou sem nanopartículas magnéticas submetidos ao tratamento térmico à temperatura de 257 °C por 1h.

Portanto, conclui-se que o método de eletrofiliação e de adsorção, além de apresentarem eficiência no estudo, mostraram-se bastante vantajosos no sentido econômico da utilização dessas técnicas no desenvolvimento do trabalho.

## Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, através da disponibilização de recursos do Programa de Apoio à Pós-Graduação e acesso ao Portal de Periódicos; Rede Mineira de Química (FAPEMIG CEX - RED-00010-14); FAPEMIG (CEX-APQ-00757-13) e CNPq (448746/2014-0). Os autores agradecem ainda ao Prof. Luís Carlos de Moraes (Departamento de Química da Universidade Federal do Triângulo Mineiro), ao Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica de Varredura da Faculdade de Engenharia Química e ao Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

## Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> Cunha, F. G.; Figueiredo, B. R.; Paoliello, M. B.; Capitani, E. M.; Sakuma, A. Human and Environmental Lead Contamination in the Upper Ribeira Valley Southeastern Brazil. *TERRÆ* **2005**, *2*, 28. [[Link](#)]
- <sup>2</sup> CONAMA. Resolução n° 430, de 13 de maio de 2011. Brasília. 2011. [[Link](#)]
- <sup>3</sup> Capitani, E. M.; Paoliello, M. M. B.; Almeida, G. R. C. Fontes de exposição humana ao chumbo no Brasil. *Medicina (Ribeirão Preto)* **2009**, *42*, 311. [[Link](#)]
- <sup>4</sup> Moreira, D. R.; *Dissertação de Mestrado*, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil, 2010. [[Link](#)]
- <sup>5</sup> Pang, Y.; Zeng, G.; Tang, L.; Zhang, Y.; Liu, Y.; Lei, X.; Li, Z.; Zhang, J.; Xie, G. PEI-grafted magnetic porous powder for highly effective adsorption of heavy metal ions. *Desalination* **2011**, *281*, 278. [[CrossRef](#)]
- <sup>6</sup> Janegitz, B. C.; Lourenção, B. C.; Lupetti, K. O.; Fatibello-Filho, O. Desenvolvimento de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias. *Química Nova* **2007**, *30*, 879. [[CrossRef](#)]
- <sup>7</sup> Banerjee, S. S.; Chen, D. H. Fast removal of copper ions by gum Arabic modified magnetic nano-adsorbent. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, *147*, 792. [[CrossRef](#)]
- <sup>8</sup> Moon, S. C.; Choi, J.; Farris, R. J. Preparation of Aligned Polyetherimide Fiber by Electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, *109*, 691. [[CrossRef](#)]
- <sup>9</sup> Medeiros, E. S.; Glenn, G. M.; Klamczynski, P. A.; Orts, W. J.; Mattoso L. H. C. Solution Blow Spinning: A New Method to Produce Micro and Nanofibers from Polymer Solutions. *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, *113*, 2322. [[CrossRef](#)]
- <sup>10</sup> Rodrigues Filho, G.; Ribeiro, S. D.; Meireles, C. S.; Silva, L. G.; Ruggiero, R.; Ferreira Junior, M. F.; Cerqueira, D. A.; Assunção, R. M. N.; Zeni, M.; Polleto, P. Release of doxycycline through cellulose acetate symmetric and asymmetric membranes produced from recycled agroindustrial residue: Sugarcane bagasse. *Journal of Membrane Science*, **2011**, *33*, 566. [[CrossRef](#)]
- <sup>11</sup> Ávila Junior, J.; Ávila, A. F.; Triplett, M. H. Caracterização morfológica de nanomembranas de poliamida-66 dopadas com grafeno obtidas por electrospinning. *Polímeros* **2013**, *23*, 74. [[CrossRef](#)]
- <sup>12</sup> Gupta, A. K.; Gupta, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials* **2005**, *26*, 3995. [[CrossRef](#)]
- <sup>13</sup> Diegues, T. G.; Felinto, M. C. F. C.; Camilo, R. L.; Yamamura, M. *Congresso brasileiro de engenharia e ciência dos materiais*, Foz do Iguaçu, Brasil, 2006. [[Link](#)]
- <sup>14</sup> Goodarz Naseri, M.; Bin Saion, E.; Abastabar Ahangar, H.; Hashim, M.; Shaari, A. H. Synthesis and characterization of manganese ferrite nanoparticles by thermal treatment method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2011**, *323*, 1745. [[CrossRef](#)]
- <sup>15</sup> Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler F. J. *Fundamentos de Química Analítica*, 8a. ed., Thomson Learning: São Paulo, 2006.

- <sup>16</sup> Madorsky, S. L.; Hart, V. E.; Straus, S. Thermal Degradation of Cellulosic Materials. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **1958**, *60*, 343. [[CrossRef](#)]
- <sup>17</sup> Barud, H. S.; Araújo Júnior, A. M.; Santos, D. B.; Assunção, R. M. N.; Meireles, C. S.; Cerqueira, D. A.; Rodrigues Filho, G.; Ribeiro, C. A.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S. J. L. Thermal behavior of cellulose acetate produced from homogeneous acetylation of bacterial cellulose. *Thermochimica Acta* **2008**, *471*, 61. [[CrossRef](#)]
- <sup>18</sup> Almeida, E. V. R.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2009. [[Link](#)]
- <sup>19</sup> Ribeiro, E. A. M.; Rodrigues Filho, G.; Vieira, J. G.; Sousa, R. M. F.; Assunção, R. M. N.; Meireles, C. S.; Duarte, J.; Zeni, M. Caracterização de membranas assimétricas de acetato de celulose produzidas a partir do aproveitamento do resíduo da palha de milho para o uso em ultrafiltração. *Química Nova* **2014**, *37*, 385. [[CrossRef](#)]
- <sup>20</sup> Hammond, C.; *The Basics of Crystallography and Diffraction*, 3a. ed., Oxford University Press Inc.: New York, 2009.
- <sup>21</sup> Fungaro, D. A.; Silva, M. G. Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água. *Química Nova* **2002**, *25*, 1081. [[CrossRef](#)]