



Encontro Internacional
de Produção Científica
24 a 26 de outubro de 2017

ISBN 978-85-459-0773-2

REATOR BATELADA DE ESCALA PILOTO PARA REMOÇÃO DE GLIFOSATO USANDO GRAFENO MAGNÉTICO HÍBRIDO

*Ana Carolynna Severino Almeida¹, Julio Cesar Maciel Santos², Jean Carlos Araujo Sousa³,
Rosângela Bergamasco⁴, Natália Ueda Yamaguchi⁵*

¹Acadêmica do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental, UNICESUMAR, Maringá-PR. Bolsista do PROBIC-UniCesumar, carol.severo10@gmail.com

²Mestrando, Programa de Mestrado de Tecnologias Limpas, UNICESUMAR, Maringá-PR, julio503@hotmail.com

³Mestrando, Programa de Mestrado de Tecnologias Limpas, UNICESUMAR, Maringá-PR, jeancarloselectrica@gmail.com

⁴Doutora, Docente do Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá Maringá-PR, ro.bergamasco@hotmail.com

⁵Orientadora, Doutora, Docente do Programa de Mestrado de Tecnologias Limpas, UNICESUMAR, Maringá-PR. Pesquisadora do Instituto Cesumar de Ciência, Tecnologia e Inovação – ICETI. natalia.yamaguchi@unicesumar.edu.br

RESUMO

Neste estudo nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês foram sintetizadas em nanofolhas de grafeno com sucesso. Foi obtido 80% de remoção de glifosato em solução aquosa em reator batelada de escala piloto usando grafeno magnético híbrido, $MnFe_2O_4-G$. O adsorvente pôde ser regenerado com solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ no reator em batelada como um adsorvente reutilizável. Os resultados mostraram que o reator batelada piloto usando $MnFe_2O_4-G$ pode ser usado como uma alternativa ao tratamento de água contaminada com glifosato.

PALAVRAS-CHAVE: Grafeno; Adsorvente; Água contaminada

1 INTRODUÇÃO

O glifosato é um dos herbicidas mais utilizados em áreas agrícolas e não agrícolas. (KHOURY et al., 2010). Devido às enormes quantidades utilizadas em todo o mundo, as preocupações com seus impactos no meio ambiente e segurança humana aumentam, pois é introduzido através de várias rotas para o meio ambiente, durante a sua fabricação, uso e escoamento após o uso (SOLOMON; THOMPSON, 2003).

A adsorção é uma técnica promissora para a remoção de pesticidas, pois é relativamente fácil de operar, eficiente, flexível e não forma subprodutos (GHAEDI et al., 2014). Vários adsorventes foram testados sobre a remoção de tais poluentes (CUI et al., 2012; HU et al., 2011; HERATH et al., 2016). Contudo, existe uma busca contínua de adsorventes mais eficientes e robustos para a remoção de pesticidas.

O grafeno é conhecido como um nanomaterial de carbono fascinante e emergente, que ganhou grande interesse como nano-adsorvente para aplicações de controle de poluição nos últimos anos devido às suas propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e ópticas (LEE et al., 2015).

A funcionalidade do grafeno para obter o grafeno com capacidades específicas de contaminantes e para obter maiores capacidades de remoção é uma prática usual (MARIA SARNO, 2014; CASA et al., 2016; LEE et al., 2015). O grafeno é um excelente adsorvente para muitos poluentes, mas a separação da água após o tratamento do processo ainda é um desafio (KUMAR et al., 2014). Para superar esta questão, uma tecnologia inovadora que ganhou muita atenção o uso de materiais magnéticos. Muitas pesquisas são encontradas na literatura, na tentativa de integrar o grafeno e as nanopartículas magnéticas, uma vez que o novo híbrido também é susceptível de possuir funcionalidades aprimoradas em relação à adsorção. Uma ampla gama de adsorventes magnéticos é investigada para a remoção de diferentes tipos de poluentes da água (ZHANG et al., 2011; WANG et al., 2011). Eles oferecem uma vantagem significativa em relação a outros adsorventes, que é a capacidade de separá-los de uma solução aquosa na aplicação de um campo magnético, mas ainda existem várias lacunas que não estão sendo estudadas, como a avaliação da



viabilidade em uma escala piloto para ser implementado em escala industrial (YAMAGUCHI et al., 2017).

Poucos estudos são encontrados na literatura usando sistemas em batelada ou contínuos para tratamento de água. O grafeno ainda é considerado uma tecnologia recente para tratamento de água e é necessária mais pesquisa para sua aplicabilidade em escala industrial.

Yang et al. (2015) usou um material de areia de quartzo e GO e Fe_3O_4 em uma coluna de batelada para remoção de antimônio (Sb). Eles obtiveram resultados promissores e concluíram que o material adsorvente desenvolvido poderia ser usado para remediar as águas contaminadas com Sb.

Park et al. (2016) propuseram um filtro preenchido com Fe_3O_4 funcionalizado com grafeno e nanotubos de carbono em um reator de fluxo Couette-Taylor para remoção de arsênio. Eles obtiveram resultados aprimorados e uma possível adaptação para um filtro doméstico. No presente estudo, foi relatada uma abordagem fácil para a preparação de microsferas MnFe_2O_4 magnéticas híbridas cultivadas em camadas de grafeno.

Este estudo foi originalmente motivado para investigar o desempenho da adsorção de glifosato utilizando o $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-G}$, composto magneticamente separável da água em um reator de escala piloto para avaliar a viabilidade de sua implementação em escala industrial.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 PREPARO DO COMPOSTO DE GRAFENO HÍBRIDO MAGNÉTICO

O óxido de grafeno foi sintetizado de acordo com o método Hummers modificado (HUMMERS; OFFEMAN, 1958; MALIYEKKAL et al., 2013). A síntese de $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-G}$ baseou-se em um método solvotérmico usando cloreto férrico e cloreto de manganês como materiais de partida, conforme relatado anteriormente (YAMAGUCHI et al., 2016; YAMAGUCHI et al., 2017). Em resumo, GO, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foram dispersos em etilenoglicol com ultrasonicação durante 3 h. Mais tarde, foram adicionados acetato de sódio anidro, seguido por agitação durante 30 min. A mistura foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável revestida de Teflon e aquecida a 200 °C durante 10 h. Obteve-se um produto preto sólido e lavou-se várias vezes com água destilada e etanol. Secou-se em estufa à 60 °C durante a noite. As nanopartículas de MnFe_2O_4 também foram sintetizadas por uma abordagem semelhante, mas em ausência de GO.

2.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

Os estudos de morfologia foram examinados utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL 840-A e um Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL, modelo JEM-1230.

2.3 SISTEMA DE REATOR BATELADA EM ESCALA

A Figura 1 mostra o reator piloto em escala de bancada construído para este estudo.



X
EPCC

Encontro Internacional
de Produção Científica
24 a 26 de outubro de 2017

ISBN 978-85-459-0773-2

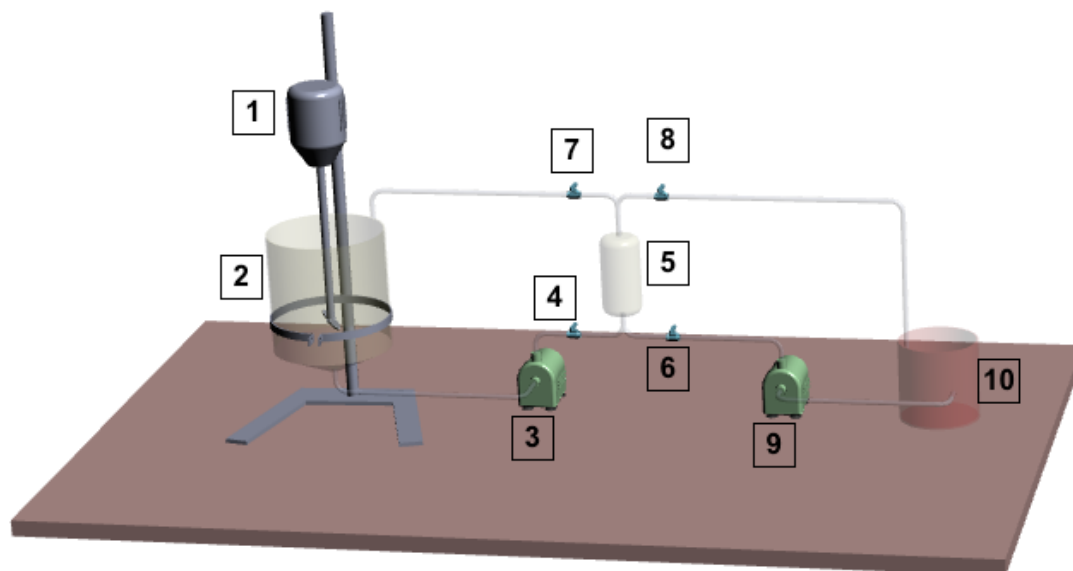


Figura 1: Esquema do reator batelada de escala piloto construído para este estudo.

O sistema foi construído de acordo com a Figura 1 para verificar a aplicabilidade em uma planta de tratamento de água. O processo de adsorção foi avaliado realizando as seguintes etapas, com base em um estudo anterior (YAMAGUCHI et al., 2016).

A primeira etapa foi a adsorção onde adicionou-se 1 g de $MnFe_2O_4-G$ em um tanque (2) juntamente com 1 L de glifosato na concentração de 20 ppm com um agitador mecânico (1), agitou-se durante 2 horas. Neste processo a concentração de glifosato será adsorvida na pela partícula de $MnFe_2O_4-G$.

Na segunda etapa ocorreu a separação magnética quando a bomba (3) foi ligada e com as válvulas (4) e (7) abertas, enquanto no tanque (5) foi adicionado um ímã externo para fazer uma separação magnética. Após 2 horas de separação magnética, uma bomba foi desligada e as válvulas (4) e (7) foram fechadas. O $MnFe_2O_4-G$ com glifosato adsorvido no tanque (5) e no tanque (2) foi tratada água.

Posteriormente procedeu a desorção adicionando 100 mL de NaOH, 0,1 M foi adicionado no tanque (10) e as válvulas (5) e (6) foram abertas e a bomba (9) foi ligada. O ímã foi retirado, de modo que $MnFe_2O_4-G$ foi agitado e dessorvido com solução de NaOH durante 2 horas.

Em seguida realizou-se novamente a separação magnética quando após 2 horas um ímã foi colocado perto do tanque (5) e uma separação do ímã foi iniciada por mais 2 h.

Por último foi feita a lavagem do $MnFe_2O_4-G$, que foi lavado com água destilada e estava pronto para usar novamente.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

A estrutura morfológica dos materiais híbridos $MnFe_2O_4$ e as nanopartículas de ferrita de manganês foram verificada por técnicas MEV e MET, como mostrado nas Figuras 2 e 3.



X
EPCC

Encontro Internacional
de Produção Científica
24 a 26 de outubro de 2017

ISBN 978-85-459-0773-2

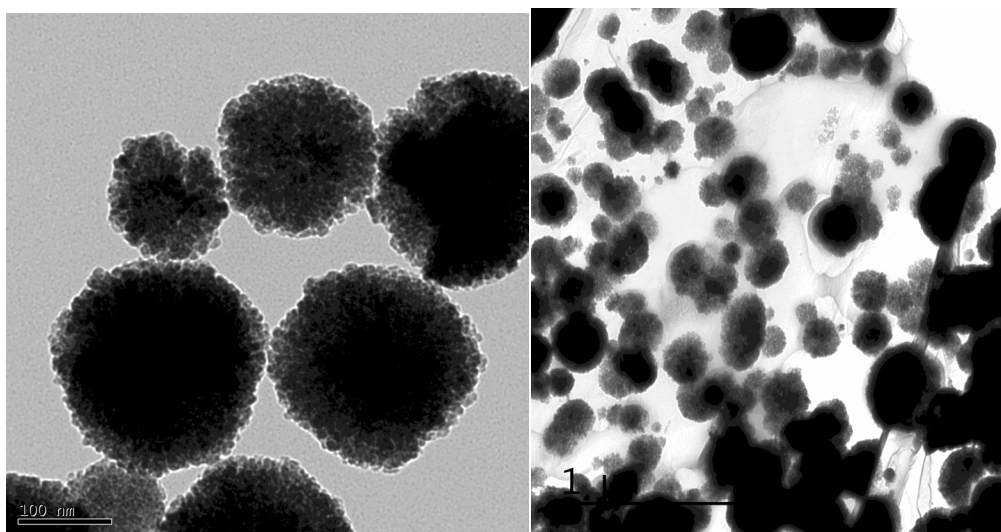


Figura 2: Micrografia MET de MnFe_2O_4 (a) e micrografia MET de $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-G}$ (b).

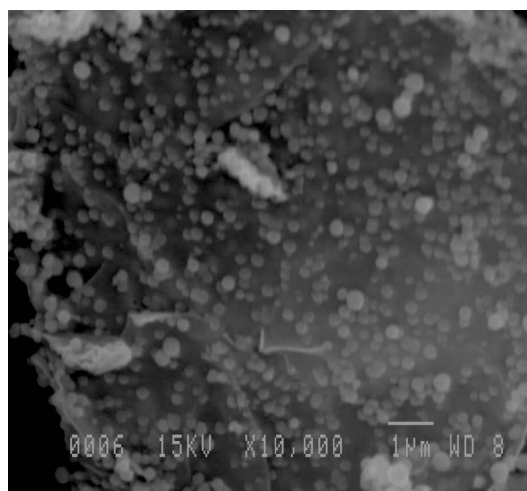


Figura 3: Imagem de MEV de $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-G}$

As partículas microesféricas com agregação grave foram encontradas na Figura 2 e 3, com um tamanho médio de partícula variando de 200 a 400 nm. Microesferas em $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-G}$, foram uniformemente ancoradas em folhas de grafeno amassadas transparentes (Figura 2b). As microesferas de MnFe_2O_4 foram aglomerados, formados pela agregação de um grande número de nanopartículas MnFe_2O_4 menores de 15 nm (Figura 2a). Vale ressaltar que as microesferas MnFe_2O_4 estavam fortemente ancoradas na superfície do grafeno, após a preparação da amostra para análise MET, agitação mecânica e sonicação, sugerindo uma forte interação entre MnFe_2O_4 e grafeno e uma estabilidade mecânica aprimorada (YAO et al., 2012).

3.2 SISTEMA DE REATOR BATELADA EM ESCALA PILOTO

Os ensaios de remoção de glifosato em solução aquosa foram feitos para verificar a viabilidade do sistema de reator batelada em escala piloto como uma possível alternativa futura para o tratamento de água. Foram realizados ensaios iniciais para determinar o tempo de equilíbrio.



X
EPCC

Encontro Internacional
de Produção Científica
24 a 26 de outubro de 2017

ISBN 978-85-459-0773-2

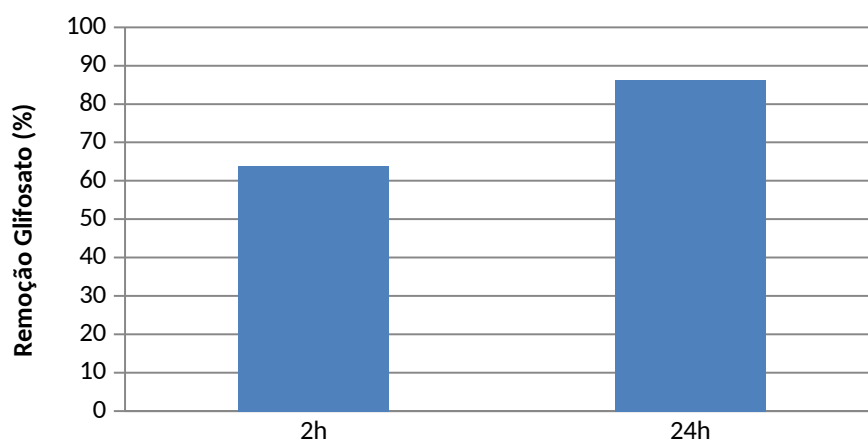


Figura 4: Remoção de glifosato com o tempo usando $MnFe_2O_4-G$.

Na Figura 4, o glifosato adsorvido nanoadsorvente $MnFe_2O_4-G$ com uma concentração inicial de 20 mg / L. A taxa de remoção de glifosato e a capacidade de adsorção aumentam rapidamente quando o tempo de contato varia de 0 a 1 h e continua a aumentar gradualmente de 1h a 6 h, mostrado em trabalhos anteriores (YAMAGUCHI et al., 2016) e não mostrou uma grande diferença entre 2 e 24 h de tempo de adsorção. Assim, foi escolhido um tempo de equilíbrio de 4 h.

Após o tempo de equilíbrio foi determinado, ciclos de adsorção-dessorção foram realizados como descrito no esquema apresentado na Figura 1. Os resultados dos ensaios de adsorção-dessorção são mostrados na Figura 5.

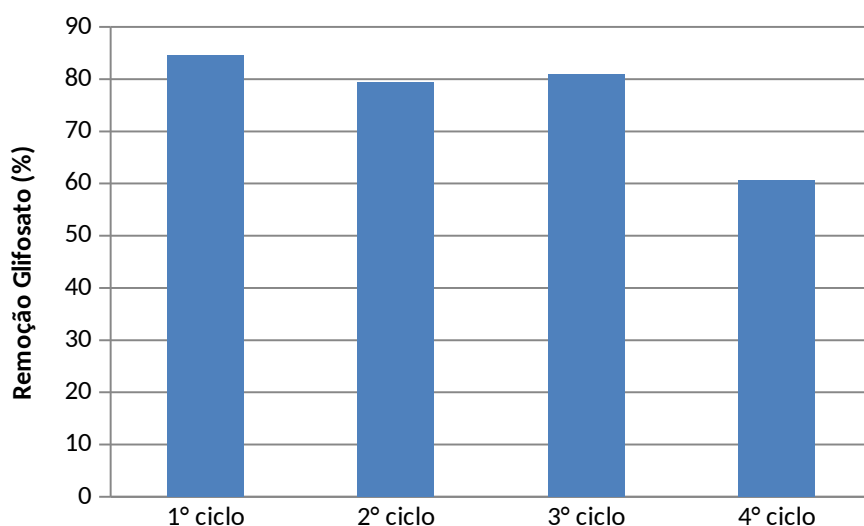


Figura 5: Resultados da remoção de glifosato após ensaios de adsorção-dessorção.

Os resultados mostraram que a dessorção de glifosato foi de 84,5% no primeiro ciclo, seguido de menores taxas de dessorção, cerca de 80% no segundo e terceiro ciclos. No quarto ciclo, ocorreu uma grande diminuição na remoção de glifosato. Este resultado sugere que após cada ciclo, a dessorção de glifosato torna-se mais difícil. Uma possível explicação para este resultado é que após a dessorção com NaOH 0,1 M, algumas cargas negativas são deixadas na superfície de $MnFe_2O_4-G$, e as moléculas de glifosato adsorvidas tornam-se mais difíceis de desorver, porque já é negativa, então, para desorver, deve ser mais negativo (ou NaOH mais concentrado), e em cada processo de dessorção torna-se mais negativo e menos eficiente (Yamaguchi et al., 2017).



Além disso, já se esperava uma diminuição na remoção de glifosato, devido a perdas de partículas $MnFe_2O_4-G$ no processo mecânico durante a separação e lavagem.

4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos mostraram que é possível melhorar a qualidade da água poluída com glifosato usando o adsorvente de grafeno magnético híbrido com o reator batelada de escala piloto desenvolvido no presente estudo. Portanto, o reator batelada poderia ser considerado como um tratamento alternativo para a água contaminada com glifosato, embora ainda sejam necessários estudos adicionais para operação contínua e devem ser realizados em sistemas de reator de fluxo contínuo com separação magnética, regeneração e reciclo para garantir a viabilidade do grafeno magnético híbrido nas estações de tratamento de águas e águas residuais.

REFERÊNCIAS

CASA M., SARNO M., CIRILLO C., AND CIAMBELLI P. 2016, Reduced Graphene Oxide-Based Silver Nanoparticle-Containing Natural Hydrogel as Highly Efficient Catalysts for Nitrile Wastewater Treatment, *Chemical Engineering Transactions*, 476, DOI: 10.3303/CET1647052.

CUI H., LI Q., QIAN Y., ZHANG Q., AND ZHAI J. 2012, Preparation and adsorption performance of MnO_2/PAC composite towards aqueous glyphosate, *Environ Technol*, 33, 16-18, 2049-2056.

GHAEDI M., ANSARI A., HABIBI M.H., AND ASGHARI A.R. 2014, Removal of malachite green from aqueous solution by zinc oxide nanoparticle loaded on activated carbon: Kinetics and isotherm study, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 1, 17-28.

HERATH I., KUMARATHILAKA P., AL-WABEL M.I., ABDULJABBAR A., AHMAD M., USMAN A.R.A., AND VITHANAGE M. 2016, Mechanistic modeling of glyphosate interaction with rice husk derived engineered biochar, *Microporous and Mesoporous Materials*, 225280-288.

HU Y.S., ZHAO Y.Q., AND SOROHAN B. 2011, Removal of glyphosate from aqueous environment by adsorption using water industrial residual, *Desalination*, 271, 1-3, 150-156.

HUMMERS W.S., AND OFFEMAN R.E. 1958, Preparation of Graphitic Oxide, *Journal of the American Chemical Society*, 80, 6, 1339-1339.

KHOURY G.A., GEHRIS T.C., TRIBE L., TORRES SÁNCHEZ R.M., AND DOS SANTOS AFONSO M. 2010, Glyphosate adsorption on montmorillonite: An experimental and theoretical study of surface complexes, *Applied Clay Science*, 50, 2, 167-175.

KUMAR S., NAIR R.R., PILLAI P.B., GUPTA S.N., IYENGAR M.A.R., AND SOOD A.K. 2014, Graphene Oxide- $MnFe_2O_4$ Magnetic Nanohybrids for Efficient Removal of Lead and Arsenic from Water, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, 20, 17426-17436.

LEE X.J., Chemmangattualappil N., and Lee L.Y. 2015, Adsorptive Removal of Salicylic Acid from Aqueous Solutions using New Graphene-Based Nanosorbents, *Chemical Engineering Transactions*, 456, DOI: 10.3303/CET1545232.



Encontro Internacional
de Produção Científica
24 a 26 de outubro de 2017

ISBN 978-85-459-0773-2

MALIYEKKAL S.M., SREEPRASAD T.S., KRISHNAN D., KOUSER S., MISHRA A.K., WAGHMARE U.V., AND PRADEEP T. 2013, Graphene: A Reusable Substrate for Unprecedented Adsorption of Pesticides, *Small*, 9, 2, 273-283.

MARIA SARNO C.C., ANNA GARAMELLA, PAOLO CIAMBELLI. 2014, Synthesis and Characterization of Electrocatalytic graphene/MoS₂/Ni Nanocomposites, *Chemical Engineering Transactions*, 416, DOI: 10.3303/CET1441037.

PARK W.K., YOON Y., KIM S., YOO, S., DO Y., KANG J-W., YOON D.H., YANG W.S. 2016, Feasible water flow filter with facilely functionalized Fe₃O₄-non-oxidative graphene/CNT composites for arsenic removal, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 3246-3252.

SOLOMON K., AND THOMPSON D. 2003, Ecological Risk Assessment for Aquatic Organisms from Over-Water Uses of Glyphosate, *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, 6, 3, 289-324.

WANG C., FENG C., GAO Y., MA X., WU Q., AND WANG Z. 2011, Preparation of a graphene-based magnetic nanocomposite for the removal of an organic dye from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 173, 1, 92-97.

YAMAGUCHI N.U., BERGAMASCO R., AND HAMOUDI S. 2016, Magnetic MnFe₂O₄-graphene hybrid composite for efficient removal of glyphosate from water, *Chemical Engineering Journal*, 295391-402.

YAMAGUCHI N., SANTOS J.C.M., ALMEIDA A.C.S., RUBIO A.J., VALIM JUNIOR N.C., BOTASSINI M., NASCIMENTO N., BERGAMASCO R., 2017, Glyphosate removal using reusable ferrite manganese graphene, *Chemical Engineering Transactions*, 57, 685-690 DOI: 10.3303/CET1757115

YANG X., SHI X., LIU L. 2015, Adsorption of Sb(III) from aqueous solution by QFGO particles in batch and fixed-bed systems, *Chemical Engineering Journal*, 260, 444-453.

YAO Y., MIAO S., LIU S., MA L.P., SUN H., AND WANG S. 2012, Synthesis, characterization, and adsorption properties of magnetic Fe₃O₄@graphene nanocomposite, *Chemical Engineering Journal*, 184326-332.

ZHANG Y., CHEN B., ZHANG L., HUANG J., CHEN F., YANG Z., YAO J., AND ZHANG Z. 2011, Controlled assembly of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles on graphene oxide, *Nanoscale*, 3, 4, 1446-1450.