

SWCNT-COOH/Fe₃O₄ PARA REMOÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS: UM ESTUDO VIA SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL¹

SWCNT-COOH/Fe₃O₄ FOR THE REMOVAL OF ORGANIC POLLUTANTS: A STUDY VIA COMPUTATIONAL SIMULATION

Patrícia Viera de Oliveira², Maiara Ceza Perini²,
Cristiano Rodrigo Bohn Rhoden³ e Solange Binotto Fagan³

RESUMO

Compostos orgânicos micropoluentes vêm causando grande preocupação atualmente em função de serem os principais contaminantes da água e causarem efeitos adversos aos seres humanos e ao meio ambiente. A legislação brasileira não prevê o monitoramento e remoção dessa classe de micropoluentes presentes nas estações de tratamento de efluentes (ETE's), portanto, novas tecnologias são necessárias visando a remoção das mesmas. Neste trabalho, sugere-se o uso de nanoadsorventes, nanotubos de carbono de parede simples funcionalizado com COOH (SWCNT-COOH), juntamente com a ferrita (Fe₃O₄), visando a remoção de poluentes orgânicos e micropoluentes, via simulação computacional *ab initio*, a fim de observar as propriedades eletrônicas, estruturais e magnéticas desse sistema, auxiliando em futuros trabalhos experimentais. Como resultado, observou-se energia de ligação na faixa de -0,03 eV a 4,9 eV, e dependendo do local aonde aproxima-se a ferrita do SWCNT-COOH, com diferentes características de adsorção física ou química. Este estudo mostrou-se promissor para uma possível aplicação para remover micropoluentes e compostos orgânicos presentes em ETE's.

Palavras-chave: nanoadsorventes, poluentes emergentes, SIESTA.

ABSTRACT

Micropollutant organic compounds have caused a great concern today as they are the main contaminants in water and cause adverse effects on humans and the environment. The Brazilian legislation does not provide for the monitoring and removal of this class of micro-pollutants present in wastewater treatment plants, therefore, new technologies are required to remove them. In this work, the use of nano-adsorbents, functionalized with COOH single-walled carbon nanotubes (SWCNT-COOH) together with ferrite (Fe₃O₄) is proposed to remove organic pollutants and micropollutants, using ab initio computational simulation to observe the electronic, structural and magnetic properties of this system, aiding in future experimental works. As a result, a binding energy was observed in the range of -0.03 eV to 4.9 eV, depending on the location where SWCNT-COOH ferrite is approached with different physical or chemical adsorption characteristics. This study was promising for a single application in the removal of micropollutants and compounds present in effluent treatment plants.

Keywords: nano-adsorbents, SIESTA, emerging pollutants.

¹ Trabalho de pesquisa.

² Acadêmicas do curso de Engenharia Química - Universidade Franciscana. E-mails: patioliviera@yahoo.com.br; maiaracerini@gmail.com

³ Orientadores - Universidade Franciscana. E-mail: cristianorbr@gmail.com; solange.fagan@gmail.com

INTRODUÇÃO

A poluição de água por meio de atividades naturais ou antrópicas vem se tornando um problema com impactos mundiais tanto para seres humanos quanto para os ecossistemas, sendo os principais micropoluentes encontrados na água são os interferentes endócrinos (TIJANI et al., 2014; GAVRILESCU et al., 2015).

Nesse sentido, os interferentes endócrinos quando consumidos sofrem processos metabólicos, onde alguns deles se acumulam em tecidos que possuem afinidade e outros são eliminados do corpo pela urina (KABIR; RAHMAN; RAHMAN, 2015). Esses compostos excretados são detectados em águas residuais em baixas concentrações na ordem de ng/L, sendo que para uma concentração de 1 ng/L que é conhecida por trazer complicações para os ecossistemas aquáticos (ESTEBAN et al., 2014).

As estações de tratamento de água não são projetadas para remoção de interferentes endócrinos, devido ao fato de que a legislação brasileira não prever o monitoramento e remoção dessa classe de compostos, apenas de microorganismos patogênicos (PINHO et al., 2018). Diante desses fatos, torna-se necessária a criação de novas tecnologias para remoção/degradação destes compostos nas estações de tratamentos de esgotos (ETEs) (CUNHA et al., 2016).

Os nanomateriais vêm apresentando destaque na aplicação como nano adsorventes devido sua alta capacidade de remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos em águas residuais (REN et al., 2011). Dentre eles, os nanotubos de carbono (CNTs), que possuem excelentes propriedades estruturais, apresentando elevada resistência mecânica e boas propriedades elétricas e uma elevada capacidade de adsorção em comparação com alguns adsorventes tradicionais. Além disso, pesquisadores vem buscando modificações na superfície dos nanotubos de carbono para melhorar ainda mais suas propriedades (ABBAS et al., 2016).

A utilização da ferrita (Fe_3O_4) no processo de adsorção, destaca-se por ser um material que apresenta excelentes propriedades magnéticas, alta eficiência de separação quando utilizada na adsorção, evitando a centrifugação no processo que demandaria elevado custo energético (WANG et al., 2014; GUPTA; AGARWAL; SALEH, 2011).

Estudos experimentais como o desenvolvido por Rhoden et al. (2017) mostram a utilização da ferrita (Fe_3O_4) juntamente com o óxido de grafeno (GO). Neste, o GO pode ser empregado como oxidante para oxidar Fe^{2+} em nanopartículas de ferrita, depositadas na superfície do óxido de grafeno, e este óxido de grafeno magnético apresenta comportamento magnético e eletroquímico podendo ser aplicado em diversas áreas como catalíticas e oxidação de íons metálicos e não metálicos, apresentando alta eficiência e baixa toxicidade.

No trabalho de Moradi et al. (2012), foi investigado a adsorção de p-nitrofenol e naftaleno a partir de efluentes petroquímicos por nanotubos de carbono de paredes simples (SWCNT) e nanotubos de carbono funcionalizado com grupos carboxílicos (SWCNT-COOH). Foram variados parâmetros

como tempo de agitação, concentração inicial e pH da solução, os estudos cinéticos demonstraram que o modelo de pseudo-segunda ordem representou com sucesso os dados cinéticos, e a isoterma de Langmuir descreveu melhor o equilíbrio de adsorção, os resultados mostraram-se promissores para serem utilizados como potenciais adsorventes para efluentes petroquímicos.

Outro estudo avaliou a adsorção de Pb (II), Cd (II) e Cu (II) a partir de uma solução aquosa de SWCNT e SWCNT-COOH por espectroscopia de absorção atômica, os resultados mostraram que a superfície do SWCNT-COOH pode adsorver de forma mais eficaz os íons estudados do que se comparado ao SWCNT puro, onde as capacidades máximas de adsorção para os íons Pb(II), Cu (II) e Cd (II) sobre SWCNT-COOH foram respectivamente 96,02, 77,00 e 55,89 mg/g e por SWCNT em 33,5, 24,29 e 24,07 mg/g respectivamente. Mostrando este ser um nanomaterial promissor para tal aplicação (MORADI et al., 2010.)

O objetivo deste trabalho é analisar as propriedades eletrônicas, estruturais e magnéticas da interação SWCNT-COOH com Fe_3O_4 por meio da simulação computacional *ab initio*, a fim de poder ser utilizado na remoção de compostos orgânicos presentes em águas residuais e auxiliar em futuros estudos experimentais.

MATERIAL E MÉTODOS

Para avaliar as propriedades da interação do SWCNT-COOH interagindo com a ferrita (Fe_3O_4), utilizou-se a metodologia de simulação computacional *ab initio* (primeiros princípios), que faz o uso da Teoria Funcional da Densidade (DFT) (KOHN; SHAM, 1965), proposta e testada no cálculo da estrutura eletrônica de átomos, moléculas e sólidos para deduzir suas propriedades químicas e físicas. Para encontrar as propriedades físicas e químicas na DFT, no entanto, é necessário fazer uso de algumas aproximações para possibilitar a simulação de muitos corpos, como a aproximação Born-Oppenheimer, pseudopotencial, supercélula e função de base (BEVILAQUA et al., 2010).

Utilizou-se o código computacional SIESTA *Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms* (SOLER et al., 2002), no qual realizaram-se cálculos autoconsistentes para resolver as equações de Kohn-Sham e avaliar as principais propriedades resultantes da interação entre os sistemas. Foram utilizadas funções de base *double- ζ* mais uma função polarizada (DZP). Para o termo de troca e correlação, utilizou-se GGA (Aproximação do Gradiente Generalizado) parametrizado por Perdew, Burke e Ernzerhof (1996)-(1981). Para a representação de carga eletrônica em espaço utilizou-se um raio de corte de 300 Ry e para malha (grid) da interação no espaço real, as estruturas atômicas foram relaxadas até que as forças residuais fossem inferiores a 0,05 eV/Å para todos os átomos do sistema. Para o pseudopotencial, utilizou-se o modelo proposto por Troullier e Martins (1991).

Para calcular a energia de ligação do SWCNT-COOH interagindo com a ferrita, utilizou-se a correção BSSE (erro de superposição de bases) pela equação (1):

$$E_b^{BSSE} = \{[A+B] + E[A+B_{ghost}] + E[A_{ghost} + B]\} \quad (1)$$

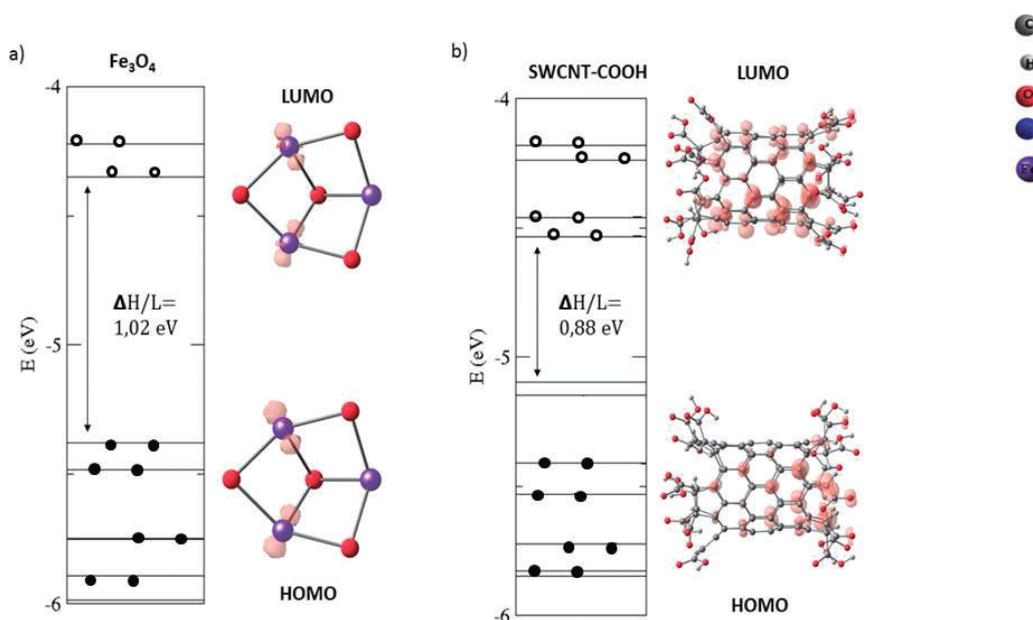
em que $[A + B]$ é energia total do sistema $[A]$ (SWCNT-COOH) que interage com $[B]$ (ferrita); $E[A + B_{ghost}]/E[A_{ghost} + B]$ é a energia total do sistema A/B, levando em consideração todo o seu conjunto de funções de bases e átomos, porém, considerando o conjunto de base de B/A sem a presença explícita de seus átomos. O sistema com energia de ligação negativa implica em uma interação atrativa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o intuito de analisar as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas do nanocompósito SWCNT-COOH/Fe₂O₃ primeiramente analisaram-se as estruturas de interesse isoladamente (Figura 1a). A molécula de ferrita (Fe₃O₄) apresenta polarização de spin de 14 μ_B , a diferença entre o orbital HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) é de 1,02 eV. Pode-se observar, a partir do plot da densidade eletrônica de cargas, que tanto no orbital HOMO, quanto no orbital LUMO as cargas concentram-se nos átomos de ferro da ferrita.

As propriedades do nanotubos de carbono funcionalizado com grupos carboxílicos, podem ser observados na figura 1b. O nível de energia do material apresentou uma diferença HOMO e LUMO de 0,88 eV, sendo que a concentração de cargas tanto para o orbital HOMO quanto para o orbital LUMO está nos átomos de carbono do nanotubo.

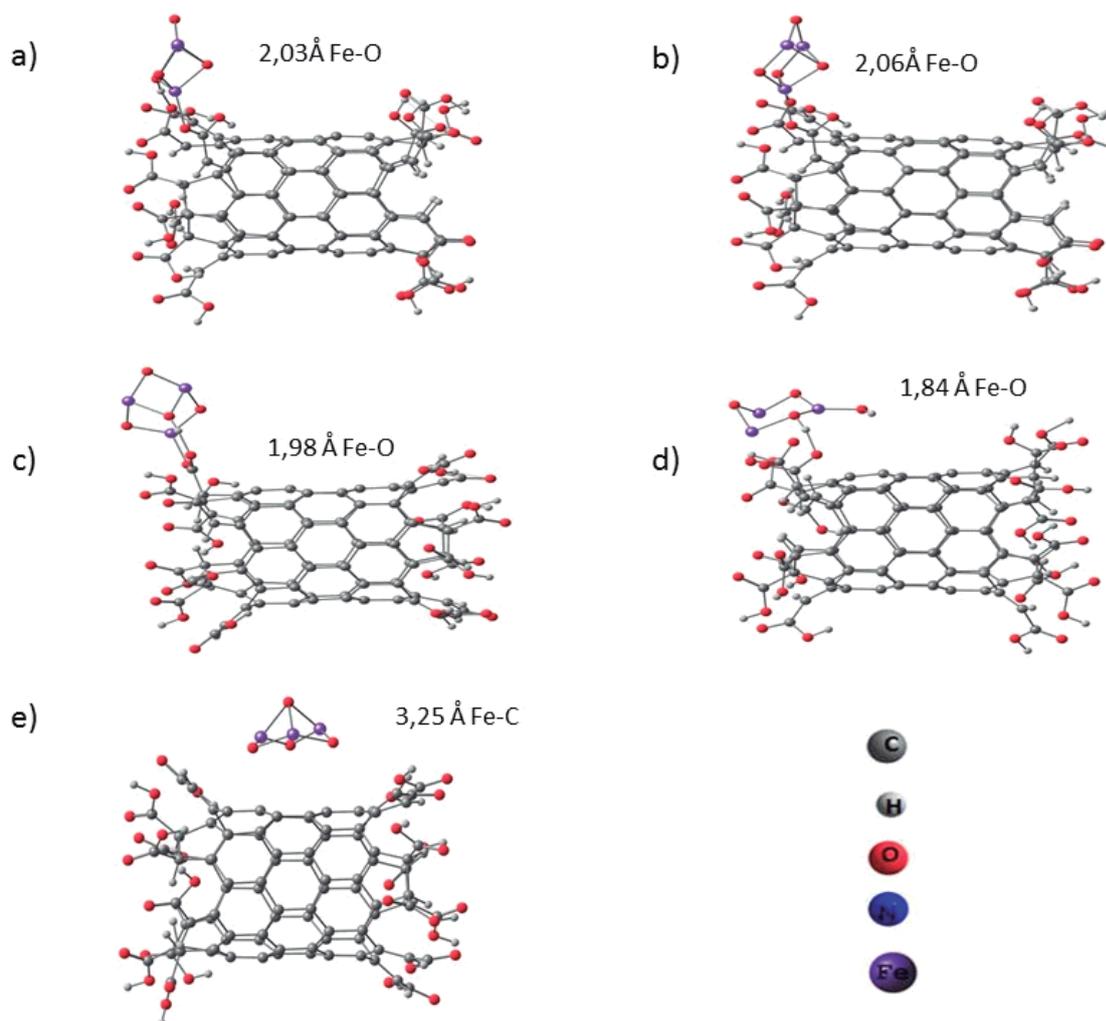
Figura 1 - Estruturas otimizadas da ferrita isolada e níveis de energia, destacando os orbitais HOMO e LUMO (sendo que as esferas vazias representam níveis vazios e as esferas preenchidas representam os níveis preenchidos)
(a) (Fe₃O₄) (b) SWCNT- COOH configuração final o *contour do plot* de carga é de 0,009 eV/Å³.



Fonte: construção do Autor.

Foram estudadas cinco configurações da interação nanotubo de carbono funcionalizado com COOH e ferrita, onde foi aproximado o átomo de ferro da ferrita com a nanoestrutura. As estruturas finais otimizadas podem ser observadas na figura 2, onde apresenta a menor distância entre os átomos onde em alguns casos ocorreu ligações química entre a ferrita e o SWCNT-COOH.

Figura 2 - Estruturas otimizadas da interação do SWCNT- COOH nas bordas (SWCNT-COOH) com a ferrita (Fe_3O_4) em (a) SWCNT-COOH+ Fe_3O_4 I, (b) SWCNT-COOH + Fe_3O_4 II, (c) SWCNT-COOH + Fe_3O_4 III, (d) SWCNT-COOH + Fe_3O_4 IV e (e) SWCNT-COOH + Fe_3O_4 V.



Fonte: construção do Autor.

Na tabela 1, observam-se as propriedades eletrônicas e magnéticas para cada sistema estudado destacando a menor distância entre átomos, energia de ligação, polarização de spin, transferência de carga e diferença entre os orbitais HOMO e LUMO, para os sistemas em estudo.

A configuração mais estável da interação ferrita e SWCNT-COOH foi a IV que apresentou uma energia de ligação de -4,9 eV, podemos observar na figura 2d que ocorreu uma distorção entre os átomos de ferrita a fim de interagir com a nanoestrutura. A menor distância de átomos foi de 1,84 entre átomos de Ferro e Oxigênio, polarização de spin de $15,95 \mu_B$ provenientes da ferrita, e a transferência de carga foi de -1,3 elétrons e ocorreu da molécula da ferrita em direção a nanoestrutura, e

a diferença entre o orbital HOMO e LUMO foi de 0,90 eV destacando que a concentração de cargas tanto para o orbital HOMO como para o LUMO concentram-se nos átomos de ferro da ferrita, como pode-se observar na figura 4. Onde se sugere um processo do tipo de adsorção química.

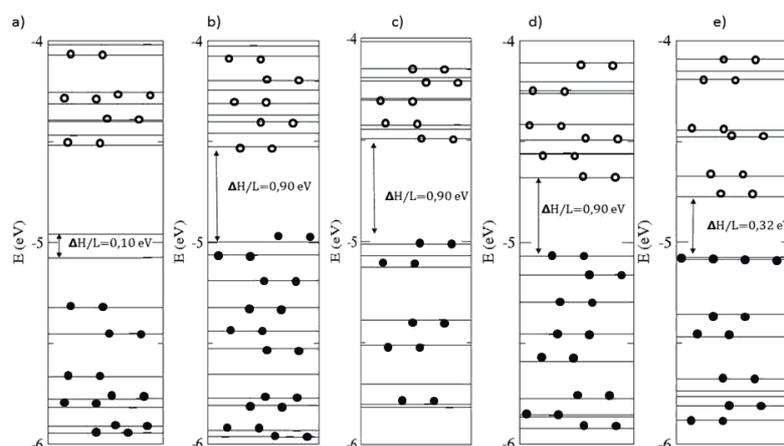
Analisando as demais configurações aqui estudadas, observa-se que os valores de energia de ligação na ordem de -2 eV, para as configurações I, II e III, indica um sistema de adsorção química, polarização de spin na ordem de 15 μ_B provenientes dos átomos de ferro da ferrita; ou a transferência de carga foi negativa indicando que o sentido do fluxo de elétrons foi da ferrita para o nanotubo de carbono. A diferença entre o orbital HOMO e LUMO pode ser observado na figura 3 (a, b e c). A configuração V apresentou energia de ligação de -0,03 eV, uma energia baixa característica de adsorção física, isso deve-se ao fato de que nesta configuração a molécula de ferrita foi aproximada dos átomos de carbono do nanotubo e não dos grupos funcionais (COOH) do nanotubo de carbono de parede simples.

Tabela 1 - Resultados das estruturas otimizadas dos sistemas isoladas SWCNT COOH e Fe_3O_4 (ferrita) e das estruturas interagentes, destacando a menor distâncias entre átomos D (Å), energia de ligação para as configurações finais E (eV), calculada com a equação (1), ΔS polarização de spin em (μ_B), ΔQ transferência de carga em elétrons onde o sinal positivo representa transferência de carga do nanotubo de carbono para a ferrita, e o sinal negativo representa transferência de carga da ferrita para o nanotubo de carbono, a diferença entre o orbital HOMO e LUMO ($\Delta H/L$ (eV)) e sinalizadas com * a configuração mais estável.

Configurações	D (Å)	Energia (eV)	$\Delta S(\mu_B)$	$\Delta Q(e^-)$	$\Delta H/L$ eV
SWCNT_COOH	-	-	0	-	0,88
Fe_3O_4	-	-	14	-	1,02
SWCNT+ Fe_3O_4 I	2,03 Fe-O	-2,4	15,99	-0,5	0,10
SWCNT+ Fe_3O_4 II	2,06 Fe-O	-2,4	15,99	-0,4	0,90
SWCNT+ Fe_3O_4 III	1,98 Fe-O	-1,9	15,99	-0,5	0,90
SWCNT+ Fe_3O_4 IV*	1,84 Fe-O	-4,9	15,95	-1,3	0,90
SWCNT+ Fe_3O_4 V	3,25 Fe-C	-0,03	14,00	0,0	0,32

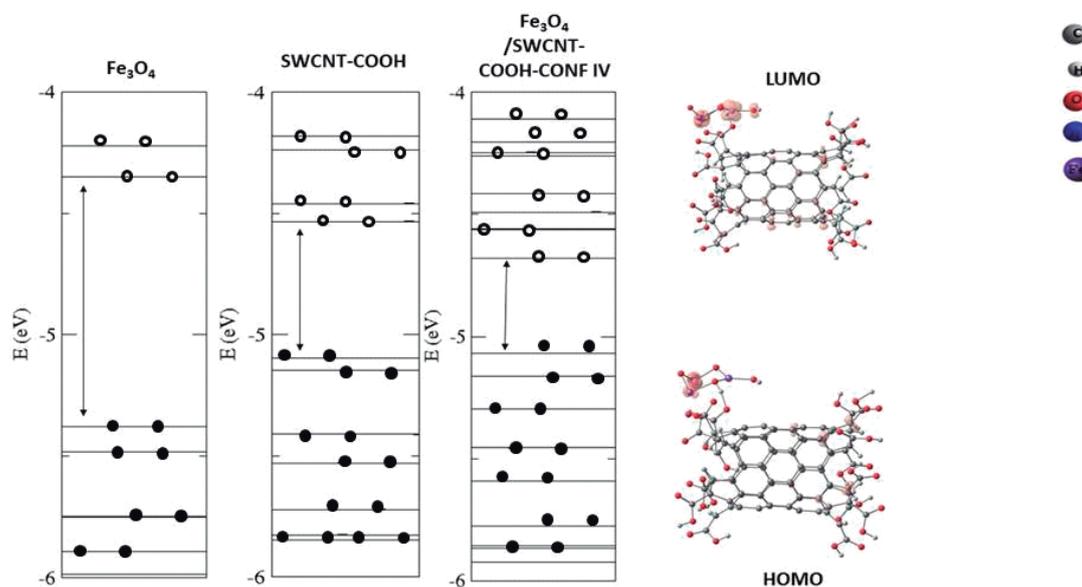
Fonte: construção do Autor.

Figura 3 - Níveis de energia da interação nanotubo de carbono funcionalizado com COOH nas bordas (SWCNT-COOH) e ferrita (Fe_3O_4) em (a) SWCNT-COOH+ Fe_3O_4 I, (b) SWCNT-COOH + Fe_3O_4 II, (c) SWCNT-COOH + Fe_3O_4 III, (d) SWCNT-COOH + Fe_3O_4 IV e (e) SWCNT-COOH + Fe_3O_4 V, indicando os orbitais HOMO e LUMO (sendo que as esferas vazias representam níveis vazios e as esferas preenchidas representam os níveis preenchidos).



Fonte: construção do Autor.

Figura 4 - Níveis de energia da interação da ferrita (Fe_3O_4) isolada, SWCNT-COOH isolado e da interação SWCNT-COOH + Fe_3O_4 IV, destacando o orbital HOMO e LUMO (sendo que as esferas vazias representam níveis vazios e as esferas preenchidas representam os níveis preenchidos) para a configuração mais estável, o *contour* do plot de carga é de $0,009 \text{ eV}/\text{\AA}^3$.



Fonte: construção do Autor.

CONCLUSÃO

A partir das simulações computacionais de primeiros princípios, para a interação SWCNT-COO. Fe_3O_4 e ferrita, observa-se que para todos os sistemas estudados apresentam adsorção do tipo física, porém, para a configuração mais estável, a energia de ligação é de $-4,9 \text{ eV}$, indicando que o SWCNT-COO- e Fe_3O_4 possuem uma interação atrativa e apresentam uma ligação química entre os átomos de ferro da ferrita e oxigênio do nanotubo de carbono. Sugere-se, neste caso, uma adsorção do tipo química. A transferência de elétrons ocorre da molécula da ferrita em direção ao nanotubo de carbono e, dependendo do local onde aproxima-se a ferrita da nanoestrutura, o valor de energia de ligação sofre alteração. Assim, para a aplicação como filtros para adsorção de poluentes presentes em águas residuais, o sistema mostra-se extremamente promissor.

Este estudo deve contribuir para futuros estudos experimentais, já em andamento, na área de adsorção de poluentes orgânicos presentes nas estações de tratamento de efluentes.

REFERÊNCIAS

ABBAS, A. et al. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: critical review of adsorption applications. **Separation and Purification Technology**, v. 157, n. 1, p. 141-161, 2016.

BEVILAQUA, R. C. A.; ZANELLA, I.; FAGAN, S. B. Chlorophyll a and pheophytin a as gas sensors of CO₂ and O₂ molecules. **Chemical Physics Letters**, v. 496, n. 4, p. 310-315, 2010.

CUNHA, D. L. et al. Regulation of the synthetic estrogen 17 α -ethinylestradiol in water bodies in Europe, the United States, and Brazil. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 32, n. 3, p. e00056715, 2016.

ESTEBAN, S. et al. Analysis and occurrence of endocrine-disrupting compounds and estrogenic activity in the surface waters of Central Spain. **Science of the Total Environment**, v. 466, p. 939-951, 2014.

GAVRILESCU, M. et al. Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. **New biotechnology**, v. 32, n. 1, p. 147-156, 2015.

GUPTA, V. K.; AGARWAL, S.; SALEH, T. A. Chromium removal by combining the magnetic properties of iron oxide with adsorption properties of carbon nanotubes. **Water research**, v. 45, n. 6, p. 2207-2212, 2011.

KABIR, E. R.; RAHMAN, M. S.; RAHMAN, I. A review on endocrine disruptors and their possible impacts on human health. **Environmental toxicology and pharmacology**, v. 40, n. 1, p. 241-258, 2015.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.

MORADI, O. et al. The studies of equilibrium and thermodynamic adsorption of Pb (II), Cd (II) and Cu (II) ions from aqueous solution onto SWCNTs and SWCNT-COOH surfaces. **Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures**, v. 18, n. 3, p. 285-302, 2010.

MORADI, O. et al. Removal of p-nitrophenol and naphthalene from petrochemical wastewater using SWCNTs and SWCNT-COOH surfaces. **Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 20, n. 1, p. 85-98, 2012.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical review letters**, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.

PINHO, E. A. da S. et al. Tratamento de esgoto sanitário contendo micropoluentes no Brasil: revisão. **Bioenergia em Revista: Diálogos**, v. 7, n. 2, p. 46, 2018.

REN, X. et al. Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, n. 2-3, p. 395-410, 2011.

RHODEN, C. R. B. et al. Síntese fácil e direta do óxido de grafeno magnético. **Disciplinarum Scientia, Série Naturais e Tecnológicas**, v. 18, n. 2, p. 389-397, 2017.

SOLER, J. M. et al. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14, n. 11, p. 2745, 2002.

TIJANI, J. O. et al. A review of combined advanced oxidation technologies for the removal of organic pollutants from water. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 225, n. 9, p. 2102, 2014.

TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Physical review B**, v. 43, n. 3, p. 1993, 1991.

WANG, Y. et al. Yolk-shell nanostructured Fe_3O_4 , NiSiO_3 for selective affinity and magnetic separation of His-tagged proteins. **ACS applied materials & interfaces**, v. 6, n. 21, p. 19092-19099, 2014.

