



BEADS FLUORESCENTES DE ALGINATO@CARBON DOTS PARA DETECÇÃO E ADSORÇÃO SIMULTÂNEA DE ARSÊNIO E SELÊNIO EM ÁGUA DE TORNEIRA

VICTÓRIA R. SOARES¹; EMILLY C. SILVA²; CHARLIE G. GOMES²; ANDRÉ R. FAJARDO³

¹Universidade Federal de Pelotas – victoriarossoares@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – emillycruzds@gmail.com; charlieggomesii@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – andre.fajardo@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

Poluentes decorrentes de atividades industriais e antropogênicas têm afetado as fontes de hídricas. Entre esses poluentes, destacam-se oligoelementos como arsênio (As) e selênio (Se), cuja liberação excessiva no meio ambiente contamina o solo e as águas, ameaçando a saúde humana e animal (ZHANG, 2021). O As(III), em particular, é considerado altamente tóxico, e mesmo em pequenas concentrações pode causar a descoloração da pele e câncer. O Se(IV) é um micronutriente essencial para os organismos vivos, mas níveis elevados podem desencadear várias doenças, incluindo a selenose.

Atualmente, a remoção de As(III) e Se(IV) de ambientes aquosos é realizada por meio de processos físico-químicos e biológicos convencionais como: precipitação química e filtração por membrana. Entretanto, esses processos apresentam algumas desvantagens em termos de eficiência e aplicabilidade. Para enfrentar esse desafio, adsorventes bifuncionais podem ser aplicados para adsorção e detecção desses poluentes. Destaca-se a composição entre polissacarídeos e pontos quânticos de carbono (CDs), nanomateriais fluorescentes fáceis de sintetizar de alta fotoestabilidade (XUECHAO, 2020). A estratégia é compor a capacidade fotoluminescente do ponto quântico com a capacidade adsorptiva do polímero. Para contornar essas limitações, nesse estudo relatamos a preparação de beads compostas de alginato-Ca²⁺/CDs visando a detecção e adsorção de íons As(III) e Se(IV) na água de torneira.

2. METODOLOGIA

2.1. Preparo das beads Alg e Alg@CDs: Primeiramente preparou-se uma solução aquosa de alginato de sódio com uma concentração de 3% p/v. Em seguida, essa solução foi transferida para uma seringa plástica com agulha ($\varnothing = 0,70$ mm) e usando uma bomba peristáltica, foi gotejada em uma solução de CaCl₂ (3% p/v). As beads formadas foram deixadas na solução de CaCl₂ por 1 h sob agitação de 50 rpm. Após essa etapa, as beads foram lavadas com água destilada e então secas em estufa a 35 °C por 48 h.

Para as beads de Alg@CDs foi seguido um procedimento semelhante ao descrito anteriormente, diferenciando-se apenas pelo meio de solubilização usado. Para este a solução de alginato foi solubilizada em meio contendo pontos quânticos, nanoestruturas obtidas por síntese hidrotermal a partir de PEG-400N. As beads foram compostas com 30 ou 60% p/p de CDs em relação à massa de Alg.



2.2. Caracterização das beads: Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Além de técnicas de espectrofotometria UV-Vis e fluorescência (FL).

2.3. Experimentos: Para estudar o efeito de variáveis experimentais independentes na eficiência do processo de adsorção, foi empregado um planejamento composto central (CCD). O CCD consistiu em um delineamento 2(k^1) com 3 pontos centrais. As variáveis e níveis utilizados neste CCD estão resumidos na Tabela 1. Deve-se notar que as melhores condições experimentais obtidas no processo de adsorção foram aplicadas para obter as melhores taxas de detecção.

Tabela 1. Planejamento fatorial para a adsorção de analitos nas beads preparadas.

Variáveis independentes	Níveis	
	(-1)	(+1)
Dose de beads (mg)	30	60
Temperatura da solução (°C)	25	50
Tempo de contato (min)	60	180
Conc. Inicial de metal (mg/L)	2	10

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1(A) mostra os espectros de FTIR das beads preparadas. O espectro das beads de Alg apresenta uma banda centrada em 3428 cm⁻¹, que corresponde ao estiramento da ligação O–H. Além disso, existem bandas na faixa de 2900 cm⁻¹, atribuídas ao estiramento da ligação C–H. As bandas em 1633 e 1420 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação C=O em grupos carboxilato que estão ionicamente ligados a íons Ca²⁺. Os espectros de FTIR das beads contendo CDs exibem bandas características semelhantes à matriz Alg-Ca²⁺, mas com algumas modificações observadas. Especificamente, a banda associada ao estiramento da ligação O–H parece alargada em comparação com outras bandas, sugerindo um aumento nas ligações H–O dentro das beads contendo CDs. As bandas relacionadas ao estiramento da ligação C–H (na faixa de 2930–2870 cm⁻¹) tornam-se proeminentes nos espectros Alg@CDs30 e AlgCDs60, devido à contribuição dos grupos CH₂ e CH₃ dos CDs. O espectro de FTIR de Alg@CDs60, se assemelha muito ao de Alg@CDs30, exceto por deslocamento de bandas, que indicam ligações enfraquecidas devido a uma maior concentração de CDs na matriz Alg-Ca²⁺. Aqui comprova-se a formulação de um hidrogel composto para os processos de detecção e adsorção dos analitos As(III) e Se(IV).

A imagem de MET na Figura 1(B) demonstra que os CDs sintetizados apresentam tamanho homogêneo, com diâmetro médio entre 4 e 5 nm. O padrão FFT correspondente aos CDs exibe seis pontos hexagonais atribuídos ao plano cristalino (100). Estas descobertas indicam que os CDs introduzem uma organização cristalina na esfera Alg@CDs30, tornando-a altamente suscetível à modulação de fluorescência. Ainda, a distribuição das nanopartículas de CDs na matriz Alg-Ca²⁺ parece ser uniforme, sugerindo compatibilidade entre eles.

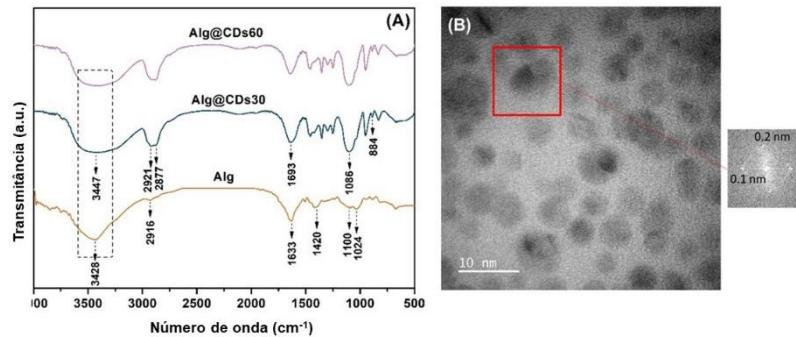


Figura 1. (A) Espectros de FTIR e (B) imagem MET obtido a partir do material Alg@CDs30.

A resposta de FL do Alg@CDs30 foi medida após contato de 10 mg de beads com soluções de As(III) e Se(IV) de diferentes concentrações (de 0 a 10 mg/L). Os espectros registrados para As(III) e Se(IV) são demonstrados nas Figuras 2(A) e 2(C). Para ambos os metais, a fluorescência das beads Alg@CDs30 diminui gradualmente à medida que sua concentração na solução aumenta, indicando a extinção da resposta de FL. Isso acontece devido à interação entre os íons e grupos funcionais presentes na matriz, que altera a vizinhança dos CDs causando um evento fotoquímico chamado *quenching* (extinção, em português). Por meio desta interação é possível detectar visualmente a presença das espécies iônicas contidas na estrutura do material.

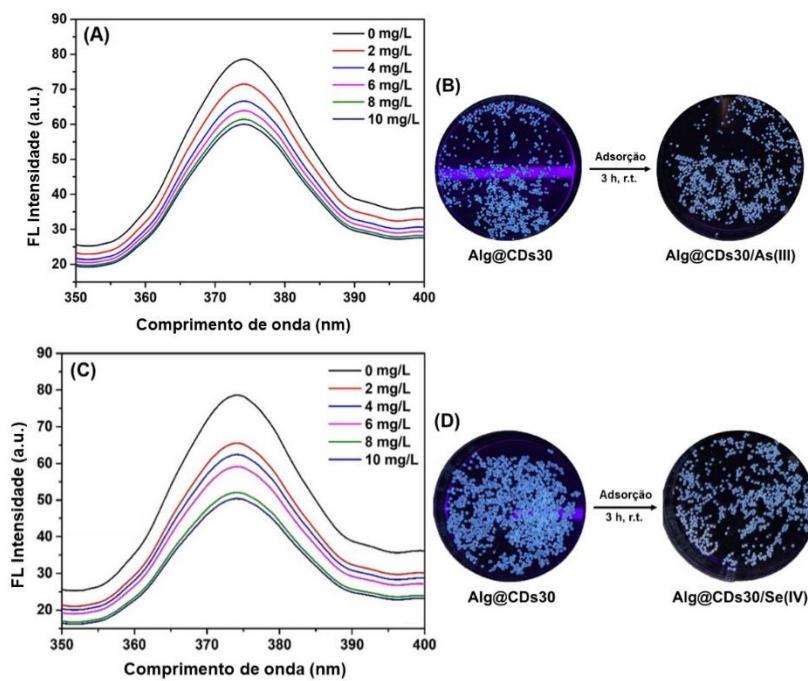


Figura 2. (A) e (C) Espectros de fluorescência para espécies As(III) e Se(IV) respectivamente.

Com base nas alterações registradas na fluorescência das beads, a extinção da fluorescência foi mais pronunciada para os íons Se(IV), o que está de acordo com as expectativas, considerando a interação significativa entre este metal e as esferas Alg@CDs30. Com base nos resultados, o desempenho de detecção de Alg@CDs30 em relação ao Se(IV) é ligeiramente superior em comparação aos íons de As(III). As Figuras 2(B) e 2(D) mostram as imagens fotográficas das beads

Alg@CDs30 sob luz UV antes e depois do contato com íons (10mg/L). Conforme observado, o processo de detecção é visual e depende da espécie detectada. Este processo de detecção visual e seletiva contribui para a aplicação prática e conveniente do Alg@CDs30 como sonda fluorescente para análise e monitoramento de íons metálicos em água de torneira.

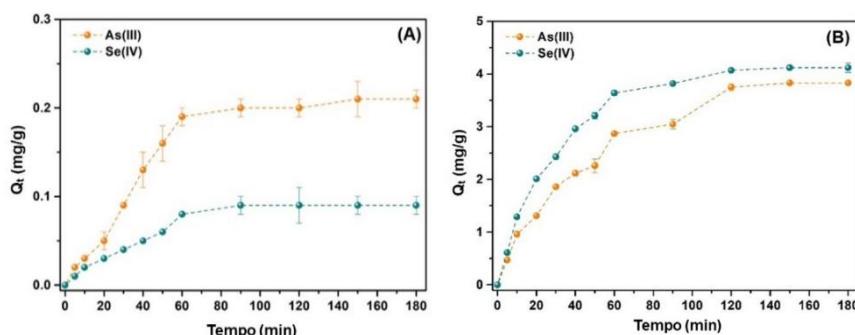


Figura 3. Capacidade de adsorção das beads (A) Alg e em (B) Alg@CDs30 para espécies As(III) e Se(IV) em função do tempo de contato na água de torneira.

Além disso os experimentos de adsorção apresentados na Figura 3 confirmam a interação efetiva entre as espécies e a matriz polimérica contendo CDs e ainda que esta interação se mostra preferencial entre as beads Alg@CDS30 com íons Se (IV), devido sua mobilidade e características de eletronegatividade.

4. CONCLUSÃO

Neste estudo foram realizadas síntese e aplicação de beads compostas de alginato e CDs com dupla funcionalidade – adsorção e detecção – para remediação ambiental contra íons de As(III) e Se(IV). Utilizando uma abordagem de planejamento fatorial, identificamos as condições ideais de interação entre as beads compostas e os poluentes, permitindo uma modulação eficiente da adsorção. De acordo com os resultados, a presença de CDs nas beads aumentou a capacidade de adsorção para ambos os metais. Além disso, o material exibiu notável capacidade de reutilização e capacidade de detectar poluentes na água da torneira.

A internacionalização universitária possibilitou, por meio de parcerias, o acesso a técnicas robustas para a realização efetiva desta pesquisa que se encontra em processo de publicação. O trabalho aqui descrito tem diversos aspectos de interdisciplinaridade. No aspecto da extensão, apresenta-se como uma ferramenta eficiente no auxílio à comunidade através do controle de qualidade das águas. Já no ensino: um instrumento didático para aulas de química de estudantes do ensino médio à graduação, em disciplinas que versam sobre meio ambiente e propriedades físico-químicas da matéria.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ZHANG, Q. WU, B. WU, J. QI, Y. Study on arsenic, selenium, and lead produced in coal combustion: bibliometric method. **Environmental Science and Pollution Research**, China, v. 28, p. 32190-32199, 2021.
- XUECHAO, X. Et al. Three-dimensional flower-like multifunctional adsorbents with excellent sorptive removal and colorimetric detection of arsenate. **Chemical Engineering Journal**, China, v. 398, p 125649, 2020.