

ESTUDO DA ESTABILIDADE DE COMPÓSITOS A BASE DE MOFS E BEADS DE HIDROGÉIS DE ALGINATO/QUITOSANA PARA REMOÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES

João Matheus Franchi Rubim (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Emerson Marcelo Giroto (Orientador). E-mail: emgirotto@uem.br. Jean Halison de Oliveira (Coorientador).

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Maringá, PR.

Área e subárea do conhecimento: Química/ Físico Química Inorgânica.

Palavras-chave: beads poliméricas; MOF; adsorção.

RESUMO

As MOFs são materiais metalorgânicos com alta capacidade de adsorção, amplamente utilizados na remoção de poluentes em soluções aquosas. Neste trabalho, foi sintetizada uma MOF de cobre encapsulada em um hidrogel de alginato, visando melhorar tanto a adsorção quanto a estabilidade do material. O material demonstrou boa capacidade de adsorção de poluentes em 24 horas, seguindo o modelo de Freundlich, o que indica a formação de múltiplas camadas de adsorvato na superfície.

INTRODUÇÃO

As Estruturas Metalorgânicas (MOFs) são materiais híbridos com alta área superficial e cavidades uniformes, características que os tornam úteis para armazenamento de gases, catálise e remoção de poluentes. No entanto, a separação de MOFs em pó de soluções aquosas pode ser desafiadora, o que motiva sua imobilização em matrizes de biopolímeros, como o alginato, para melhorar a adsorção de poluentes e oferecer uma solução biodegradável. (Zhu, 2016)

O azul de metileno, utilizado como corante em diversas indústrias, contribui para a contaminação de efluentes devido à sua estabilidade e toxicidade. Materiais como carvão e MOFs têm demonstrado grande capacidade de adsorção desse corante em meio aquoso. (Silva, 2022)

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação das beads de alginato/Cobre

Uma solução de alginato (10 mg/mL) foi gotejada em uma solução de nitrato de cobre (5% m/m) para formar beads de alginato. As gotas foram liberadas a 0,05 mL/min de uma altura de 4 cm, resultando em esferas uniformes e estáveis, de coloração levemente azulada. (Zhu, 2016)

Preparação das beads de alginato/MOF de cobre

Uma solução de ácido trimésico em etanol (30 mg/mL) foi preparada e misturada com as beads de alginato. A mistura foi aquecida a 85 °C por 18 horas sem agitação em refluxo, resultando na formação de MOF de cobre dentro das beads (HKUST-Tri). Após lavagem com álcool, as beads apresentaram coloração azulada.

Curva de adsorção e isoterma de adsorção

Para a curva de adsorção, foram pesados 0,4544 g da amostra HKUST-Tri e colocados em 10 mL de uma solução de azul de metileno 3,81 mg/L, foi levada a um banho termostatizado a 25 °C, acompanhando as mudanças da leitura de absorbância do espectrofotômetro no infravermelho-visível durante um dia. Além disso, para obter a isoterma de adsorção, foram pesadas 5 amostras da HKUST-Tri e colocada em 5 soluções de azul de metileno com concentrações 0,50 mg/L, 1,50 mg/L, 2,5 mg/L, 3,50 mg/L e 4,5 mg/L, as soluções forma colocadas em banho termostatizado a 25 °C e foram coletados os valores de absorbância das soluções antes de colocar a amostra e depois de 24 horas com a amostra, a análise foi feita em duplicata.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O composto AGL-HKUST preparado foi analisado por FTIR para a que pudesse ser afirmado que a MOF de cobre se formou dentro da estrutura da bead, construindo a Figura 1(A).

No FTIR, as bandas abaixo de 1200 cm^{-1} correspondem às vibrações do ácido trimésico, enquanto as bandas entre 1300 e 1700 cm^{-1} são atribuídas ao ligante carboxilado em coordenação com os sítios de cobre. O pico em 1707 cm^{-1} indica alongamento assimétrico do carboxilato e o pico em 1395 cm^{-1} , alongamento simétrico, ambos presentes no espectro do trimésico e do HKUST-Tri, confirmando a presença do ligante. Novas bandas em 738 cm^{-1} (S-N), 898 cm^{-1} (C-H) e 1184 cm^{-1} (S=O) também indicam interações entre HKUST e trimésico. (Lin, 2016)

O DRX da amostra seca mostra um pico em 10°, característico da MOF de cobre, além de picos em 25° e entre 30°-40°, atribuídos ao nitrato de cobre residual, não reagido com o ácido trimésico. (Domán, 2021)

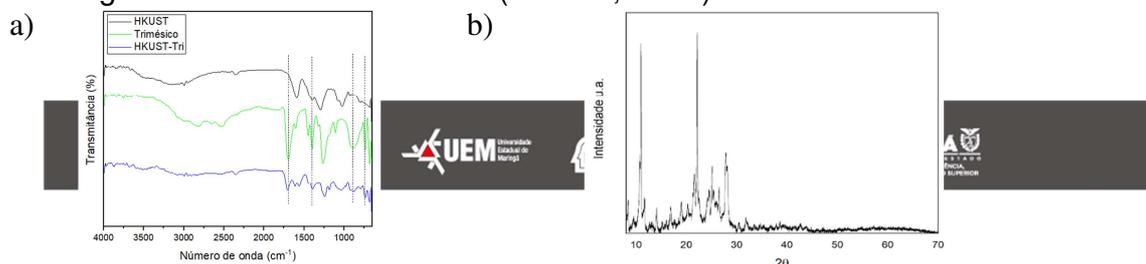


Figura 1 – (A) Espectro de FTIR de HKUST, Trimésico e HKUST-Tri. (B) Espectro de DRX do HKUST-Tri.

Os testes de adsorção com azul de metileno resultaram nos cálculos da capacidade de adsorção no equilíbrio (Q_e) e na curva de adsorção (Figura 2).

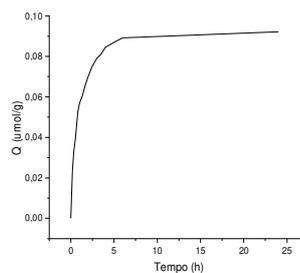


Figura 2 – Gráfico do comportamento da capacidade de adsorção pelo tempo.

Com esse gráfico se pode verificar que o material possuiu grande capacidade de adsorção do azul de metileno na amostra. A partir desses dados determinou-se a ordem cinética de adsorção, sendo relacionada na Tabela 1, onde observa-se a de pseudo primeira ordem e a segunda ordem.

Tabela 1: Valores para a determinação da cinética de reação.

Modelo	Pseudo primeira ordem	Segunda ordem
Q_e ($\mu\text{mol/g}$)	0,069	0,099
K	0,5358	13,390
R^2	0,9884	0,9981

Observando o R^2 dos modelos propostos verifica-se que a ordem que melhor descreve o processo de adsorção é a segunda ordem. Além disso foram realizados os teste para as isotermas de adsorção, sendo escolhidas o modelos de Freundlich e de Langmuir, os dois modelos foram considerados e relacionados na Tabela 2.

Tabela 2: Valores para a determinação da isoterma de adsorção.

Modelo	Langmuir	Freundlich
K	0,085	0,048
R ²	0,9321	0,9982

Portanto, o modelo que melhor descreve é o que apresenta maior R², o modelo de Freundlich, ou seja, múltiplas camadas em volta da superfície do adsorvente.

CONCLUSÕES

Portanto, o material apresenta uma alta capacidade de adsorção de azul de metileno, com a cinética de adsorção melhor descrita pelo modelo de segunda ordem e indicaram que o modelo de Freundlich foi o mais adequado para o material. Esses resultados confirmam a eficácia do material sintetizado na remoção de poluentes hídricos e como uma solução viável e sustentável para o tratamento de efluentes.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Fundação Araucária e ao CNPq pelo apoio financeiro, à Universidade Estadual de Maringá (UEM), ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) e ao Grupo LMSSEN.

REFERÊNCIAS

DOMÁN, Andrea et al. Copper benzene-1, 3, 5-tricarboxylate (HKUST-1)–graphene oxide pellets for methane adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 316, p. 110948, 2021.

LIN, Rijia et al. Ionic liquids as the MOFs/polymer interfacial binder for efficient membrane separation. **ACS applied materials & interfaces**, v. 8, n. 46, p. 32041-32049, 2016.

SILVA, Olímpio J. et al. Síntese, caracterização e aplicação de ca-mofs na remoção do azul de metileno por adsorção. **Química Nova**, v. 45, n. 05, p. 507-517, 2022.

33° Encontro Anual de Iniciação Científica
13° Encontro Anual de Iniciação Científica Júnior



10 e 11 de Outubro de 2024

ZHU, He; ZHANG, Qi; ZHU, Shiping. Alginate hydrogel: a shapeable and versatile platform for in situ preparation of metal–organic framework–polymer composites. **ACS applied materials & interfaces**, v. 8, n. 27, p. 17395-17401, 2016.

