

SÍNTESE DE NOVOS MATERIAIS HÍBRIDOS ADSORVENTES DE MOF/HIDROGÉIS

Victória R Macedo da Silva (PIBIC/CNPq/FA/UEM), João Matheus Franchi Rubim (PG), Andrelson Wellington Rinaldi (Coorientador), Emerson Marcelo Giroto Spagnolo (Orientador). E-mail: emgirotto@uem.br.

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 estruturas metal-orgânicas que possuem capacidade adsorventes, que apresentam-se com elevado potencial na remoção de poluentes em meio aquoso. No presente trabalho foram sintetizadas MOFs de níquel e de cobre encapsuladas com hidrogel de alginato. Estes materiais foram caracterizados por FTIR e foi possível observar bandas de vibração em 1200 cm^{-1} referentes às MOFs e bandas centradas em $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ referentes aos estiramentos simétricos dos ácidos carboxílicos presentes nos materiais. Os materiais demonstram boa capacidade de adsorção de azul de metileno, sendo que ambos os materiais se ajustaram ao modelo de Freundlich, indicando a formação de múltiplas camadas de adsorção, e um modelo de cinética de segunda ordem. Esses resultados confirmam a eficiência das MOFs como alternativa para a remoção de poluentes. Vale destacar que foi possível promover a remoção e o reuso do material, em processos de remoção do corante.

INTRODUÇÃO

As Estruturas Metal-orgânicas (MOFs) são matérias que podem ser aplicadas nas mais diversas áreas do conhecimento, desde liberação controlada, remoção de poluentes, catálise, entre outras. O alginato é um biopolímero, utilizado para potencializar a capacidade adsorviva de poluentes.

O azul de metileno é um corante muito utilizado na indústria, porém a remoção natural dessa substância é difícil devido a sua estabilidade a luz, para adsorção deste e utilizado as MOFs que tem grande adsorção. Diante do exposto, este trabalho visa a preparação e aplicação de materiais constituídos de MOFs e alginato no processo de remoção de azul de metileno e comparar o efeito do metal.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação das beads de alginato/cobre e alginato/níquel

Uma solução de alginato (10 mg/mL) foi gotejada em uma solução de nitrato de cobre (5% m/m) para formar *beads* de alginato/cobre (BCu-Alg) e em uma solução de nitrato de níquel para formar as *beads* de alginato/níquel (BNi-Alg). As gotas foram liberadas a 0,05 mL/min de uma altura de 4 cm, resultando em esferas uniformes e estáveis, resultados conforme descrito na literatura. (Zhu, 2016).

Preparação das beads de alginato/MOF de cobre e alginato/MOF de níquel

Uma solução de ácido trimésico em etanol (30 mg/mL) foi preparada e homogeneizada com a BCu-Alg. A mistura foi aquecida a 85°C por 18 h sob agitação e refluxo, resultando na formação de MOF de cobre no interior das *beads* (BCu-Alg-tri). Após este procedimento os materiais obtidos foram lavados com etanol, e as *beads* apresentaram coloração azulada. O mesmo procedimento foi adotado para as *beads* BNi-Alg, resultando em *beads* de coloração esverdeada com a MOF de níquel (BNi-Alg-tri).

Cinética de adsorção e isoterma de adsorção dos compósitos

Para a curva de adsorção, foram pesados 0,5 g da amostra BCu-Alg-tri e colocados em 10 mL de uma solução de azul de metileno, foi levada a um banho termostaticado mantido a 25°C, e a solução foi monitorada em UV-Vis por um período de 24 h. Para obter a isoterma de adsorção, foram pesadas 0,5 g de cada amostra de BCu-Alg-tri e colocada em 5 soluções de azul de metileno com concentrações diferentes em banho termostaticado a 25°C e foram coletados os valores de absorbância das soluções antes de colocar em contato com a amostra e após 24 h, a análise foi realizada em duplicata. Em seguida, os mesmos processos foram adotados para a BNi-Alg-tri.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os materiais compostos de cobre e zinco foram analisados por FTIR para evidenciar a formação das MOFs dentro das estruturas das *beads*. Os espectros de FTIR encontram-se ilustrados na Figura 1 (a) para os íons cobre e Figura 1 (b) para os íons zinco. Pode-se observar na Fig. 1(a), que 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 carboxilato coordenados aos sítios do íon cobre. O pico em 1707 cm⁻¹ indica alongamento assimétrico do carboxilato e a banda centrada em 1395 cm⁻¹ refere-se ao alongamento simétrico, observados no espectro do trimésico e do BCu-Alg-Tri, o que evidencia a presença do ligante. As bandas observadas em 738 cm⁻¹ refere-se ao estiramento (S-N), 898 cm⁻¹ (C-H) e 1184 cm⁻¹ (S=O), as quais indicam interações entre cobre e trimésico. (Lin, 2016)

No espectro de FTIR observado na Figura 1(b), as bandas por volta de 3000 cm⁻¹ são referentes ao COOH e as bandas em 1700 e 1280 cm⁻¹ são referentes à ligação C-O e C=O do ácido trimésico livre, que desaparecem quando ocorre a formação do compósito. Fato que revela a desprotonação dos grupos carboxilas. As bandas centradas em 1700 e 1400 cm⁻¹ correspondem aos

estiramentos assimétrico e simétrico do grupo -COOH do ácido trimésico na MOF, confirmando a formação da MOF no compósito. (Wang, 2018)

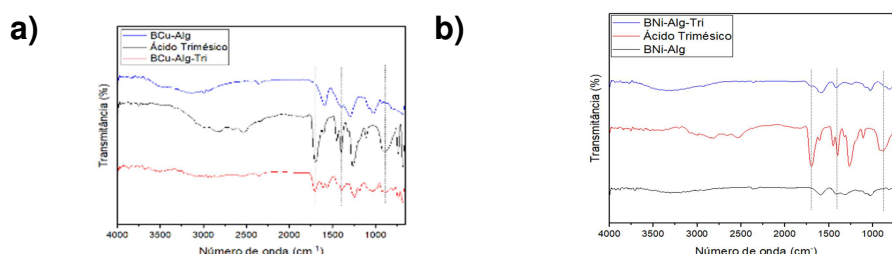


Figura 1 – Espectro de FTIR para (a) BCu-Alg-tri e (b) BNi-Alg-tri.

Os experimentos de adsorção com azul de metileno resultaram nos cálculos da capacidade de adsorção no equilíbrio (Q_e) e na curva de adsorção (Figura 2). Com esse gráfico se pode verificar que os materiais possuem a capacidade de adsorção do azul de metileno nas amostras (cobre e zinco), sendo que o composto BNi-Alg-Tri teve uma adsorção maior do azul de metileno. Além disso, pode-se observar que os dois compósitos entraram em equilíbrio de adsorção em 5 horas.



Figura 2 – Gráfico do comportamento da capacidade de adsorção pelo tempo para (a) BCu-Alg-tri e (b) BNi-Alg-tri.

Os valores determinados para as cinéticas de adsorção dos compósitos foram analisados na Tabela 1 pelo modelo de pseudo-primeira e segunda ordem.

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

Modelo	Pseudo primeira ordem (BCu-Alg-tri)	Segunda ordem (BCu-Alg-tri)	Pseudo primeira ordem (BNi-Alg-tri)	Segunda ordem (BNi-Alg-tri)
Q_e (μmol/g)	0,069	0,099	0,106	0,171
K_1	0,5358	-	1,6226	-
K_2 (L ⁻¹ .h ⁻¹ .μmol)	-	13,390	-	24,843
R^2	0,9884	0,9981	0,855	0,9988

Observando o R^2 dos modelos propostos, verifica-se que a segunda ordem melhor descreve os processos de adsorção. Além disso, foram realizados os

experimentos para as isotermas de adsorção, sendo escolhido os modelos de Freundlich e de Langmuir, sendo considerados e relacionados na Tabela 2.

Portanto, o modelo que melhor descreve os dois processos é o que apresenta maior R^2 nas condições estudadas, foi o modelo de Freundlich, ou seja, múltiplas camadas em redor da superfície do adsorvente.

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

Modelo	Langmuir (BCu- Alg-tri)	Freundlich (BCu- Alg-tri)	Langmuir (BCu- Alg-tri)	Freundlich (BCu- Alg-tri)
KL ($L \cdot mol^{-1}$)	0,085	-	0,078	-
Kf ($\mu mol \cdot g^{-1}$)	-	0,048	-	0,093
R^2	0,9321	0,9982	0,3755	0,9909

CONCLUSÃO

Os materiais desenvolvidos apresentaram estabilidade em meio aquoso, e foi possível associar alta capacidade de adsorção de azul de metileno, com a cinética de adsorção descrita pelo modelo de segunda ordem e indicaram que o modelo de Freundlich foi o mais adequado para os materiais. Esses resultados evidenciam a eficácia do material sintetizado na remoção de poluentes hídricos, sendo uma solução viável no tratamento de efluentes.

AGRADECIMENTO

Agradeço à Fundação Araucária, CNPq, Universidade Estadual de Maringá (UEM), Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) e aos Grupos LMSen e Rinaldi Research Group.

REFERÊNCIAS

- 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.
- WANG, Qinghua et al. Flower-shaped multiwalled carbon nanotubes@ nickel-trimesicacid MOF composite as a high-performance cathode material for energystorage. **Electrochimica Acta**, v. 281, p. 69-77, 2018.
- ZHU, He; ZHANG, Qi; ZHU, Shiping. Alginate hydrogel: a shape able 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.