



Preparação de nanocompósitos baseados em nanocelulose/óxido de grafeno e sua aplicação na remoção de corante básico em água

Natália Gabriele Camparotto*, Paula Mayara Morais da Silva, Patrícia Prediger

Resumo

O trabalho se refere à preparação de nanocompósitos baseados em nanocelulose/óxido de grafeno, sua caracterização e aplicação na remoção do corante basic blue 7 em água.

Palavras-chave:

Corante básico, nanocompósitos, adsorção

Introdução

Nos últimos anos, o óxido de grafeno (GO) (Fig. 1), nanomaterial oriundo da oxidação e esfoliação do grafite, tem sido aplicado na remoção de diversos poluentes em água, devido as suas propriedades químicas, elétricas e alta área superficial. GO possui grupos hidroxilas e epóxidos nas regiões centrais das folhas e funções ácido carboxílico, lactols e cetonas nas bordas [1]. A nanocelulose cristal (NCC) (Fig. 2), polímero natural, abundante e biodegradável apresenta cadeias longas e lineares, e pode ser utilizada como um biossorvente na remoção de contaminantes em água [2].

Fig. 1. Estrutura química do GO.

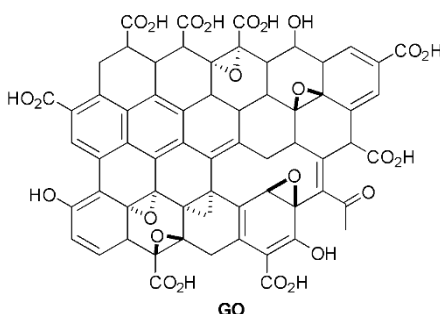
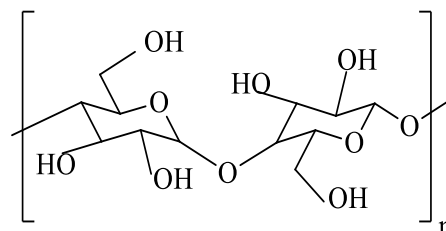


Fig. 2. Estrutura química da NCC.



A ocorrência de corantes e derivados em amostras ambientais oriundos do descarte frequente desses contaminantes em corpos hídricos destaca a ineficiência dos tratamentos empregados atualmente [3,4]. Neste trabalho, a remoção do corante basic blue 7 (BB7) foi avaliada pelo nanocompósito NCC/GO (70/30).

Resultados e Discussão

O GO foi sintetizado com base no método de Hummers [5]. As caracterizações do GO e NCC foram efetuadas por diversas análises, destacando-se a difração de raios-X (DRX) (Fig. 3) e microscopia de forma atômica (AFM) (Fig. 4).



Fig. 3. Padrões DRX: NCC, GO e NCC/GO compósitos.

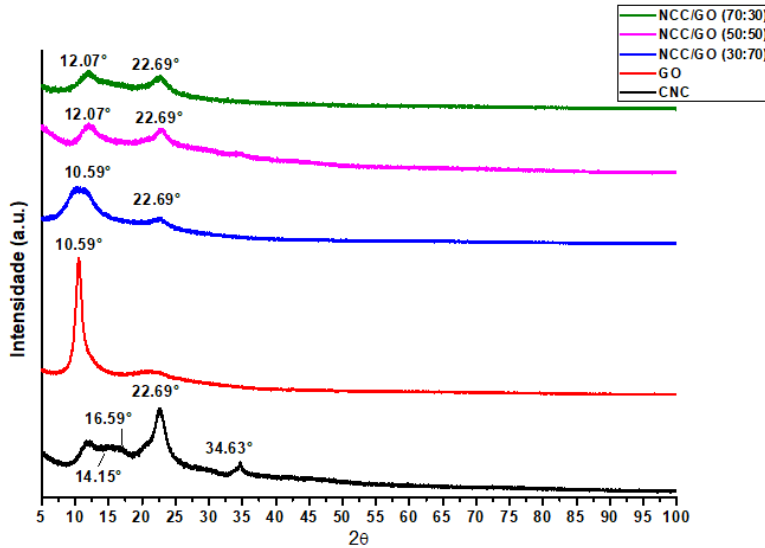
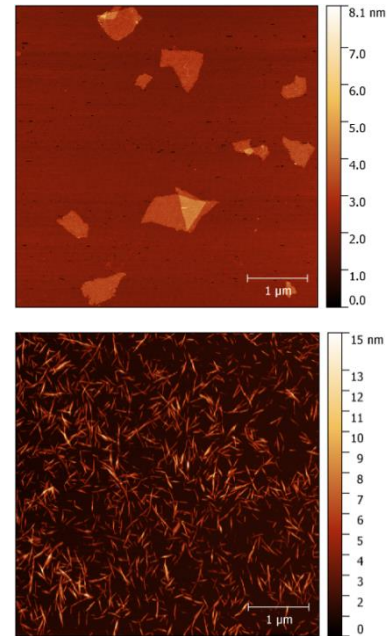


Fig. 4. AFM imagens. a) GO; b) NCC.



Após a caracterização, diferentes proporções do nanocompósito NCC/GO foram testadas (NCC/GO 30/70; NCC/GO 50/50; NCC/GO 70/30) na remoção do corante (Fig. 5). O nanocompósito NCC/GO (70/30) foi escolhido para prosseguir com a otimização do processo de remoção do corante BB7, analisando diversos parâmetros como tempo de contato, massa de nanomaterial, temperatura, pH, concentração de corante e tempo de ultrassom (Fig. 6) em testes de batelada.

Fig. 5. Remoção do corante BB7 por GO, NCC, NCC/GO (30/70, 50/50, 70/30).

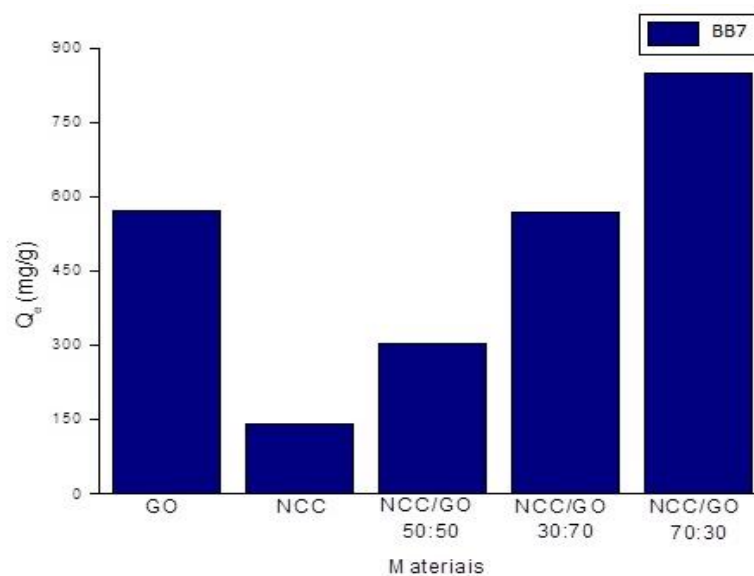
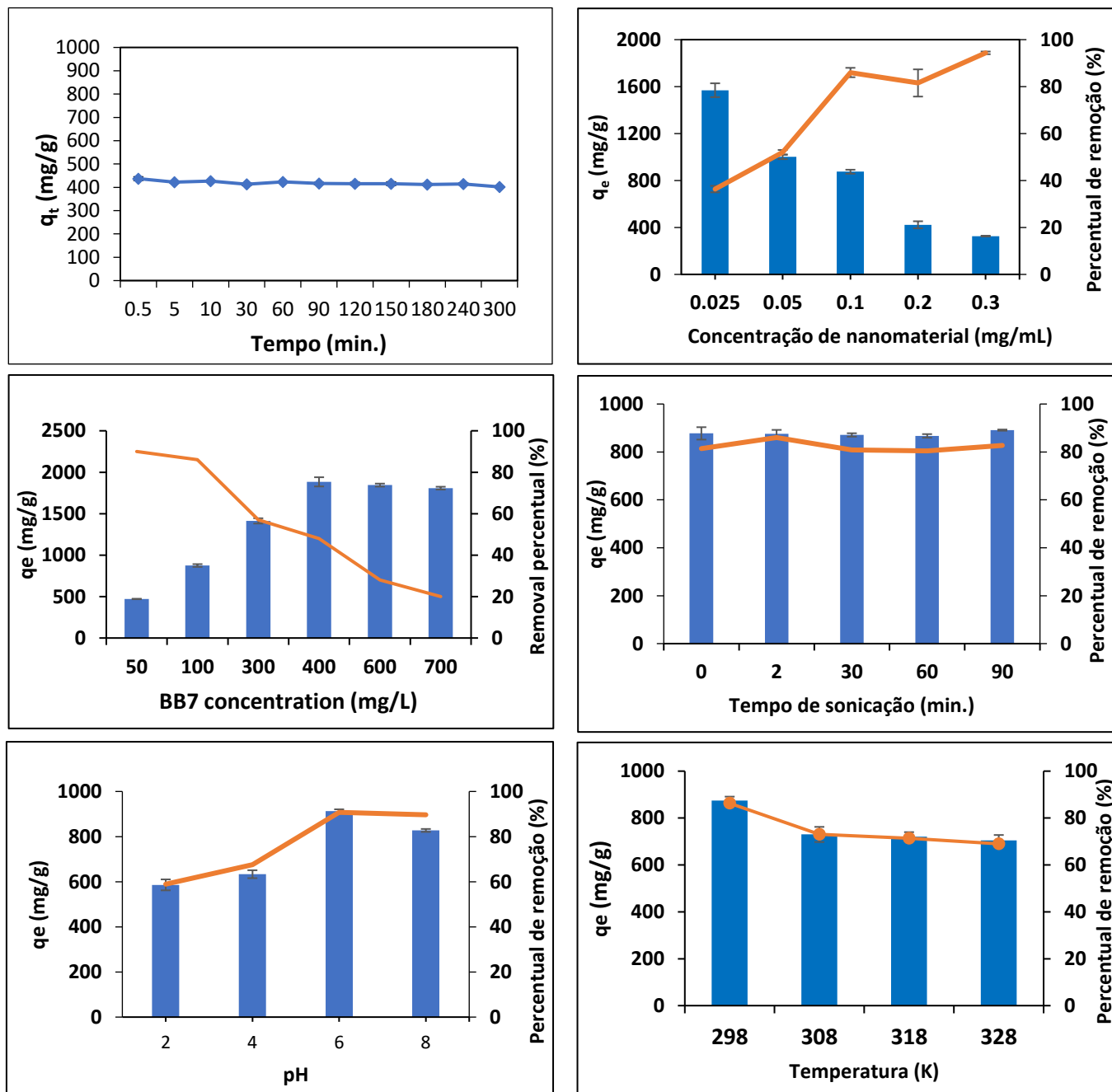




Fig. 6. Resultados obtidos na otimização dos testes de adsorção.



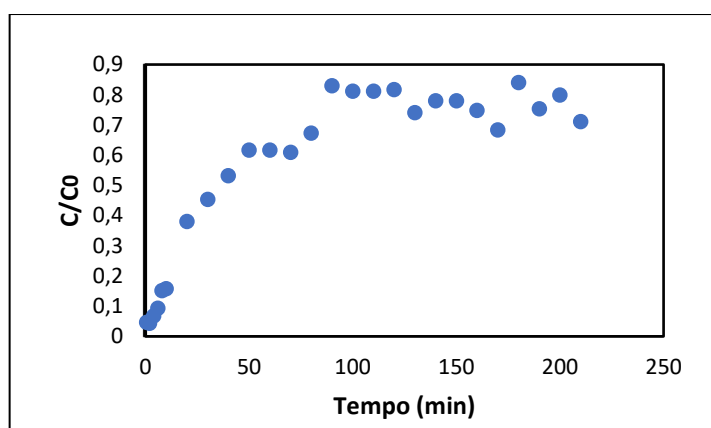
Estudos sobre a cinética, isoterma e parâmetros termodinâmicos também foram analisados na adsorção do corante BB7 pelo nanocompósito. O modelo cinético que melhor se adequou aos dados experimentais foi o modelo de pseudo-segunda ordem (R^2 0,9774 – 0,9999), indicando que durante o processo de adsorção, o adsorbato está ligado a mais de um sítio ativo do adsorvente, com a taxa de adsorção geral sendo controlada pela taxa de adsorção de sorbato nos sítios ativos do adsorvente. O modelo de Redlich-Peterson descreve a isoterma do processo de remoção do BB7 pelo NCC/GO (70/30) (R^2 0,9878), sugerindo que inicialmente as interações adsorvente/adsorbato ocorrem em monocamada e



posteriormente, com a ocupação dos sítios ativos do adsorvente ao longo do processo adsorptivo, passa a ocorrer em multicamadas. Através dos parâmetros termodinâmicos foi possível verificar que o processo de adsorção que acontece é espontâneo ($\Delta G^\circ = -13,9598 - 14,7026$ kJ/mol) e exotérmica ($\Delta H^\circ = -25,8765$ kJ/mol), e apresenta uma adsorção físico-química, visto que não pertence a um único sistema adsorptivo.

Para estudar a adsorção em aplicações reais, um experimento de adsorção em leito fixo foi realizado para analisar a adsorção do corante BB7 pelo NCC/GO (70/30) em fluxo contínuo. A taxa de fluxo foi constante (2,53 mL/min) com uma concentração de corante de entrada de 100 mg/L, e massa de adsorvente de 0,8066 g. A curva de ruptura (Fig. 7) sugere um processo favorável na adsorção do corante.

Fig. 7. Curva de ruptura do processo de adsorção do corante BB7 pelo NCC/GO (70/30).



A capacidade máxima de adsorção do corante BB7 pelo nanocompósito NCC/GO (70/30) foi superior em comparação com outros adsorventes descritos na literatura, conforme demonstrado na Tabela 1.

Tabela 1. Comparação da capacidade de adsorção do NCC/GO (70/30) (q_e , mg/g) com outros estudos relatados na literatura.

Adsorvente	q_e (mg/g)	Referência
Polímero microporoso com ácido 4,4-diamino-2,2-estilbenodissulfônico	740,00	[6]
Polímero microporoso reticulado	496,70	[7]
NCC/GO (70/30)	2039,00	Este estudo

Conclusão

Neste trabalho foi possível a síntese do GO e caracterização dos materiais (GO e NCC e compósitos), além da otimização do processo de remoção do corante BB7 pelo nanocompósito NCC/GO (70/30). As condições experimentais otimizadas foram remoção instantânea de 30 seg de tempo de contato, 0,1 mg/mL de concentração de nanomaterial, 2 min de sonicação, 25 °C e pH = 6. A capacidade máxima de adsorção obtida foi de 2309 mg/g, valor superior aos encontrados na literatura para outros adsorventes. Os dados experimentais seguiram a cinética de pseudo-segunda ordem, e o modelo isotérmico de Redlich-Peterson. Os parâmetros termodinâmicos revelaram que a adsorção é um processo exotérmico e favorável.



Agradecimentos

Processo FAPESP 2019/07822-2; CAPES; CNPq; FAEPEX; Laboratório de Química Orgânica e Materiais – UNICAMP.

Referências

- [1] V. Georgakilas, J.N. Tiwari, K.C. Kemp, J.A. Perman, A.B. Bourlinos, K.S. Kim, R. Zboril, Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications, *Chem. Rev.* (2016). doi:10.1021/acs.chemrev.5b00620.
- [2] Y. Chu, Y. Sun, W. Wu, H. Xiao, Dispersion Properties of Nanocellulose: A Review, *Carbohydr. Polym.* (2020) 116892. doi:10.1016/j.carbpol.2020.116892.
- [3] J.A. de S. Vendemiatti, N.G. Camparotto, C. Vidal, J. Cristale, E.V. de M. Agapito, A.C. Oliveira, E.A. Rodrigues, C.C. Montagner, G. de A. Umbuzeiro, P. Prediger, New benzotriazoles generated during textile dyeing process: synthesis, hazard, water occurrence and aquatic risk assessment, Submitted. (2020).
- [4] F.I. Vacchi, J.A. de S. Vendemiatti, B.F. da Silva, M.V.B. Zanoni, G. de A. Umbuzeiro, Quantifying the contribution of dyes to the mutagenicity of waters under the influence of textile activities, *Sci. Total Environ.* 601–602 (2017) 230–236. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.05.103.
- [5] W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1339–1339. doi:10.1021/ja01539a017.
- [6] G. Xiong, B. Bin Wang, L.X. You, B.Y. Ren, Y.K. He, F. Ding, I. Dragutan, V. Dragutan, Y.G. Sun, Hypervalent silicon-based, anionic porous organic polymers with solid microsphere or hollow nanotube morphologies and exceptional capacity for selective adsorption of cationic dyes, *J. Mater. Chem. A.* 7 (2019) 393–404. doi:10.1039/c8ta07109h.
- [7] G. Xiong, Q. Zhang, B. Ren, L. You, F. Ding, Y. He, X. Fan, N. Wang, Y. Sun, Highly Efficient and Selective Adsorption of Cationic Dyes in Aqueous Media on Microporous Hyper Crosslinked Polymer with Abundant and Evenly Dispersed Sulfonic Groups, *ChemistrySelect.* 5 (2020) 6541–6548. doi:10.1002/slct.202000927.