

Preparo de membranas poliméricas modificadas com rGO catiônico e sua aplicação para a remoção de antibióticos na água

Palavras-Chave: fármacos, óxido de grafeno, adsorção.

Autores(as):

GABRIEL HENRIQUE SILVA FULANETI, FT – UNICAMP

Prof^(a). Dr^(a). PATRÍCIA PREDIGER (orientadora), FT – UNICAMP

Msc. NATÁLIA GABRIELE CAMPARATTO (coorientadora), FT - UNICAMP

INTRODUÇÃO:

A crescente poluição dos recursos hídricos, causada pelas atividades antrópicas, reduz a disponibilidade de água em quantidade e qualidade. Os tratamentos convencionais não removem de forma eficaz contaminantes como fármacos [1]. Nesse contexto, a adsorção surge como uma solução promissora, devido ao baixo custo, fácil manipulação e eficiência na purificação da água [2].

O óxido de grafeno (GO) é um nanomaterial adsorvente, que pode ser obtido pela oxidação do grafite, e possui grupos funcionais que favorecem a interação com compostos orgânicos [3]. Para aumentar sua eficiência na adsorção de poluentes aromáticos, o GO pode ser reduzido a rGO, restabelecendo duplas ligações conjugadas que intensificam as interações do tipo π - π [4]. O método convencional utiliza hidrazina monohidratada, que é conhecidamente tóxica [5]. Para se evitar o uso de reagentes tóxicos, a comunidade científica tem se dedicado a utilizar agentes redutores naturais para a redução do GO, podendo-se destacar o uso de extrato de eucalipto, cafeína e açúcar de cana [6].

O rGO apresenta densidade de cargas negativas, o que pode limitar sua eficiência na adsorção de poluentes orgânicos ricos em elétrons devido à repulsão eletrônica. Para contornar essa limitação, este projeto propôs a modificação do rGO com N,N-dimetil-2-hidroxietilamina, seguida da protonação do grupo amina com ácido clorídrico, dessa forma inserindo grupos positivamente carregados. O rGO modificado foi então incorporado em membranas de poliácilonitrila e utilizado em testes de adsorção em batelada.

METODOLOGIA:

O óxido de grafeno (GO) foi sintetizado pelo método de Hummers [7] modificado, a partir da pré-oxidação do grafite com H_2SO_4 , K_2SO_4 . O grafite pré-oxidado foi oxidado com uma solução de H_2SO_4 , NaNO_3 e KMnO_4 para a formação do GO. O material formado foi lavado com uma solução de H_2SO_4 a 3% e H_2O_2 a 0,5%, depois com uma solução de HCl a 10%, seguido de água destilada. Por fim, o GO foi dialisado para remoção dos sais remanescentes. O GO foi reduzido utilizando extrato de cenoura como agente redutor, servindo de alternativa ao método convencional que utiliza hidrazina. A reação ocorreu em sistema de refluxo com volumes iguais de extrato de cenoura e suspensão de GO 1 g/L, durante 7 dias, com aquecimento a 300 °C e agitação magnética vigorosa.

O líquido iônico, tetrafluoroborato de 1-metilimidazólio ($[\text{MIM}]^+\text{BF}_4^-$), foi sintetizado seguindo a metodologia de Joseph, Sahoo e Halligudi [8], na proporção 1:2 de 1-metilimidazol e ácido tetrafluorobórico, respectivamente. A reação aconteceu sob agitação magnética por duas horas, com a temperatura mantido próxima de 0 °C. Por fim, o material teve a água removida por meio de um rotaevaporador. O óxido de grafeno reduzido catiônico (rGO+) foi sintetizado a partir da esterificação do rGO com N,N-dimetil-2-hidroxietilamina, utilizando o líquido iônico como

solvente e catalizador. A reação ocorreu em sistema de refluxo com aquecimento a 110 °C e agitação magnética a 250 rpm por 24 horas. Por fim, o material foi tratado com uma solução 0,1 M de HCl. Os materiais foram imobilizados em membranas de poliácilonitrila (PAN) para os testes de adsorção. As membranas foram preparadas pelo método de inversão de fases a partir da solução de PAN, que foi feita dissolvendo PAN e LiCl em N,N-dimetilformamida sob agitação magnética e aquecimento até completa dissolução do polímero, depois adicionou-se 10% em massa dos materiais, conforme relatado por Neves et al [9].

Os testes de adsorção foram feitos em batelada em agitadores orbitais. Os testes iniciais foram realizados com 5 mL de amostras a 50 ppm dos contaminantes, a 180 rpm e a temperatura ambiente por 24 horas. As concentrações foram determinadas através da espectroscopia de UV-VIS e em seguida calculou-se o percentual de remoção e a capacidade de adsorção. Após essa etapa, variou-se os parâmetros do pH e a relação das massas entre adsorvato e adsorvente. Nas melhores condições prosseguiu-se com os estudos cinéticos, isotérmicos e termodinâmicos da adsorção. Os materiais foram caracterizados por potencial Zeta, difração de raios X (DRX) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e as membranas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM) e ângulo de contato com água.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

As medições do potencial Zeta (Fig. 1a) do rGO indicaram que a carga superficial diminuiu com o aumento do pH, variando entre -27 e -30 mV. Esta tendência era esperada, uma vez que, em pH ácido, os grupos COOH do rGO estão protonados, enquanto, que em condições básicas, estes grupos são desprotonados, aumentando a carga eletronegativa da superfície. Para o rGO+ os valores obtidos são menos negativos, confirmando a funcionalização efetiva do rGO, variando entre -19 e -20 mV. Embora tenha ocorrido a funcionalização do rGO com o aminoálcool, a carga superficial do rGO ainda apresenta valores negativos devido à presença de grupos oxigenados presentes no material. Na análise de FTIR do rGO+ (Fig. 1b), o aparecimento da banda 1704 cm⁻¹ está relacionado com a formação de ésteres [10, 11] e a nova banda 1564 cm⁻¹ é atribuída à flexão NH devido a presença do grupo amina [12]. A análise de DRX (Fig. 1c) do GO revelou um pico em 11,79° (2 θ), que indica a presença de grupos oxigenados, como hidroxilas, epóxidos e carboxilatos, e outro em 22,5° (2 θ), já os difratogramas do rGO e do rGO+ tiveram o desaparecimento do pico em 11,79°, indicando a redução dos grupos oxigenados, e o surgimento de um em 23,74° e 23,56° (2 θ), respectivamente, sugerindo uma diminuição do espaço interplanar entre as folhas do grafeno depois da redução do GO para rGO e um ligeiro aumento depois da esterificação.

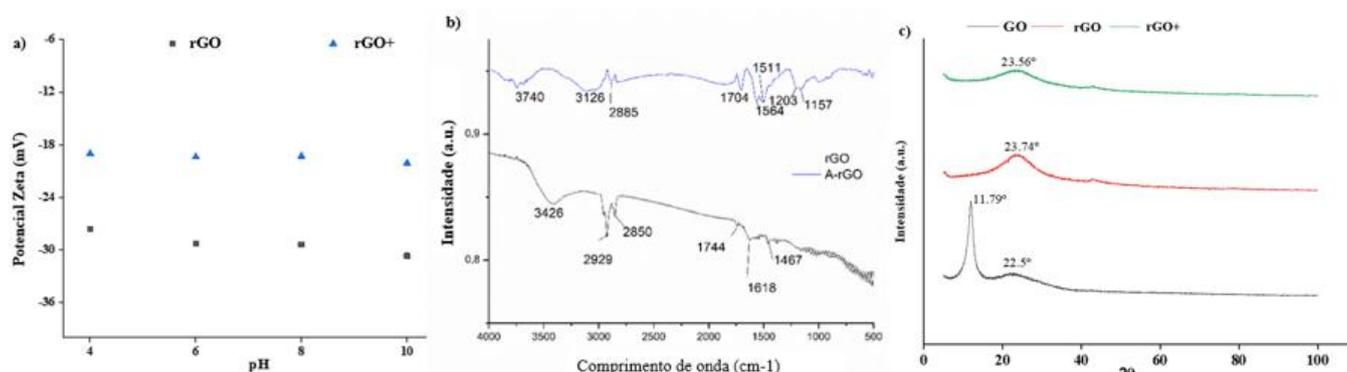


Figura 1. Análises dos nanomateriais, a) potencial Zeta, b) FTIR, c) DRX.

As análises do ângulo de contato com água das membranas de PAN e PAN@rGO+ (Fig. 2) indicaram valores de 39,27° e 42,03°, respectivamente. Por serem inferiores a 90° indicam que as membranas possuem característica hidrofílica. Nas análises de MEV (Fig. 3), as membranas de PAN apresentaram superfície relativamente lisa, enquanto a incorporação do rGO+ produziu uma superfície mais rugosa, com a presença de vários aglomerados. Na análise AFM (Fig. 4), a membrana de PAN apresentou uma rugosidade quadrada média (SQ) de 11,01 nm, indicativa de uma superfície relativamente homogênea e lisa, como seria de esperar para uma matriz polimérica sem aditivos, por outro lado a incorporação do rGO+ elevou a SQ para 25,05 nm. Este aumento pode ser atribuído à dispersão do material rGO+ na matriz polimérica, que tende a gerar heterogeneidades topográficas devido à natureza lamelar do rGO e à presença de grupos funcionais amina.

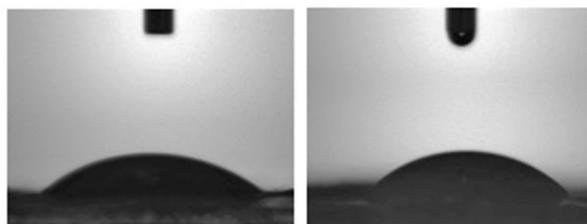


Figura 2. Ângulo de contato com a água da membrana de PAN a esquerda e da membrana PAN@rGO+ a direita

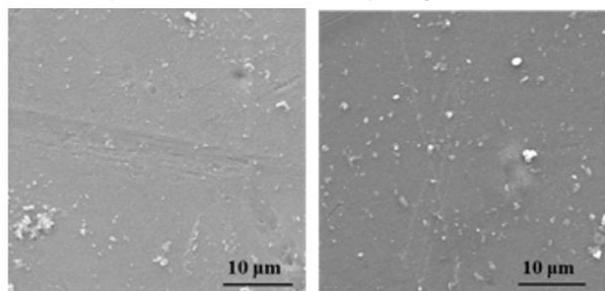


Figura 3. MEV da membrana de PAN a esquerda e da membrana PAN@rGO+ a direita

significativo na adsorção pela incorporação do rGO+ nas membranas, dessa forma seguiu-se os testes com a membrana PAN@rGO+. Os ensaios com variação de pH (Fig. 6) indicaram que a CIP é melhor adsorvida em pH 6 e a MOX em pH 8, dessa forma os testes seguintes foram feitos nessas condições. Avaliando-se a variação de massa de rGO+ na membrana PAN (Fig. 7), indicou maior percentual de remoção da CIP usando-se a membrana 10%, enquanto a MOX foi melhor removida empregando-se a membrana de 20%.

Os testes de adsorção em batelada foram feitos com cloridrato de ciprofloxacino (CIP) e cloridrato de moxifloxacino (MOX) e as membranas de PAN e PAN@rGO+. O teste inicial (Fig. 5) revelou o ganho

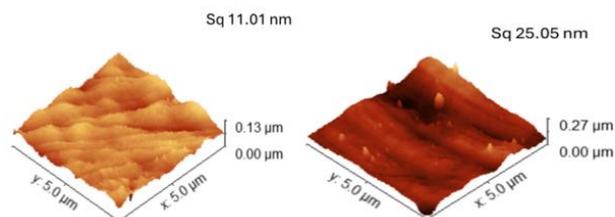


Figura 4. AFM da membrana de PAN a esquerda e da membrana PAN@rGO+ a direita

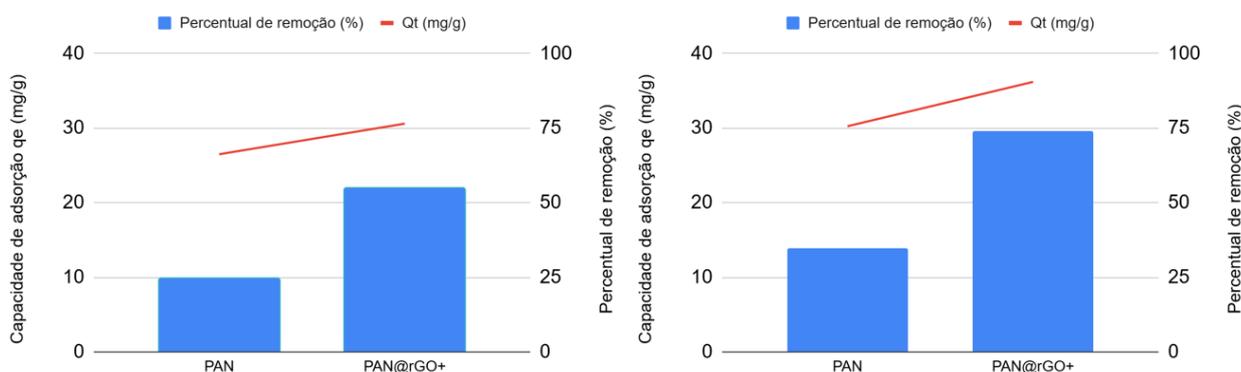


Figura 5. Resultados dos testes de adsorção em batelada com a MOX a esquerda e CIP a direita

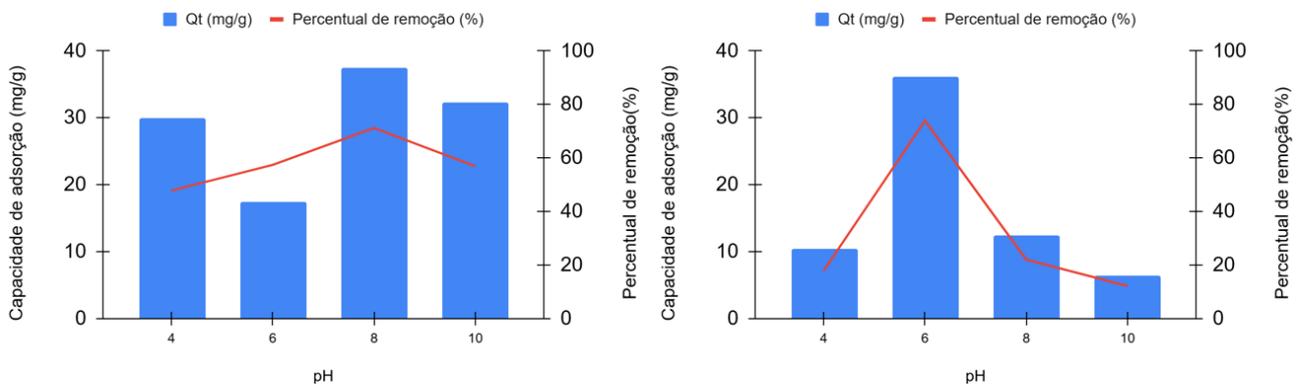


Figura 6. Resultados dos testes de variação do pH com a MOX a esquerda e CIP a direita

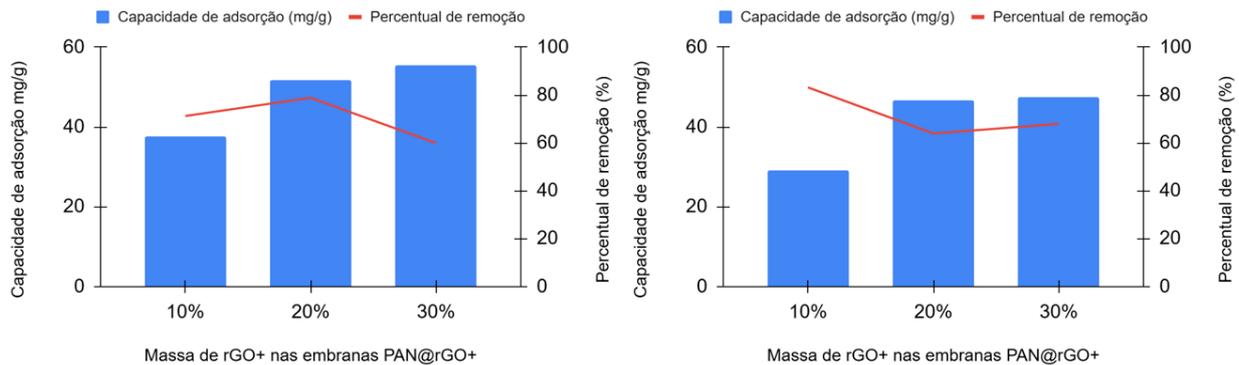


Figura 7. Resultados dos testes de variação de massa com a MOX a esquerda e CIP a direita

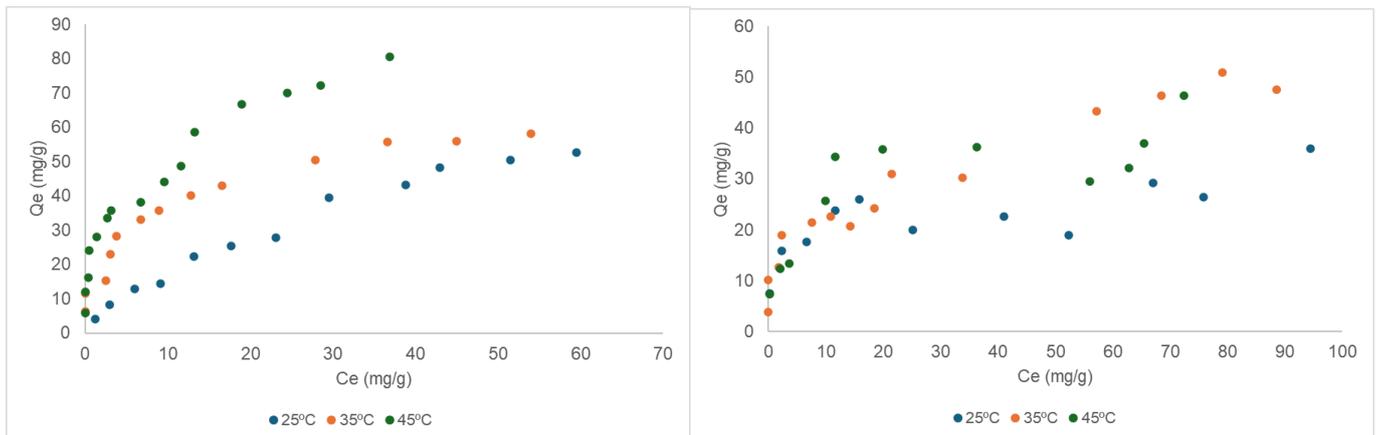


Figura 8. Estudo da isoterma da CIP a direita e da MOX a esquerda

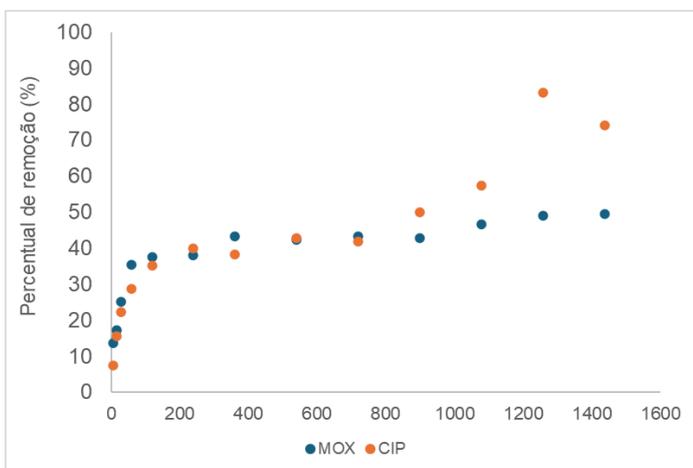


Figura 9. Estudo da cinética da MOX e CIP com as membranas PAN@rGO+

No estudo cinético (Fig. 9), os contaminantes foram rapidamente adsorvidos nas primeiras horas, a partir das 4 horas a MOX atinge um platô com aumento gradual na adsorção, enquanto a CIP teve um aumento mais expressivo a partir das 15 horas, atingindo o máximo da adsorção as 21 horas.

No estudo da isoterma (Fig. 8), o teste em batelada foi feito em diferentes concentrações dos contaminantes, entre 5 e 120 mg/L, a 25, 35 e 45 °C. As membranas de PAN@rGO+ apresentaram maior capacidade de adsorção da CIP com o aumento da concentração, com significativo incremento com o

aumento da temperatura. A MOX também apresentou maior capacidade de adsorção em maiores concentrações e temperaturas. Chegando a um máximo de adsorção de 80,7 mg.g⁻¹ para CIP e 51 mg.g⁻¹ para MOX.

CONCLUSÕES:

As caracterizações dos materiais confirmaram a redução do GO pelo extrato de cenoura e a funcionalização e protonação do rGO com o aminoálcool. O ângulo de contato com água indicou que as membranas são hidrofílicas, característica importante para serem aplicadas na purificação da água. O MEV e AFM mostraram as imperfeições e rugosidades da superfície das membranas PAN@rGO+, características que podem beneficiar a adsorção pelo aumento da área superficial em relação às membranas de PAN. As membranas apresentaram resultados promissores para a adsorção dos contaminantes estudados. Os modelos matemáticos serão aplicados para explicar os mecanismos da adsorção e determinar a capacidade de adsorção máxima no equilíbrio.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Scaria, P. V. Nidheesh, M.S. Kumar, Synthesis and applications of various bimetallic nanomaterials in water and wastewater treatment, *J. Environ. Manage.* 259 (2020) 110011. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.110011>.
- [2] T.S. Anirudhan, J.R. Deepa, Nano-zinc oxide incorporated graphene oxide/nanocellulose composite for the adsorption and photo catalytic degradation of ciprofloxacin hydrochloride from aqueous solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 490 (2017) 343–356. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.11.042>.
- [3] T. Cheminski, T. De Figueiredo Neves, P.M. Silva, C.H. Guimarães, P. Prediger, Insertion of phenyl ethyleneglycol units on graphene oxide as stabilizers and its application for surfactant removal, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102976>.
- [4] P. Prediger, T. Cheminski, T. de Figueiredo Neves, W.B. Nunes, L. Sabino, C.S.F. Picone, R.L. Oliveira, C.R.D. Correia, Graphene oxide nanomaterials for the removal of non-ionic surfactant from water, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.072>.
- [5] V. Agarwal, P.B. Zetterlund, Strategies for reduction of graphene oxide – A comprehensive review, *Chem. Eng. J.* 405 (2021) 127018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127018>.
- [6] B. Li, X. Jin, J. Lin, Z. Chen, Green reduction of graphene oxide by sugarcane bagasse extract and its application for the removal of cadmium in aqueous solution, *J. Clean. Prod.* 189 (2018) 128–134. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.018>.
- [7] W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1339–1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>.
- [8] T. Joseph, S. Sahoo, S.B. Halligudi, Brønsted acidic ionic liquids: A green, efficient and reusable catalyst system and reaction medium for Fischer esterification, *J. Mol. Catal. A Chem.* 234 (2005) 107–110. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.03.005>.
- [9] T. de F. Neves, N.G. Camparotto, E.A. Rodrigues, V.R. Mastelaro, R.F. Dantas, P. Prediger, New graphene oxide-safranin modified@polyacrylonitrile membranes for removal of emerging contaminants: The role of chemical and morphological features, *Chem. Eng. J.* 446 (2022) 137176. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2022.137176>.
- [10] McGrail, B.T., Rodier, B.J., Pentzer, E., 2014. Rapid Functionalization of Graphene Oxide in Water. *Chem. Mater.* 26, 5806–5811. <https://doi.org/10.1021/cm5031409>
- [11] Yu, D., Yang, Y., Durstock, M., Baek, J.-B., Dai, L., 2010. Soluble P3HT-Grafted Graphene for Efficient Bilayer–Heterojunction Photovoltaic Devices. *ACS Nano* 4, 5633–5640. <https://doi.org/10.1021/nn101671t>
- [12] Verma, S., Dutta, R.K., 2015. A facile method of synthesizing ammonia modified graphene oxide for efficient removal of uranyl ions from aqueous medium. *RSC Adv.* 5, 77192–77203. <https://doi.org/10.1039/C5RA10555B>