

## ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM NANOFIBRAS COMPÓSITAS DE PMMA-ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO

Luiza A. Mercante,<sup>1,2</sup> Murilo H. M. Facure,<sup>1,3</sup> Danilo A. Locilento,<sup>1,3</sup> Rafaela C. Sanfelice,<sup>4</sup>  
Fernanda L. Migliorini,<sup>1</sup> Luiz H. C. Mattoso,<sup>1,2</sup> Daniel S. Correa<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP. <sup>2</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP. <sup>3</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP. <sup>4</sup>Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG. lamercante@gmail.com

**Classificação:** Novos materiais e processos em nanotecnologia e suas aplicações no agronegócio

### Resumo

Materiais nanoestruturados 1D, como as nanofibras, tem se mostrados muito atraentes para o desenvolvimento de estratégias eficazes e economicamente viáveis para o tratamento de águas residuais. Neste contexto, relatamos a obtenção de nanofibras compósitas de poli(metil metacrilato) funcionalizadas com óxido de grafeno reduzido (PMMA-rGO), pela técnica de fiação por sopro em solução, para adsorção do corante azul de metileno (MB). Interações do tipo  $\pi$ - $\pi$  foram consideradas a principal força motriz para o processo de adsorção espontânea do MB na superfície das nanofibras e a capacidade máxima de adsorção do material compósito foi de 698,51 mg/g, abrindo novas possibilidades para remediação eficiente de poluentes orgânicos.

**Palavras-chave:** Nanofibras; Fiação por Sopro em Solução; Grafeno; Adsorção de corante.

### ADSORPTION OF ORGANIC POLLUTANTS ON COMPOSITE NANOFIBERS OF PMMA-REDUCED GRAPHENE OXIDE

#### Abstract

1D nanostructured materials, such as nanofibers, are very attractive, especially for the development of economic and effective approaches for wastewater treatment. In this regard, we report the fabrication of composite membranes using solution blow spun poly(methylmethacrylate) nanofibers wrapped with reduced graphene oxide (PMMA-rGO) to adsorb methylene blue (MB) dye. The  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions were considered to be the major driving force for the spontaneous adsorption of MB and the maximum adsorption capacity was 698.51 mg/g. The developed nanocomposite shows great potential for decolorizing dyeing wastewater aimed at industrial and environmental remediation applications.

**Keywords:** Nanofibers; Solution Blow Spinning; Graphene; Dye adsorption.

**Publicações relacionadas:** MERCANTE, L. A.; FACURE, M. H.; LOCILENTO, D. A.; SANFELICE, R. C.; MIGLIORINI, F. L.; MATTOSO, L. H. C.; CORREA, D. S. Solution blow spun PMMA nanofibers wrapped with reduced graphene oxide as an efficient dye adsorbent. *New Journal of Chemistry*, v. 41, p. 9087-9094, 2017.

## 1 INTRODUÇÃO

Com a rápida industrialização e urbanização ao longo das últimas décadas, questões ambientais, como poluição do ar, da água e de outros recursos naturais têm sido uma grande preocupação global (DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE; HARTEMANN, 2011). Neste cenário, corantes provenientes de processos industriais são uma das principais fontes de poluição da água. Dentre as muitas técnicas empregadas para a remediação dessa classe de poluentes, os processos de adsorção vêm se apresentando como uma alternativa, devido a sua alta eficiência (WANG; HSIAO, 2016). Neste contexto, tentativas de desenvolver novos materiais eficazes e de baixo custo para serem empregados na remediação de corantes vêm sendo exploradas.

Nanomateriais compósitos baseados em grafeno apresentam propriedades que vem sendo recentemente exploradas para a descontaminação ambiental (LIU; ZHOU; JIANG, 2014). A capacidade de adsorção desses materiais depende fortemente dos grupamentos disponíveis na superfície do grafeno para interagir com os poluentes e da dispersão do material em meio aquoso. Embora a variedade de grupamentos oxigenados presentes na superfície do óxido de grafeno (GO) proporcione ao material hidrofiliicidade, estes grupos podem suprimir as interações  $\pi$ - $\pi$  com poluentes orgânicos aromáticos. A redução do óxido de grafeno é uma estratégia que permite a recuperação das capacidades de adsorção do GO, devolvendo seu caráter hidrofóbico e estrutura de elétrons  $\pi$ -deslocalizada. No entanto, devido à reestruturação dos anéis aromáticos, as folhas de óxido de grafeno reduzido (rGO) tendem a se agregar, reduzindo assim o número de locais de adsorção potencial da superfície do grafeno (OROZCO et al., 2016). Uma alternativa promissora para superar este processo de agregação indesejável é imobilizar o rGO em substratos de baixo custo. Neste contexto, nanofibras poliméricas se apresentam com um material suporte ideal para imobilização de folhas de rGO, devido à sua elevada área superficial e facilidade de obtenção.

Recentemente, o processo de fiação por sopro em solução (SBS, do inglês *Solution Blowing Spinning*) tem se mostrado como uma tecnologia promissora para obtenção de micro e nanofibras poliméricas de morfologias e diâmetros variados (MEDEIROS et al., 2009). Em comparação com uma das técnicas de fabricação de fibras mais empregadas, a eletrofiação, a técnica de SBS se destaca por ter alta taxa de produtividade e ser capaz de produzir fibras em escala comercial, sem a necessidade do uso de uma fonte de altas voltagens. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi desenvolver nanofibras fiadas por sopro em solução com alta capacidade de adsorção de compostos químicos, visando a descontaminação de água contaminadas com corantes. Especificamente, membranas de nanofibras compósitas de poli(metil metacrilato) funcionalizadas com óxido de grafeno reduzido (PMMA-rGO) foram preparadas, sendo que o azul de metileno (MB) foi empregado como adsorbato modelo.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

As nanofibras foram preparadas a partir de uma solução contendo 10% (m/v) de PMMA em clorofórmio:acetona (3:1) e os parâmetros utilizados durante o processo de fiação foram: taxa de ejeção de  $7,2 \text{ mL h}^{-1}$ , pressão do ar de 3 bar e distância entre a ponta da agulha e o coletor de 12 cm. Para funcionalização das nanofibras com GO, as mantas fiadas foram primeiramente submetidas a tratamento com plasma de ar por 30 segundos e, em seguida, imersas em uma dispersão de GO ( $0,5 \text{ mg/L}$ ) por 1h. Após o tempo de imersão, as mantas foram lavadas com água destilada e secas a temperatura ambiente. Para redução do GO presente na superfície das fibras, as mesmas foram adicionadas a uma solução  $0,3 \text{ mg/mL}$  de ácido ascórbico. A mistura foi deixada sob agitação por 48h, lavadas com água destilada e secas a temperatura ambiente. Após cada etapa de funcionalização, as amostras foram caracterizadas pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia na região do infravermelho e ângulo de contato.

Para o estudo de adsorção, 15 mg das nanofibras de PMMA-rGO foram imersas em 50 mL de uma solução aquosa do corante MB ( $100 \text{ mg/L}$ ). Essa solução permaneceu sob agitação constante por 60 min a temperatura ambiente. Foram retiradas alíquotas no intervalo de tempo variando de 0 a 60 minutos e a porcentagem de material adsorvido foi estudada utilizando a técnica de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, no intervalo de comprimento de onda entre 400 e 800 nm.

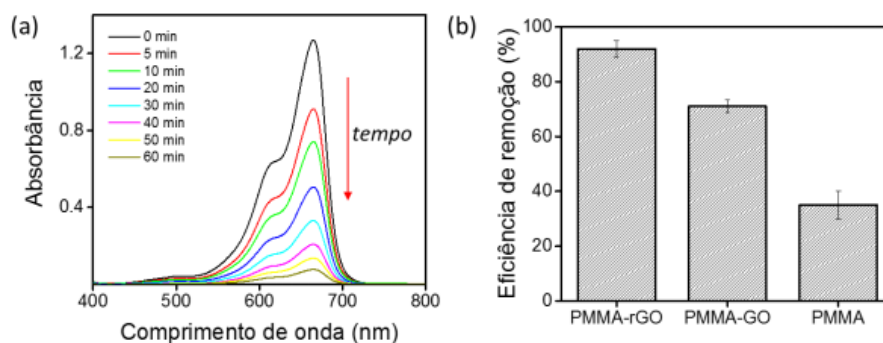
## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nanofibras de PMMA com diâmetro médio de 694 nm foram obtidas pela técnica de SBS. Após obtenção das fibras, a superfície das mesmas foi funcionalizada com GO. Nesta etapa, foi avaliada a influência do pré-tratamento da superfície com plasma no processo de adsorção do GO. Verificou-se que a membrana polimérica que teve a superfície modificada pelo plasma apresentou uma maior concentração de GO na superfície e um recobrimento mais homogêneo, quando comparada à amostra sem tratamento e que o pré-tratamento não alterou as propriedades morfológicas das fibras, se mostrando como uma excelente estratégia para melhorar a adsorção do GO.

Após a obtenção das nanofibras de PMMA-GO, foi realizada a redução *in situ* do GO, empregando-se como agente redutor o ácido ascórbico. A redução do GO e a formação do material

compósito foi estudada por espectroscopia de FTIR. Para as nanofibras de PMMA-GO, pode-se observar o aparecimento de três bandas, uma em  $3396\text{ cm}^{-1}$  relativa a vibração da ligação O-H, outra em  $1648\text{ cm}^{-1}$  associada à ligação C=C e a terceira em  $1294\text{ cm}^{-1}$  característica da ligação C-O. Após a redução do GO, foi possível observar uma diminuição na intensidade da banda relativa à ligação O-H e o desaparecimento do pico característico da ligação C-O, confirmando a formação do compósito PMMA-rGO.

Com o intuito de se provar que o material desenvolvido pode ser aplicado como adsorvente em processos de descontaminação, foi escolhido como analito modelo o corante azul de metileno. Este composto foi selecionado por apresentar uma estrutura predominante planar e com anéis aromáticos, apresentando assim uma grande área para interações do tipo  $\pi$ - $\pi$  com o rGO. A eficiência do processo de adsorção do corante na plataforma funcionalizada foi avaliada pela técnica de espectroscopia de absorção no UV-Vis. Os resultados obtidos no intervalo de 0 a 60 min estão representados na Figura 1a. Observa-se que, com o passar do tempo, as bandas relativas ao MB diminuem de intensidade, indicando a adsorção das moléculas do corante na superfície das fibras de PMMA-rGO. A partir desses dados pode-se calcular que, no tempo  $t = 60\text{ min}$ , o percentual de remoção do corante foi de 93%, mostrando que as fibras de PMMA-rGO são eficientes para aplicação como materiais adsorventes. A eficiência da capacidade de adsorção das fibras de PMMA e PMMAGO também foram avaliadas e os dados obtidos estão ilustrados na Figura 1b. Esse resultado sugere que a capacidade de adsorção superior das nanofibras de PMMA-rGO está associada ao caráter hidrofóbico das folhas de rGO e à consequente capacidade desse material em realizar ligações  $\pi$ - $\pi$  com as moléculas do corante.



**Figura 1.** (a) Espectros de absorção UV-Vis da solução de MB para os diferentes tempos de adsorção e (b) eficiência de remoção do MB para os diferentes tipos de nanofibras: PMMA, PMMA-GO e PMMA-rGO. Figura adaptada de (MERCANTE et al., 2017).

Para se obter uma melhor compreensão do mecanismo de adsorção envolvido, avaliou-se a extensão da remoção com o tempo e com a concentração do corante e os dados obtidos foram ajustados a fim de se obter os parâmetros cinéticos e das isotermas envolvidos no processo de adsorção. Verificou-se que a adsorção do MB segue o modelo de pseudo-segunda ordem, com um coeficiente de correlação  $R^2$  de 0,994, e os dados de equilíbrio de adsorção foram melhores ajustados usando a isoterma de Langmuir ( $R^2 = 0,993$ ). Sendo assim, encontrou-se a capacidade máxima de adsorção ( $q_{\text{máx}}$ ) igual a 698,51 mg de MB por g de nanofibras.

#### 4 CONCLUSÃO

Neste trabalho, apresentamos uma estratégia eficiente de descontaminação de água contaminadas com corantes baseada na adsorção do azul de metileno na superfície de nanofibras compósitas de PMMA-rGO. O material compósito foi preparado empregando-se a técnica de SBS seguida por um processo de três etapas: i) tratamento da superfície de PMMA com plasma, ii) adsorção do GO e iii) redução in situ do GO. As nanofibras de PMMA revestidas com óxido de grafeno reduzido apresentaram capacidade de adsorção superior quando comparada às nanofibras de PMMA e PMMA-GO. Os resultados demonstraram que o mecanismo cinético de adsorção do azul de metileno segue o modelo de pseudo-segunda ordem e os dados de equilíbrio de adsorção foram

melhores ajustados usando a isoterma de Langmuir. O conceito empregado neste trabalho pode ainda ser estendido visando a fabricação de membranas poliméricas que possam ser aplicadas para adsorção de metais pesados, pesticidas, bem como para remoção de bactérias em amostras de leite contaminadas, o que abre novas possibilidades para o desenvolvimento de materiais para remediação ambiental.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (2012/23880-3, 2015/13140-0, 2014/16789-5, 2017/12174-4), CAPES (PNPD20131474 – 33001014004P9), CNPq (402.287/2013-4 e 303.796/2014-6), ao MCTI/SISNANO e à Rede Agronano-EMBRAPA pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 214, n. 6, p. 442–448, 2011.

LIU, Q.; ZHOU, Q.; JIANG, G. Nanomaterials for analysis and monitoring of emerging chemical pollutants. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 58, p. 10–22, 2014.

MEDEIROS, E. S.; GLENN, G. M.; KLAMCZYNSKI, A. P.; ORTS, W. J.; MATTOSO, L. H. C. Solution blow spinning: A new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, n. 4, p. 2322–2330, ago. 2009.

MERCANTE, L.; FACURE, M.; LOCILENTO, D.; SANFELICE, R.; MIGLIORINI, F.; MATTOSO, L. H.; CORREA, D. Solution blow spun PMMA nanofibers wrapped with reduced graphene oxide as efficient dye adsorbent. **New Journal of Chemistry**, v. 41, p. 9087–9094, 2017.

OROZCO, J.; MERCANTE, L. A.; POL, R.; MERKOÇI, A. Graphene-based Janus micromotors for the dynamic removal of pollutants. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 9, p. 3371–3378, 2016.

WANG, X.; HSIAO, B. S. Electrospun nanofiber membranes. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 12, p. 62–81, 2016.