



MICROESFERAS A BASE DE MATERIAL HÍBRIDO NANOESTRUTURADO E BIOPOLÍMEROS PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM MEIO AQUOSO

Rebecca J.P. Araujo^{1*}, Vanessa N. S. Campos², Fernanda G. Corrêa¹, Maria S. C. Silva², Mayara M. Teixeira³, Elaine S.M Cutrim² e Ana C. S. Alcântara³.

1 - Programa de Pós Graduação em Química - PPGQUIM, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, MA, Brasil.

2 – Programa de Doutorado em Química Associativo UFMA-IFMA - DQUIM, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), São Luís, MA, Brasil.

3 – Departamento de Química (DEQUI), Universidade Federal do Maranhão (UFMA), São Luís, MA, Brasil.

Palavras-Chave: Bionanocompósitos, Halloysita, Carbon dot

Introdução

Diversas estratégias são utilizadas atualmente para a remoção de poluentes da água, sendo a adsorção uma excelente alternativa devido seu custo benefício, alta eficiência de remoção e facilidade de aplicação (Talwar et al, 2020). O uso de argilominerais como adsorventes de metais pesados, corantes e fármacos tem atraído o interesse científico já que estes materiais apresentam alta área superficial, capacidade de retenção de água e troca catiônica, nos quais são fatores que potencializam o processo adsorptivo (Masindi et al, 2021). O desenvolvimento de materiais baseados em biopolímeros e nanoestruturas de argila tem ganhado destaque na pesquisa científica devido à sua não toxicidade, baixo custo e biodegradabilidade (Alcantara et al, 2014). Além dos argilominerais, os Carbon Polymer Dots (CPDs) um nanomaterial fluorescente com potenciais aplicações em vários campos devido às suas interessantes propriedades, quando combinados com outros materiais com grande área de superfície, como minerais de argila, apresentam aplicações avançadas. (Han et al, 2023; Bhattacharjee et al, 2023).

A Halloysita (HNT) é aluminossilicato natural, abundante e não tóxico, de fórmula $(Al_2Si_2O_5(OH)_4).nH_2$ que possui uma superfície interna preenchida por grupos Al-OH, carregada positivamente por Al⁺ e uma superfície externa preenchida por folhas de Si-O, carregada negativamente (Zare Pirhaji et al, 2020). Este argilomineral pode sofrer modificações que funcionalize sua superfície com sítios ativos para adsorção e remoção de espécies de interesse, como metais pesados. Outros tipos de modificações também beneficiam a capacidade adsorptivas desse argilomineral, nos quais podemos citar a funcionalização da superfície da halloysita através de precursores orgânicos, como grupos amina, ácidos carboxílicos, polímeros e o crescimento de estruturas dendríticas na halloysita (KANANI-JAZI et al, 2020).

Neste estudo, foram desenvolvidos bionanocompósitos, processados em microesferas utilizando uma mistura de biopolímeros preparada a partir de alginato e carboximetilcelulose reticulados com íons Ca²⁺ (AC-Ca), que incorporou uma pequena quantidade de halloysita e nanoestruturas de CPD (HNT-Cpd), formando o material final AC-Ca/HNT-Cpd. Os

materiais foram caracterizados por espectroscopia FTIR, XRD, DSC e BET e tiveram sua capacidade adsorptiva avaliada

Material e Métodos

Para a síntese dos materiais foram utilizados: tris(2-aminoetil)amina (Sigma-Aldrich); Ácido cítrico P.A. (Dinâmica) Halloysite nanotubes (Sigma-Aldrich); Alginato de sódio P.A (Sigma-Aldrich); Carboximetilcelulose sódica (Sigma-Aldrich); Cloreto de cálcio (Dinâmica), Azul de metileno Água deionizada com resistividade de $18,2\text{M}\Omega\text{ cm}^{-1}$; Membrana de diálise (MWCO=2000Da) da Sigma-Aldrich), NaCl (>99%, Isotar). Os Pontos Poliméricos de Carbono (CPD) foram produzidos por meio de um método hidrotérmico, onde tris(2-aminoetil)amina e Ácido cítrico foram dissolvidos em de água deionizada e subsequentemente colocados em um autoclave de teflon a 160°C , seguindo uma metodologia adaptada de Yu et al (2019). Posteriormente, o material sintetizado foi submetido à diálise por 48 horas e, em seguida, liofilizado.

O material híbrido HNT-CPD foi obtido solubilizando quantidades proporcionais (1:1) de Halloysita e CPD em água. A solução de CPD foi, então, gotejada lentamente sobre a solução de halloysita e deixada em agitação por 24 horas. Posteriormente, o material foi centrifugado e lavado. As análises de FTIR foram realizadas através de um equipamento de marca Shimadzu e modelo IR-Prestige-21, onde as amostras dos materiais em pó foram diluídas em KBr para confecção de pastilha e os parâmetros 20 utilizados foram: resolução equivalente a 2 cm^{-1} , número de scans igual a 40, faixa de varredura de $400\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$. Os espectros de absorção na região UV-Vis dos materiais foram obtidos utilizando um espectrômetro KASUAKI de feixe único, com resolução de 1nm. Para o registro dos espectros foi utilizada uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1cm, onde a varredura se deu entre 200-700nm. Os padrões de DRX da foram obtidos através de um difratômetro Bruker modelo D8-ADVANCE, contendo uma fonte de cobre (radiação CuK, sendo $\lambda = 0,15418\text{ nm}$), sob os seguintes parâmetros: voltagem 40 kV e corrente 35 mA, com ângulos 2θ variando de $2\text{ a }70^{\circ}$. As análises foram efetuadas por passos de $0,02^{\circ}$ com um tempo de aquisição de 1,5s por passo.

No estudo adsorptivo, foi avaliada a influência da concentração inicial do corante, onde 0,05g de esferas e 50 mL de solução de AM a 5 ppm foram misturadas a 300 rpm. A absorbância de cada solução foi registrada em intervalos de tempo até 300 minutos.

Resultados e Discussão

Foi obtido um material híbrido a base de HNT e CPD, nomeado de HNT-Cpd, nos quais foram incorporados em uma matriz polimérica a base de carboximetilcelulose e alginato e reticulados com CaCl_2 em microesferas. Todos os materiais foram caracterizados afim de avaliar suas propriedades físico-químicas.

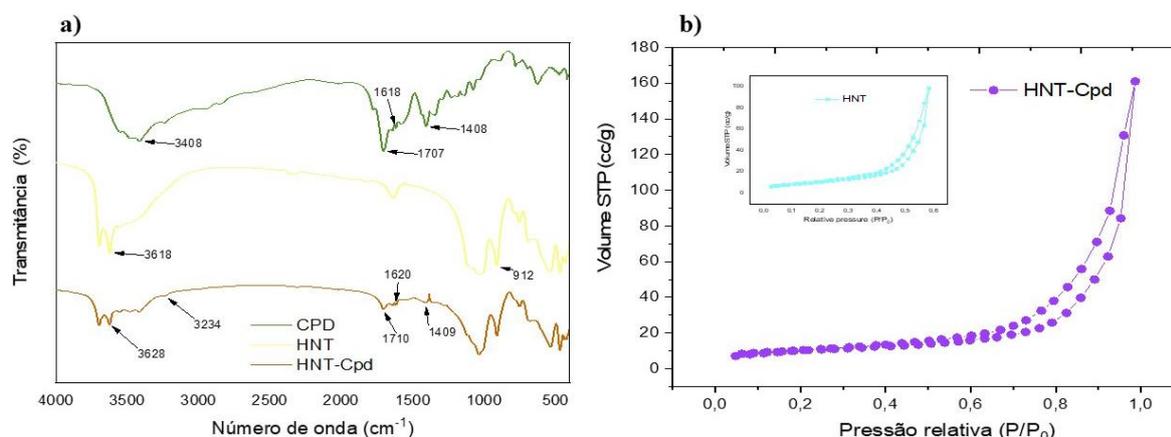


Figura 1. FTIR (a) dos materiais CPD, HNT e do híbrido HNT-Cpd e BET (b) da HNT e do material híbrido.

A técnica FTIR fornece informações sobre as possíveis interações entre os nanomateriais. Os CPDs apresentaram bandas por volta de 3408, 3238, e 2848 cm^{-1} (Figura 1a) relacionadas aos grupos $-\text{OH}$, $-\text{NH}$ e $-\text{COO}$ e uma banda fraca em 2950 cm^{-1} que pode ser associada a vibrações de estiramento das ligações CH , relacionadas a vibração dos hidrocarbonetos longos que compõe os pontos de carbono [Li et al, 2015; Ibrayev et al, 2022]. Já as bandas em 1780 e 1705 cm^{-1} correspondem a carbonila ($\text{C}=\text{O}$) do COOH , enquanto as bandas próximas a 1655 e 1570 cm^{-1} , indicam a existência de amida I e amida II na estrutura carbonácea [Xia et al, 2019]. Em relação a halloysita, as bandas próximas em 3695, 3620 e 914 cm^{-1} podem ser atribuídas a deformação da ligação Al-OH presente no interior do argilomineral e vibração de alongamento deste grupo. Já a banda em 1035 cm^{-1} indica uma vibração de estiramento do grupo Si-O (Saucedo-Zuniga et al, 2021). Em virtude disso, o material híbrido HNT-CPD apresentou perfil característico da HNT, exibindo uma banda discreta em 3234 cm^{-1} referente aos CPD.

A morfologia dos materiais também foi estudada através de isotermas de adsorção e dessorção de N_2 nos quais descreve como o adsorvente (nesse estudo o HNT e o material híbrido HNT-Cpd) interage com o solvente. Através do método BET (Figura 1b), as isotermas obtidas nesse estudo puderam ser comparadas e apresentaram perfis muito semelhante, sendo diferenciadas principalmente quanto sua área superficial, já que o material híbrido HNT-Cpd apresentou menor área superficial (34,281 m^2/g) em comparação a HNT pura (58,758 m^2/g). A área superficial de materiais adsorventes é muito importante já que existe uma correlação direta

entre a área superficial e a capacidade adsorptiva dos materiais poroso. No entanto, apesar da diminuição da área superficial do material híbrido, outros fatores também devem ser levados em consideração, como a possíveis interações entre os contaminantes e o material bionanocompósito.

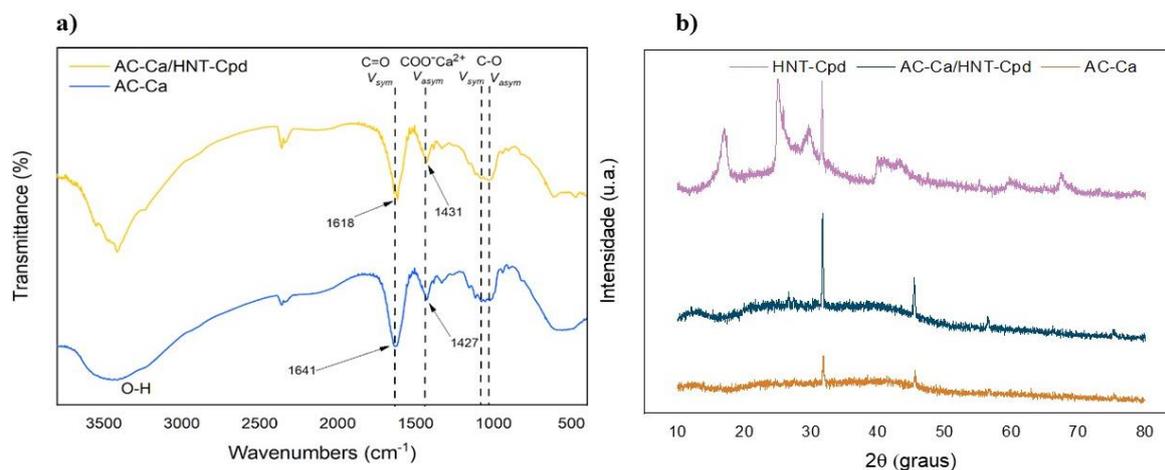


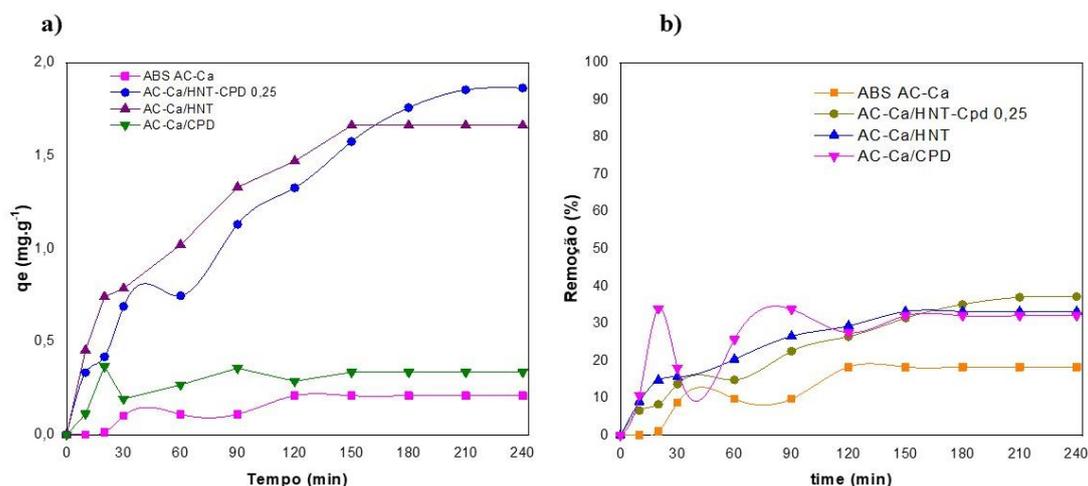
Figura 2. FTIR (a) e DRX (b) das microesferas AC-Ca e AC-Ca/HNT-Cpd

As microesferas obtidas apresentaram boa estabilidade química em meios ácidos e neutros, mantendo sua forma esférica mesmo após sete dias de agitação, podendo ser facilmente recuperadas após sua aplicação. As propriedades estruturais e morfológicas das microesferas foram avaliadas por diversas técnicas instrumentais. O espectro de FTIR das microesferas (Figura 2a) demonstrou um perfil semelhante ao do alginato e da carboximetilcelulose, com bandas características desses polímeros em 1641 relacionada ao grupo C=O (Bai et al, 2020). Com a adição do material híbrido a matriz polimérica, é possível observar deslocamentos na banda relacionada ao grupo carbonílico para 1641 cm^{-1} , demonstrando possíveis interações entre os materiais envolvidos. No entanto, as bandas características da HNT e CPD não puderam ser localizadas no espectro tendo em vista o baixo teor do material híbrido na composição das microesferas (0,25% m/m).

Os espectros de DRX (Figura 2b) dos materiais demonstraram que o material HNT-Cpd apresenta pico de difração $2\theta = 16,90^\circ$ que podem corresponder ao espaçamento basal (001) e dos picos em $2\theta = 24,90^\circ$ correspondente ao plano (020), referentes a HNT (Yang et al, 2019). Os padrões de difração das microesferas AC-Ca apresentaram dois picos de difração característicos, em $2\theta = 31,80^\circ$ e em $45,51^\circ$. Esses picos ficaram mais intensos com a adição do material híbrido no material AC-Ca/HNT-Cpd, indicando maior cristalinidade deste material.

O material apresentou aumento na quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio (q_e , $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) com a adição de 0,25% do material híbrido HNT-Cpd na matriz

polimérica (Figura 3a). A microesfera AC-Ca/HNT-Cpd 0,25% teve maior q_e (mg.g^{-1}) quando comparada com o material contendo somente polímeros (AC-Ca), o material contendo apenas halosita em sua composição (AC-Ca/HNT 0,25%) ou somente os pontos poliméricos de carbono (AC-Ca/CPD 0,25%), demonstrando que o material híbrido HNT-Cpd apresenta uma sinergia capaz de aumentar a capacidade adsorptiva das microesferas.



A capacidade adsorptiva (q_e) e a capacidade de remoção do corante (R%) foram avaliadas. Os resultados indicam que, mesmo que o material AC-Ca/HNT-Cpd 0,25 tenha apresentado um R% de somente 37,5% (Figura 3b), este resultado, quando comparado com a microesfera sem adição dos materiais híbridos, ou com apenas HNT e CPD em sua composição, apresentou uma melhora mesmo utilizando um teor muito baixo de HNT-Cpd (0,25% m/m). Tal resultado indica que a incorporação de maiores teores do material híbrido na composição das microesferas pode ser uma estratégia promissora para otimizar a adsorção de corantes, como azul de metileno. Além do mais, estudos de reciclo são beneficiados por este material já que as microesferas apresentaram uma boa estabilidade química, mantendo sua forma ao longo de vários dias em meios aquosos.

Conclusões

As microesferas com adição de apenas 0,25% dos materiais híbridos HNT-Cpd denotou uma singela melhora na remoção do corante em comparação ao material contendo somente HNT e CPD. No entanto, a capacidade adsorptiva do material AC-Ca/HNT-Cpd 0,25 foi cerca de sete vezes maior que do que as microesferas contendo somente os polímeros (AC-Ca), demonstrando que a incorporação do material nanoestruturado pode significar uma proposta promissora para o aumento da capacidade adsorptiva de microesferas biopoliméricas.

Agradecimentos

À Capes, Ao CNPQ, À Central analítica de Química da UFMA; A Central analítica de materiais da Física (UFMA).

Referências

ALCÂNTARA, A. C., DARDER, M., ARANDA, P., & RUIZ-HITZKY, E.. Polysaccharide–fibrous clay bionanocomposites. *Applied clay science*, 96, 2-8, 2014.

BAI, Y., ZHAO, Y., LI, Y., XU, J., FU, X., GAO, X., ... & LI, Z. UV-shielding alginate films crosslinked with Fe³⁺ containing EDTA. *Carbohydrate polymers*, 239, 115480, 2020.

BHATTACHARJEE, T.; KONWAR, A.; BARUAH, J. S.; CHOWDHURY, D.; MAJUMDAR, G. A sustainable approach for heavy metal remediation from water using carbon dot based composites: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 100295, 2023.

HAN, Y.; WANG, Y.; ZHAO, B.; BAI, Y.; HAN, S.; ZHANG, Y.; ... & YU, W. Carbon dots: building a robust optical shield for wood preservation. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 6, 39, 2023.

IBRAYEV, N., DZHANABEKOVA, R., SELIVERSTOVA, E., & AMANZHLOVA, G. Optical properties of N-and S-doped carbon dots based on citric acid and L-cysteine. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 30(1), 22-26, 2022.

KANANI-JAZI, M. H., AKBARI, S., & KISH, M. H.. Efficient removal of Cr (VI) from aqueous solution by halloysite/poly (amidoamine) dendritic nano-hybrid materials: kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Advanced Powder Technology*, 31(9), 4018-4030, 2020.

LI, M., HU, C., YU, C., WANG, S., ZHANG, P., & QIU, J.. Organic amine-grafted carbon quantum dots with tailored surface and enhanced photoluminescence properties. *Carbon*, 91, 291-297, 2015.

MASINDI, V., FOTEINIS, S., TEKERE, M., & RAMAKOKOVHU, M. M. Facile synthesis of halloysite-bentonite clay/magnesite nanocomposite and its application for the removal of chromium ions: adsorption and precipitation process. *Materials Today: Proceedings*, 38, 1088-1101, 2021.

PIRHAJI, J. Z., MOEINPOUR, F., DEHABADI, A. M., & ARDAKANI, S. A. Y. Synthesis and characterization of halloysite/graphene quantum dots magnetic nanocomposite as a new adsorbent for Pb (II) removal from water. *Journal of Molecular Liquids*, 300, 112345, 2020.

SAUCEDO-ZUÑIGA, J. N., SÁNCHEZ-VALDES, S., RAMÍREZ-VARGAS, E., GUILLEN, L., RAMOS-DEVALLE, L. F., GRACIANO-VERDUGO, A., ... & ZULUAGA-PARRA, J. D. Controlled release of essential oils using laminar nanoclay and porous halloysite/essential oil composites in a multilayer film reservoir. *Microporous and Mesoporous Materials*, 316, 110882, 2021

TALWAR, S.; SHANDIL, A.; VERMA, A. K.; BASU, S., & GARHWAL, S. Fe–TiO₂ composite beads driven hybrid process of photocatalysis and photo-Fenton for the degradation of isoproturon. *Comptes Rendus. Chimie*, 23, 9-10, 533-549, 2020.

XIA, C., ZHU, S., FENG, T., YANG, M., & YANG, B. Evolution and synthesis of carbon dots: from carbon dots to carbonized polymer dots. *Advanced Science*, 6(23), 1901316, 2019.



YANG, K., CHI, Q., WANG, X., JIANG, Y., LI, F., & XUE, B. The role of halloysite on crystallinity, ion conductivity, thermal and mechanical properties of poly (ethylene-oxide)/halloysite nanocomposites. *Journal of Polymer Research*, 26(6), 138, 2019.

YU, Y., TANG, P., BARNYCH, B., ZHAO, C., SUN, G., & GE, M. Design and synthesis of core-shell carbon polymer dots with highly stable fluorescence in polymeric materials. *ACS applied nano materials*, 2(10), 6503-6512, 2019

ZARE PIRHAJI, J., MOEINPOUR, F., MIRHOSEINI DEHABADI, A., & YASINI ARDAKANI, S. A. Experimental study and modelling of effective parameters on removal of Cd (II) from water by halloysite/graphene quantum dots magnetic nanocomposite as an adsorbent using response surface methodology. *Applied Organometallic Chemistry*, 34(7), e5640, 2020.