

DESCOLORAÇÃO DE ALARANJADO DE METILA UTILIZANDO REAÇÕES TIPO-FENTON CATALIZADAS POR UM SISTEMA HÍBRIDO POLÍMERO/METALOPORFIRINA

HENRIQUE PERES DA MOTA¹; RAFAEL FONSECA NEVES QUADRADO¹;
BERNARDO ALMEIDA IGLESIAS²; ANDRÉ RICARDO FAJARDO³.

¹Universidade Federal de Pelotas – henriquecompris@gmail.com

²Universidade Federal de Santa Maria – bernardopgq@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – drefajardo@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

Corantes e pigmentos do tipo azo, são uma classe de corantes extensamente usados por diferentes tipos de indústrias como, por exemplo, a indústria têxtil. Porém o descarte desses corantes em efluentes aquosos sem nenhum tipo de tratamento prévio vem gerando grandes preocupações à saúde vegetal, animal e humana, podendo acarretar danos irreversíveis ao nosso ecossistema.

Devido à estas questões, processos para a eliminação desses poluentes vêm ganhando grande atenção de vários pesquisadores. Dentre esses processos, podemos citar os processos físicos (uso de carvão ativado, membranas de filtração, etc.), biológicos (enzimas, lodo ativado) e químicos (processos avançados de oxidação (AOPs)) (HAMID, 2019). Dentre essas opções, os AOPs apresentam melhores resultados quando comparados aos outros métodos para eliminação dos azo corantes por apresentarem custos mais baixos, menos tempo de reação e condições mais brandas, sendo elas, a temperatura e pressão ambiente. Os sistemas AOPs baseiam-se na geração de radicais hidroxil ($\cdot\text{OH}$), os quais são oxidantes de uma grande variedade de compostos orgânicos. Dentre os AOPs, as reações Fenton e Tipo-Fenton, que realizam a decomposição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), catalizada por cátions de Ferro (Fe^{2+} , Fe^{+3}), para a geração de radicais $\cdot\text{OH}$, são os processos oxidativos mais utilizados na descoloração de corantes em meio aquoso. Entretanto, reações clássicas de Fenton utilizam grandes quantidades de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e condições de pH mais baixos (2,5-4), dificultando assim uma aplicação em larga escala e acarretando na geração de resíduos secundários (QUADRADO, 2017).

Para contornar esses problemas, foi utilizado um constituinte porfirínico com Fe^{3+} quelado em seu interior, o cloreto de 5,10,15,20-tetrapiridina-21H,23H-porfirina ferro(III) (FeTPPCl). Para melhor aplicabilidade e uma fácil recuperação do catalizador (FeTPPCl), neste trabalho, desenvolveu-se uma matriz polimérica constituída por quitosana (QT) e poli (álcool vinílico) (PVA) reticulados quimicamente por glutaraldeído, capaz de imobilizar o FeTPPCl . Tendo isso em vista, o objetivo do trabalho foi preparar uma matriz híbrida (QT/PVA/[FeTPPCl]), na forma de filme, avaliando sua atividade catalítica na descoloração do alaranjado de metila (AM).

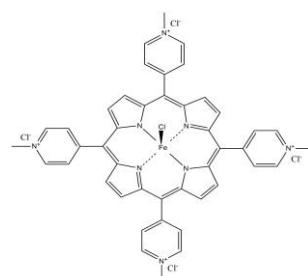


Figura 1. Molécula do cloreto de 5,10,15,20-tetrapiridina-21H,23H-porfirina ferro(III)

2. METODOLOGIA

Obtenção da matriz polimérica QT/PVA e QT/PVA/FeTPPCl: Primeiramente, 0,6 g de QT foram solubilizados em uma solução de ácido acético (1 v/v-%) à 25°C por 4 h. Em paralelo a mesma, 0,4 g de PVA foi solubilizado em água destilada à 80°C por 6 h. Posteriormente, a solução de PVA foi resfriada a temperatura ambiente e vertida na solução de QT, a mistura foi agitada por 30 min até sua homogeneidade e em seguida foi adicionado o agente reticulante (glutaraldeído, 80 µl). Após agitação durante 5 min, a solução resultante foi adicionada em placas de pétri e secas em estufa à vácuo (40°C por 24 h). O preparo da matriz polimérica contendo o FeTPPCl foi realizado baseando-se na mesma metodologia porém com a adição de pequena uma quantidade de FeTPPCl aproximadamente 1 mg na solução QT/PVA

Otimizações: Os ensaios de descoloração do alaranjado de metila (AM) foram conduzidos da seguinte forma, soluções de diferentes concentrações foram postas em erlenmeyers (100 ml) e foram avolumadas em 25 ml. O catalisador foi adicionado e posteriormente o peróxido de hidrogênio foi posto em contato com os mesmos, realizando assim a geração de radicais 'OH. Os erlenmeyers foram postos em uma mesa agitadora, e a concentração do corante em questão foi avaliada com o auxílio de um espectrofotômetro com o comprimento de onda selecionado de 464 nm.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os filmes obtidos foram caracterizados por meio de técnicas de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). O FTIR dos filmes obtidos, assim como seus materiais precursores estão dispostos na Figura 2, onde no espectro da QT pode-se observar o aparecimento de bandas características como em 3457 cm⁻¹ (característico da ligação O-H que se encontra sobreposta ao alongamento da ligação N-H), 1630 cm⁻¹ (estiramento da ligação C=O da amina), 1539 cm⁻¹ (deformação da ligação N-H) e 1330 cm⁻¹ (estiramento da ligação C-OH). No espectro do PVA encontra-se algumas bandas já antes descritas como 3457 cm⁻¹ (estiramento da ligação O-H), 1710 cm⁻¹ (estiramento vibracional C=O de grupos acetato residuais), 1095 cm⁻¹ (estiramento vibracional C-O). O espectro do filme QT/PVA mostra uma pequena banda em 1642 cm⁻¹ (alongamento da ligação C=N) referente a reticulação com glutaraldeído. Além disso, outras bandas já anteriormente relatadas voltaram a aparecer porém com um leve deslocamento para menores números de onda (alongamento das ligações O-H e N-H foram deslocadas para 3447 cm⁻¹ e a banda referente a ligação C-N foi deslocada para 1445 cm⁻¹), esses indícios confirmam a reticulação da matriz polimérica (SOUZA, 2017). Com a incorporação da FeTPPCl poucas mudanças foram observadas com relação ao material puro (QT/PVA), a banda referente a ligação N-H e O-H que se deu em 3447 cm⁻¹ na matriz de QT/PVA foi deslocada para 3457 cm⁻¹, em comparação com a matriz pura as bandas antes relatadas para C-N e C-OH tiveram suas intensidades relativamente diminuídas, esses indícios identificam ligações de hidrogênio entre os grupos amina e hidroxila da matriz polimérica com o constituinte porfirínico (FeTPPCl), confirmando assim sua presença (SYNYTSYA, 2009). Vale ressaltar que nenhuma nova banda foi observada no material contendo a FeTPPCl, isso pode ser explicado pois a sua massa está em uma quantidade extremamente baixa em relação aos polímeros utilizados. Assim, as bandas ficam sobrepostas com as já existentes da matriz polimérica.

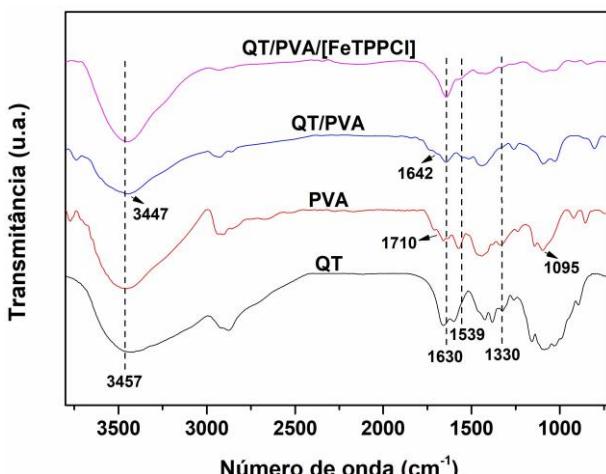


Figura 2. Espectros de FTIR obtidos para os filmes QT/PVA e QT/PVA/FeTPPCI, assim como seus materiais precursores.

Para a avaliação da atividade catalítica dos materiais foram feitos ensaios para a obtenção de condições otimizadas em sua aplicação expostas abaixo (Figura 3), dentre elas, pH do meio reacional, concentração de AM, atividade da FeTPPCI, concentração de H₂O₂, dose de catalisador e por fim os ensaios de reuso. A Figura 3(a) demonstra o efeito do pH na descoloração do AM, onde se pode observar valores melhores em pH próximos a neutralidade, o que se opõe ao relatado na literatura (QUADRADO, 2017). Esse fator é observado devido a utilização de um sistema matricial constituído de QT/PVA, onde em pH mais ácidos (2,5-4) suas cadeias se encontram em um estado mais afastado possível, devido a protonação de seus grupos funcionais, podendo ocorrer o aprisionamento de radicais em seu interior, dificultando o contato superficial entre o AM e os radicais ·OH. Outro fator importante a ser observado é a concentração inicial de AM, como demonstrado na Figura 3(b), a medida com que a concentração de AM na solução aumenta, ocorre a diminuição na velocidade da descoloração, isso ocorre devido ao consumo rápido de radicais ·OH, diminuindo assim sua disponibilidade no meio reacional (QUADRADO, 2017). A influência ou não do catalisador é apresentada na Figura 3(c). Como pode ser notado a atividade catalítica é drasticamente diminuída na ausência do constituinte porfirínico, foi constatado então que sua utilização é fundamental para a geração de radicais ·OH. A influência da concentração de H₂O₂ na descoloração do AM está ilustrada na Figura 3(d) onde com o aumento da concentração foi observado um decréscimo considerável na eficiência de descoloração. Este fenômeno é amplamente descrito na literatura como sendo um efeito de “scavenging” (QUADRADO, 2017). Este processo se dá quando há a geração de radicais ·OH em demasia. Como os mesmos não são nada seletivos acabam por interagir com o próprio H₂O₂ podendo decompor à H₂O e O₂, gerando assim uma perda de atividade. Também foi avaliado a quantidade de catalisador utilizada variando de 60-100 µg/g como ilustrado na Figura 3(e), foi observado que ao aumentarmos a quantidade de catalisador no meio reacional ocorreu um aumento na descoloração, este fato se dá pela maior disponibilidade de sítios ativos responsáveis pela decomposição de H₂O₂, gerando uma maior quantidade de radicais ·OH, responsáveis pela descoloração do AM. Por fim, ensaios de reutilização do material foram performedos e expostos na Figura 3(f), pode-se observar que a perda de atividade catalítica após 5 ciclos de utilização foi quase nula, caracterizando o material como uma atraente alternativa para sua aplicação.

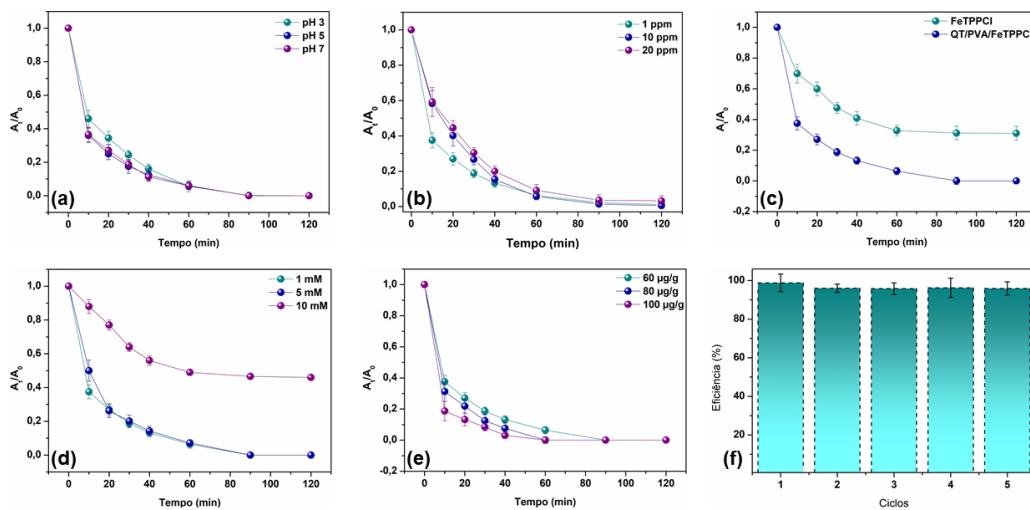


Figura 3. Análises de otimizações (a) pH do meio, (b) concentração inicial de AM, (c) atividade catalítica *FeTPPCI*, (d) concentração de H_2O_2 , (e) dose de catalisador e (f) reutilização do sistema.

4. CONCLUSÕES

No presente trabalho, foi preparado um sistema híbrido polímero/[FeTPPCI] avaliando a sua atividade catalítica na geração de radicais $\cdot\text{OH}$ por meio de reações Tipo-Fenton, para aplicação na descoloração de Azo corante especificamente o AM, o sistema foi caracterizado por FTIR e sua atividade catalítica foi analisada variando diversos parâmetros. Contudo, foram constatadas grandes vantagens na aplicação do sistema, como pH próximo a neutralidade, fácil recuperação do catalisador e uma alta capacidade catalítica em baixas concentrações. Gerando assim menos riscos de contaminação e custos reduzidos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

HAMID, K. I. A., SANCIOLLO, P., GRAY, S., DUKE, M., & MUTHUKUMARAN, S. Comparison of the effects of ozone, biological activated carbon (BAC) filtration and combined ozone-BAC pre-treatments on the microfiltration of secondary effluent. *Separation and Purification Technology*, 215, 308–316, 2019.

QUADRADO, R. F. N., & FAJARDO, A. R. Fast decolorization of azo methyl orange via heterogeneous Fenton and Fenton-like reactions using alginate-Fe²⁺/Fe³⁺ films as catalysts. *Carbohydrate Polymers*, 177, 443–450, 2017.

SOUZA, J. F., SILVA, G. T., FAJARDO, A. R. Chitosan-based film supported copper nanoparticles: A potential and reusable catalyst for the reduction of aromatic nitro compounds. *Carbohydrate Polymers*, 161, 187-196, 2017.

SYNTSYA, A. pH-Controlled Self-Assembling of meso-Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin-Chitosan Complexes. *Biomacromolecules*, 10, 1067-1076, 2009.

