

DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE POLUENTES ORGÂNICOS UTILIZANDO MICROPARTICULAS HIBRIDAS POLÍMERO/METALOPORFIRINA-Zn(II)

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

¹Universidade Federal de Pelotas – henriquecomprs@gmail.com

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

³Universidade Federal de Pelotas – drefajardo@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

Ultimamente, as atividades industriais e humanas geram uma grande quantidade de compostos orgânicos, onde os mesmos são simplesmente descartados em corpos d'água gerando contaminações. Dentre os poluentes mais encontrados podemos destacar corantes, pesticidas, herbicidas, fenóis, entre outros. Esses poluentes podem causar sérios danos tanto para vida aquática como afetar a potabilidade da água em questão (AYATI, 2016). Já se tem aplicado alguns processos físico-químicos para a remoção desses contaminantes (adsorção, floculação e precipitação), porém nenhum deles tem como foco a degradação, dessa forma, levando a poluições secundárias ou a necessidade de tratamentos posteriores de alto custo (AYATI, 2016). Dentre os variados métodos, os processos avançados de oxidação (AOPs) apresentam melhores resultados quando comparados aos demais quando o assunto é degradação de compostos orgânicos por apresentarem custos mais baixos, menos tempo de reação e condições mais brandas de aplicação, sendo elas, a temperatura e pressão ambiente. Dentre esses AOPs a fotocatalise tem ganhado grande atenção, a mesma realiza a geração de espécies radicalares pelo auxílio de um catalisador e luz, essas espécies reativas são capazes de degradar poluentes a compostos menos tóxicos (USSIA, 2019). Frente a esse sistema um catalisador vem se apresentado como uma grande alternativa aos catalisadores clássicos (TiO₂) que tem sua atividade limitada devido a sua resposta a estímulos de luz, esse catalisador são as metaloporfirinas que tem uma maior resposta frente a estímulos luminosos em um amplo espectro.

Porém, o uso de metaloporfirinas como um catalisador homogêneo gera alguns problemas como sua desativação, baixa reusabilidade e recuperação. Para contornar essas limitações uma saída bastante abordada e a imobilização em suportes sólidos (hidrogéis, zeólitas, micropartículas, etc.), resultando em um material com propriedades catalíticas melhores, maior capacidade de reuso, acarretando em menor poluição (CHEN, 2016).

Dessa forma, foi realizado no presente trabalho a síntese de micropartículas poliméricas contendo uma porfirina tetra catiônica de Zn(II) para aplicação em um sistema de fotodegradação de contaminantes orgânicos. Para a síntese das micropartículas foi escolhido o Poli (ácido acrílico) (PAA) devido suas propriedades quelantes sendo capaz de estabilizar diversas espécies incluindo as metaloporfirinas (FENG, 2018). A atividade catalítica do material obtido foi testada frente a poluentes orgânicos como o azul de metileno (MB), alaranjado de metila (MO) e nitrobenzeno (NB).

2. METODOLOGIA

Síntese das micropartículas híbridas contendo Poli(ácido acrílico) e Porfirina de Zn(II) (Zn(II)Pr@PAA): As micropartículas foram feitas por meio de uma técnica de emulsão reversa. Primeiramente, 1 g de Ácido acrílico (AA) e 0,014 g de Persulfato de potássio (KPS) foram adicionados a um balão de duas bocas contendo 5 ml de água destilada sob agitação magnética. Em seguida o sistema foi posto sob atmosfera inerte de Nitrogênio (N_2) e a temperatura foi aumentada para 50 °C por 30 min. Após isso, a temperatura do sistema foi resfriada até 25 °C e ajustado o pH para 4.5 usando uma solução básica ($1,0 \text{ mol. L}^{-1}$ NaOH), essa solução polimérica foi então posta em uma seringa e gotejada em uma mistura contendo 100 ml de Hexano, 0,5 ml de Tween 80 e 0,3 ml de Span 80. Para que ocorra o processo de reticulação foi adicionado 0,152 g de N, N-metileno bisacrilamida (MBA) em conjunto com 0,154 ml de TEMED, ambos foram dissolvidos em uma pequena quantidade de água destilada e se inseriu na solução anterior ainda sob atmosfera inerte, então a temperatura do sistema foi elevada para 70 °C e mantido sob agitação magnética por 4 h. Por fim, as micropartículas foram obtidas por centrifugação, purificadas com água destilada e secas em estufa a vácuo por 12 h a 50 °C. Para a obtenção das micropartículas contendo a porfirina de Zn(II) (Zn(II)Pr) (0,001 g) o processo foi semelhante se diferenciando apenas na adição da porfirina juntamente com o PAA. As micropartículas foram denominadas PAA para micropartículas sem a porfirina e Zn(II)Pr@PAA para micropartículas contendo a porfirina.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização do material foi feita por espectroscopia de infra vermelho (FTIR) uma técnica muito importante que nos permite observar as interações químicas e físicas entre os componentes das micropartículas. Na Figura 1. podemos notar no espectro do agente reticulante (MBA) uma banda alargada em 3320 cm^{-1} que é referente ao estiramento da ligação N-H, além disso outras bandas já conhecidas na literatura foram destacadas como em 1629, 1535, 1230 e 974 cm^{-1} referentes ao estiramento das ligações C=O e C=C sobrepostos, dobramento N-H, estiramento C-N e dobramento C=C-H, respectivamente (FENG, 2018). No espectro referente as micropartículas PAA foi notada uma banda alargada em 3420 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação O-H, a banda em 1738 cm^{-1} referente ao estiramento do grupo $-\text{COO}^-$ e bandas referentes ao estiramento assimétrico e simétrico do grupo $-\text{COOH}$ em 1620 e 1425 cm^{-1} , respectivamente (FENG, 2018). Posteriormente, foi observado no mesmo espectro a presença de uma banda em 1535 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação N-H e o desaparecimento da banda em 987 cm^{-1} referente ao estiramento C=C-H. Essas mudanças no espectro das micropartículas PAA confirmam a polimerização dos monômeros AA e a reticulação das cadeias poliméricas com o MBA (ZHAO, 2016). Após a imobilização da Zn(II)Pr na matriz polimérica foi possível notar algumas modificações, quando comparado com as micropartículas PAA notou-se que a banda anteriormente destacada em 3420 cm^{-1} (estiramento O-H) teve um deslocamento para 3455 cm^{-1} e se tornou mais fina, esse fator pode estar relacionado com as interações de hidrogênio que podem ser afetadas com a introdução da Zn(II)Pr. Além disso, a banda em 1738 cm^{-1} (estiramento $-\text{COO}^-$) foi deslocado para 1765 cm^{-1} indicando uma interação entre os íons carboxilato e a porfirina catiônica (ZHAO, 2016). No espectro não foi

possível observar bandas características da Zn(II)Pr, o que pode estar relacionado com a pequena quantidade da mesma que é adicionada (0,001 g).

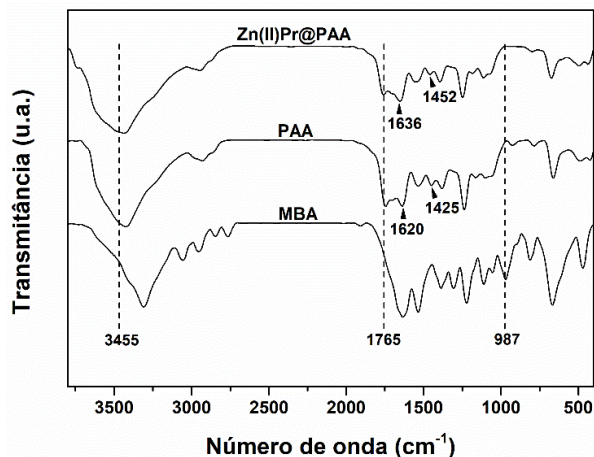


Figura 1. Espectros de FTIR obtidos para as micropartículas PAA, Zn(II)Pr@PAA e reticulante MBA.

Foram feitas caracterizações dos materiais por espectroscopia de fluorescência (FL), essa análise demonstrou que a matriz polimérica não é fotossensível, não apresentando nenhuma banda de emissão no espectro, já o contrário foi notado quando temos a Zn(II)Pr que emite fótons referentes aos seus saltos quânticos dos elétrons- π por volta dos 600-700 nm. Já no espectro das micropartículas Zn(II)Pr@PAA foi notado um pequeno deslocamento dessas emissões, o que indica a interação da porfirina com a matriz polimérica. Outro fator importante é que ambos os espectros “Zn (II)Pr” e “Zn(II)Pr@PAA” se mantiveram semelhantes o que indica que a porfirina não teve alteração em sua estrutura após o processo de síntese das micropartículas, indicando uma alta compatibilidade polímero-porfirina (LIN, 2002).

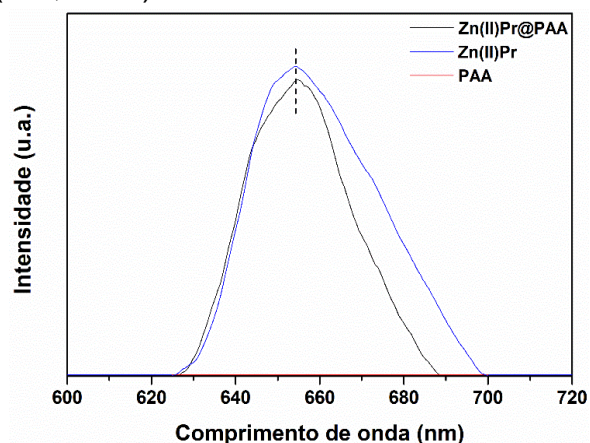


Figura 2. Espectros de FL obtidos para as micropartículas PAA, Zn(II)Pr@PAA e Zn(II)Pr livre.

A degradação dos compostos orgânicos MB, MO e NB foram realizadas em escala laboratorial em uma câmara escura com a incidência de luz a partir de uma lâmpada posicionada cerca de 20 cm da solução poluente contendo o catalisador em questão, foi calculado a incidência de fótons e obteve-se 25 W. m⁻². A quantificação foi feita por um espectrofotômetro UV-Vis nos determinados comprimentos de onda dos poluentes. Desta forma, foram feitos ensaios para comparar a Zn(II)Pr livre com as micropartículas Zn(II)Pr@PAA, de acordo com os

resultados obtidos as micropartículas Zn(II)Pr@PAA tiveram melhores resultados de degradação para ambos os poluentes, demonstrando assim que a matriz polimérica exerce uma função muito importante sobre essa porfirina. Esses fatores podem estar relacionados a estabilidade das porfirinas, onde em um meio contendo inúmeras espécies reativas, essas podem gerar uma oxidação diminuindo sua eficiência do catalisador, o que é dificultado quando as mesmas são suportadas nas micropartículas (USSIA, 2019).

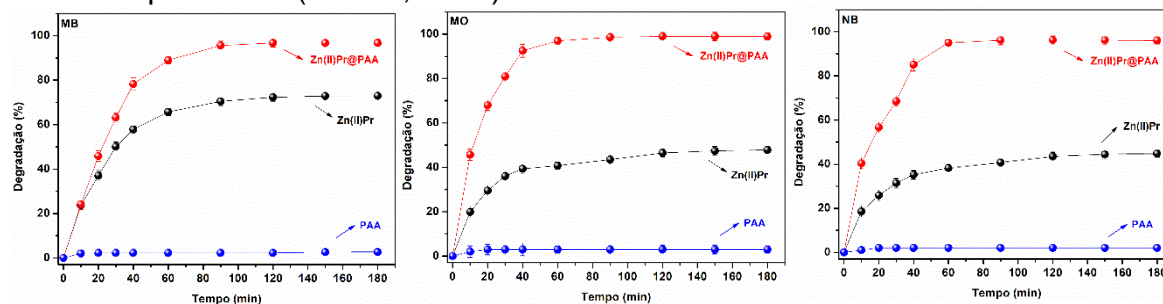


Figura 3. Degradação catalítica de poluentes orgânicos MB, MO e NB sob condições otimizadas.

4. CONCLUSÕES

No presente trabalho, foram preparadas micropartículas por um processo de emulsão reversa como suporte para um catalisador metaloporfirínico (Zn(II)Pr), o mesmo foi testado na degradação de contaminantes orgânicos pelo processo fotocatalítico de geração de radicais. Contudo, foram constatadas grandes vantagens na aplicação das micropartículas catalíticas, como a maior eficiência frente ao catalisador livre, condições brandas de aplicação, fácil recuperação e reutilização, além da melhor estabilização do catalisador. Gerando assim inúmeros benefícios em sua aplicação na degradação dos contaminantes orgânicos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A. Ayati, M.N. Shahrak, B. Tanhaei, M. Sillanpää, Emerging adsorptive removal of azo dye by metal–organic frameworks. **Chemosphere**, v. 160, p. 30–44, 2016.
- M. Ussia, et al., Hybrid nickel-free graphene/porphyrin rings for photodegradation of emerging pollutants in water. **RSC Adv**, v. 9, p. 30182–30194, 2019.
- Y. Chen, A. Li, Z.H. Huang, L.N. Wang, F. Kang, Porphyrin-based nanostructures for photocatalytic applications. **Nanomaterials**, v. 6, p. 1–17, 2016.
- L. Feng, H. Yang, X. Dong, H. Lei, D. Chen, pH-sensitive polymeric particles as smart carriers for rebar inhibitors delivery in alkaline condition, **J. Appl. Polym. Sci**, v. 135, 2018.
- W. Zhao, Y. Wang, A. Wang, L. Wu, Q. Wang, Facile synthesis and photocatalytic activity of a novel titanium dioxide nanocomposite coupled with zinc porphyrin, **Nanomater. Nanotechnol**, v. 6, p. 1–6, 2016.
- C.L. Lin, M.Y. Fang, S.H. Cheng, Substituent and axial ligand effects on the electrochemistry of zinc porphyrins, **J. Electroanal. Chem**, v. 531, p. 155–162, 2002.