

## HIDROGEL DE PECTINA FUNCIONALIZADA, POLI(ÁCOOL VINÍLICO) E NÍQUEL METÁLICO COMO POTENCIAL CATALISADOR HETEROGÊNEO

**PÂMELA MACCHION<sup>1</sup>; HENRIQUE P. MOTA<sup>2</sup>; JAQUELINE F. DE SOUZA<sup>3</sup>;  
ANDRÉ R. FAJARDO<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas (UFPel) – [pamelamacchion10@gmail.com](mailto:pamelamacchion10@gmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas (UFPel) – [henriquecomprs@gmail.com](mailto:henriquecomprs@gmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) – [jferreirasouza93@hotmail.com](mailto:jferreirasouza93@hotmail.com)

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas (UFPel) – [andre.fajardo@ufpel.edu.br](mailto:andre.fajardo@ufpel.edu.br)

### 1. INTRODUÇÃO

A aplicação de catalisadores em reações químicas visa proporcionar caminhos alternativos que sejam mais eficientes e sustentáveis. Devido à sua capacidade de tornar reações mais rápidas sem serem consumidos e de reduzirem a formação de subprodutos indesejáveis, setores industriais como o farmacêutico, petroquímico e de alimentos dependem cada vez mais do uso dessas substâncias. (DZHARDIMALIEVA et al., 2020).

Estudos relacionados ao uso de metais de transição como catalisadores, tanto em formas homogêneas quanto heterogêneas têm destaque na comunidade acadêmica, pois a presença de orbitais *d* incompletos nesses metais simplifica a adição ou remoção de elétrons dessas regiões durante o processo reacional (DZHARDIMALIEVA et al., 2020). Dentre os metais empregados em catálise, o níquel (Ni) destaca-se quando aplicado como catalisador em reações de síntese orgânicas, devido à sua eficácia e custo reduzido em comparação com outros metais nobres (LIU et al., 2019).

Apesar de haver inúmeras pesquisas envolvendo metais de transição como catalisadores em sua forma homogênea, ou seja, na mesma fase do meio reacional, a abordagem de incorporá-los em suportes sólidos revelou-se mais vantajosa. Isso ocorre porque, ao contrário dos catalisadores homogêneos, os catalisadores heterogêneos têm a capacidade de serem purificados e reutilizados com maior facilidade e sustentabilidade, visto que possuem fase diferente do meio reacional. Há uma diversidade de suportes disponíveis para esses metais, que englobam zeólitas, cerâmicas, polímeros e outros materiais. Dentre eles, os hidrogéis têm se destacado, uma vez que esses sólidos tridimensionais são constituídos por cadeias de polímeros hidrofílicas que desempenham o papel de estabilizar os metais, evitando sua aglomeração. Em outras palavras, essa característica torna a incorporação do metal na estrutura do hidrogel mais viável (DZHARDIMALIEVA et al., 2020).

Dentre os inúmeros polímeros utilizados como base desses hidrogéis, a pectina (Pec) se destaca por conter uma grande quantidade de grupos carboxila ( $-COOH$ ) e hidroxila ( $-OH$ ) em sua estrutura. Essa característica não apenas a torna uma excelente escolha como base para a síntese de hidrogéis, mas também facilita a sua modificação química. Segundo estudos conduzidos por RANA et al. (2017), a modificação da Pec com grupos amino (Pec-NH<sub>2</sub>) possibilita uma melhoria na reatividade, o que resulta em uma melhor imobilização de metais de transição e na reticulação do material. A combinação deste polímero modificado com um polímero sintético, como o poli(álcool vinílico) (PVA), pode fortalecer características específicas desejadas. As cadeias do PVA têm a capacidade de estabelecer

ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, o que contribui para a formação de uma rede de reticulação física, sem a necessidade de recorrer a agentes reticulantes químicos externos. Esse reforço adicional pode aprimorar a estabilidade e as propriedades mecânicas do material resultante, tornando-o adequado para imobilização de Ni e aplicável como catalisador heterogêneo (SARI et al., 2020). Diante desses pontos, o propósito deste estudo é sintetizar um hidrogel, no qual se utiliza o PVA e Pec-NH<sub>2</sub> para desempenhar a função de suporte sólido para o níquel metálico (Ni) e avaliar seu uso potencial como catalisador heterogêneo em reações de síntese orgânica.

## 2. METODOLOGIA

**Síntese da Pec-NH<sub>2</sub>:** Inicialmente, a Pec foi desesterificada seguindo a metodologia proposta por HUA et al. (2018). O produto foi denominado Pec-des. Em seguida, para a modificação com grupos amino, 1,0 g de Pec-des foi adicionada a um bêquer contendo 15 mL de água destilada a 60 °C e agitada até completa solubilização. Posteriormente, 0,29 g de N-hidroxisuccinimida e 0,50 g de 1-etil-3-[3-dimetilamino-propil]-carbodiimida foram adicionados à mistura reacional, que foi agitada a 25 °C por 0,5 h. Após, 2,0 mL de etilenodiamina anidra foram adicionados ao sistema e deixado sob agitação por 8 h a 25 °C. Finalmente, a solução foi submetida a diálise por 12 h em água destilada, congelada a uma temperatura de -20 °C por 12 h e liofilizada a -50 °C por 24h.

**Preparo do hidrogel Pec-NH<sub>2</sub>/PVA:** 0,50 g de Pec-NH<sub>2</sub> foram adicionadas a um bêquer contendo 25 mL de água destilada a 60 °C e solubilizada. Paralelamente, 0,50 g de PVA foi solubilizado em 25 mL de água destilada a 90 °C. Em seguida, ambas as soluções foram misturadas e agitadas por 0,5 h a temperatura ambiente. O pH da mistura resultante foi ajustado para próximo a 4. A essa solução foi adicionado 80 µL de glutaraldeído sob agitação durante 0,5 h para promover a reticulação química. Em seguida, a Pec-NH<sub>2</sub>/PVA foi submetida a 6 ciclos de congelamento e descongelamento (1 h de descongelamento e 2 h de congelamento), e finalmente, o hidrogel obtido foi liofilizado a -50 °C durante 48 h.

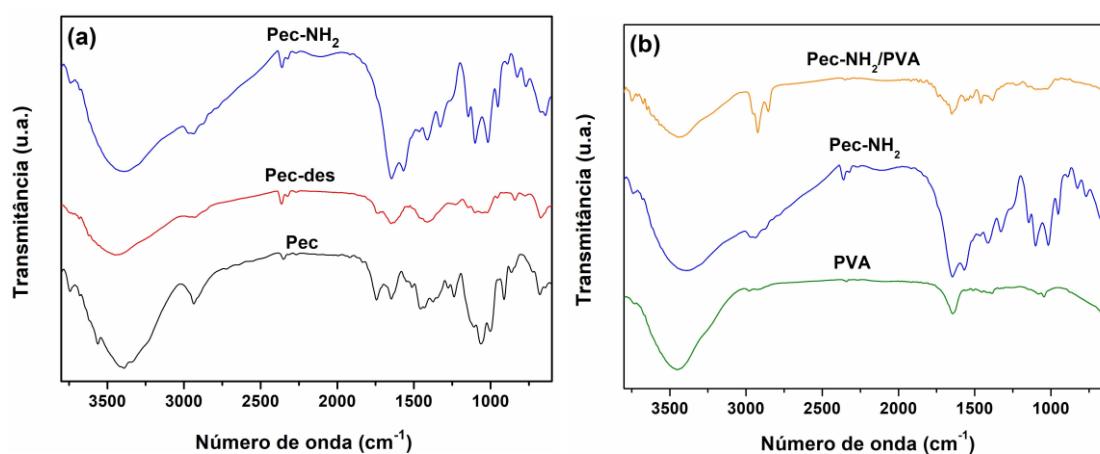
**Imobilização e redução *in situ* do Ni:** Foram preparadas soluções padrão de NiCl<sub>2</sub> com concentração de 0,1 mol/L em água destilada. Além disso, foram adicionados 50 mg de Pec-NH<sub>2</sub>/PVA a um Erlenmeyer contendo 50 mL da solução previamente feita e agitado em uma mesa agitadora orbital (100 rpm) por 12 h. Os hidrogéis contendo o Ni<sup>2+</sup> adsorvido (Pec-NH<sub>2</sub>/PVA@Ni<sup>2+</sup>) foram lavados com água destilada e secos em uma estufa a 40 °C por 24 h. Finalmente, os hidrogéis Pec-NH<sub>2</sub>/PVA@Ni<sup>2+</sup> foram imersos em uma solução de NaBH<sub>4</sub> com concentração de 0,05 mol/L por 4 h para reduzir os íons de Ni<sup>2+</sup>. Então, o hidrogel denominado Pec-NH<sub>2</sub>/PVA@Ni foi lavado com água destilada e seco em estufa a 40 °C por 24 h.

Os materiais precursores e o hidrogel foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Além disso, as amostras Pec-NH<sub>2</sub>/PVA@Ni<sup>2+</sup> e Pec-des/PVA@Ni<sup>2+</sup> foram caracterizadas por espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1a, estão os espectros da Pec, Pec-des e Pec-NH<sub>2</sub>. Primeiramente, no espectro da Pec, foram observadas bandas características, como em 3388, 2938, 1742 e 1645 cm<sup>-1</sup>, referentes ao estiramento das ligações O–H, C–H, C=O de éster e C=O de grupos carboxílicos livres, respectivamente. Após o processo de

desesterificação, o espectro da Pec-des mostrou algumas diferenças, como o deslocamento da banda de estiramento O–H para um número de onda mais alto (de 3388 para 3434 cm<sup>-1</sup>). Além disso, houve redução na intensidade da banda de estiramento C–H em 2938 cm<sup>-1</sup> e da banda de estiramento C=O de éster em 1742 cm<sup>-1</sup>. Tais modificações sugerem que a metodologia usada para a desesterificação foi eficiente (HUA et al., 2018). Após a funcionalização com etilenodiamina, o espectro da Pec-NH<sub>2</sub> novamente apresentou bandas características da Pec com algumas alterações. A banda em 3434 cm<sup>-1</sup> foi afinada e deslocada para uma região de menor número de onda (3388 cm<sup>-1</sup>), sugerindo uma diminuição nos grupos –OH (hidroxila e carboxila). A banda em 1645 cm<sup>-1</sup> apresentou maior intensidade em comparação com bandas do seu próprio espectro, caracterizando a contribuição do estiramento C=O da ligação amida. Além disso, o aparecimento da banda em 1564 cm<sup>-1</sup> refere-se à flexão N–H (RANA et al., 2017). Essas descobertas até agora confirmam a funcionalização. O grau de funcionalização também foi calculado usando uma técnica de titulação descrita por Ren et al. (2019), que se baseia em grupos –COOH livres. Um grau de funcionalização de ~67% foi calculado, logo, mais da metade dos grupos –COOH livres da Pec-des foram funcionalizados, formando uma unidade –COONH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>. Na Figura 1b, no espectro do PVA, é possível observar as bandas nas regiões de 3420 e 1417 cm<sup>-1</sup>, referentes ao estiramento e flexão da ligação O–H, respectivamente. As bandas em 2934, 1090 e 810 cm<sup>-1</sup> são atribuídas aos estiramentos de C–H, C–O e C–C, nessa ordem (SARI et al., 2020). Após a síntese do hidrogel, algumas bandas reaparecem, porém com algumas modificações. A banda em 3388 cm<sup>-1</sup>, observada no espectro anterior, e a banda 1410 cm<sup>-1</sup>, referente à flexão O–H, foram deslocadas para uma frequência mais alta (3445 cm<sup>-1</sup> e 1450 cm<sup>-1</sup>, respectivamente). Essas modificações podem representar interações intramoleculares (PVA–PVA) e intermoleculares (Pec-NH<sub>2</sub>–PVA) por meio de ligações de hidrogênio formadas durante o processo de congelamento e descongelamento. A banda em torno de 2938 cm<sup>-1</sup>, referente ao estiramento C–H, mostrou um aumento em sua intensidade em comparação com a banda em 3445 cm<sup>-1</sup>. Essa alteração no espectro pode estar relacionada à presença de grupos -CH<sub>2</sub> adicionais devido à reticulação com o glutaraldeído. Em 1564 cm<sup>-1</sup>, é possível observar a banda referente à flexão N–H, que foi menos intensa. Por fim, a banda em forma de ombro em 1700 cm<sup>-1</sup> corresponde à ligação C=N, esses pontos confirmam a reticulação química (SARI et al., 2020). Juntos, os dados de FTIR confirmam a formação de uma rede duplamente reticulada no hidrogel Pec-NH<sub>2</sub>/PVA.



**Figura 1.** (a) Espectros de FTIR para Pec, Pec-des e Pec-NH<sub>2</sub>; (b) Espectros de FTIR para PVA, Pec-NH<sub>2</sub> e Pec-NH<sub>2</sub>/PVA.



A Tabela 1 exibe os dados relacionados à adsorção de níquel nos hidrogéis (mg/g). Esta análise visa comparar a capacidade de adsorção de Ni, considerando a influência da pec funcionalizada (Pec-NH<sub>2</sub>). A técnica empregada foi ICP OES, que analisa a composição química de amostras por meio de um plasma de alta energia e temperatura geradas por micro-ondas em um ambiente de gás nobre, como argônio. Esse processo aquece a amostra a altas temperaturas, transformando-a em vapor e ionizando-a para análise (LIU et al., 2019).

A amostra contendo a Pec-des mostrou uma capacidade de adsorção de Ni de aproximadamente 3,5 vezes menor que a amostra contendo a Pec-NH<sub>2</sub>. Este dado pode ser explicado devido a presença de grupos NH<sub>2</sub>, visto que tais grupos funcionais contribuem para uma maior adsorção do metal na estrutura do hidrogel (RANA et al., 2017).

**Tabela 1.** Quantificação do Ni adsorvido nas amostras Pec-des/PVA@Ni<sup>2+</sup> e Pec-NH<sub>2</sub>/PVA@Ni<sup>2+</sup>

Amostra	Capacidade de adsorção (mg/g)	Desvio Padrão
Pec-des/PVA@Ni <sup>2+</sup>	19,09	3,50
Pec-NH <sub>2</sub> /PVA@Ni <sup>2+</sup>	65,53	3,17

#### 4. CONCLUSÃO

No presente estudo, para melhorar a reatividade da Pec e auxiliar na imobilização do Ni metálico no material, foi feita a modificação deste polímero com grupos amino. Adicionalmente, o PVA e o glutaraldeído foram empregados para fortalecer o hidrogel, contribuindo para uma maior estabilidade mecânica. Em suma, os resultados de FTIR e quantificação do níquel, mostraram que a reticulação do hidrogel foi realizada com sucesso, assim como a maior adsorção de Ni no material com pectina funcionalizada com grupos NH<sub>2</sub>. Como perspectivas futuras, o hidrogel obtido será caracterizado a fim de analisar a atividade catalítica bem como sua eficácia de reutilização.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DZHARDIMALIEVA, G.I.; et al. Polymer-Immobilized Clusters and Metal Nanoparticles in Catalysis. **Kinects and Catalysis**, v.61, p.198-223, 2020.
- LIU, L.; et al. Bimetallic Au–Ni alloy nanoparticles in a metal–organic framework (MIL-101) as efficient heterogeneous catalysts for selective oxidation of benzyl alcohol into benzaldehyde. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 790, p.326-336, 2019.
- RANA, S.; et al. Synthesis and Characterization of Amine Functionalized Graphene Oxide and Scope as Catalyst for Knoevenagel Condensation Reaction. **Catalysis Communications**, v.92, p.31-34, 2017.
- SARI, M.; et al. The effect of glutaraldehyde on the properties of Chi-Pec-PVA membrane. **AIP Conference Proceedings**, v. 2267, p. 020049, 2020.
- HUA, X.; et al. Rheological Properties of Deesterified Pectin with Different Methoxylation Degree. **Food Bioscience**, v.23, p.91-99, 2018.
- REN, H.; et al. Surface Functionality Analysis by Boehm Titration of Graphene Nanoplatelets Functionalized via a Solvent-free Cycloaddition Reaction. **Nanoscale Advances**, v.1, p.1432-1441, 2019.