SÍNTESE DE HIDROGÉIS BASEADOS EM POLISSACARÍDEO E PARTÍCULAS DE SEMICONDUTORES INORGÂNICOS PARA REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS

Daniele Petriu (BIC/FA), Michele Karoline Lima Tenório (PQ), Sandra Stets (PQ), Sérgio Toshio Fujiwara (Orientador), e-mail: sergiofujiwara@yahoo.com.br

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química.

Ciências Exatas e da Terra - Química - Química Inorgânica - Química Bio-inorgânica.

Palavras-chave: Hidrogel de polissacarídeo, Adsorção de corante, Óxido metálico, Fotodegradação.

Resumo

Recentemente, tem havido um crescente interesse no desenvolvimento de novos hidrogéis e suas aplicações em várias áreas, incluindo o tratamento e controle de poluição. O objetivo deste trabalho foi sintetizar hidrogéis híbridos baseados em carragena e pentóxido de nióbio e investigar sua potencial aplicação na remoção e na degradação de corantes através da fotocatálise heterogênea. Os resultados obtidos nos ensaios de remoção de corante foram promissores, e os estudos de fotodegradação mostraram que estes hidrogéis podem ser potencialmente aplicados no tratamento de efluentes de indústrias têxteis.

Introdução

As indústrias têxteis são as principais poluidoras dos ambientes aquáticos, devido à grande dificuldade encontrada no tratamento, e também, na remoção dos corantes dos efluentes. Por serem coloridos, a presença desses corantes em ambientes aquáticos acaba interferindo no processo fotossintético natural. Várias estratégias de tratamento de efluentes vêm sendo desenvolvidas e estudadas, dentre elas, destacam-se os processos oxidativos avançados (POA). Estes fundamentam-se na geração de radicais hidroxila ($^{\bullet}OH$) de alto poder oxidante (E° = 2,8V), que podem reagir com uma grande variedade de compostos orgânicos, promovendo a sua mineralização para compostos como CO_2 e água. [1]

Uma das maneiras de gerar esses radicais hidroxila é através da fotocatálise heterogênea, a qual envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. Este processo resulta em sítios oxidantes e redutores, a partir da excitação dos elétrons da banda de valência, que são capazes de catalisar reações químicas, podendo ser utilizado no tratamento de poluentes. Um semicondutor promissor para atuar como fotocatalisador e pouco explorado para essa atividade, é o Nb_2O_5, um óxido de baixo custo, encontrado em abundância no Brasil. [1]

Outro método de tratamento que vem sendo estudado, é através da remoção do poluente por aplicação de métodos de absorção/adsorção. Por exemplo, hidrogéis têm se mostrado eficazes na remoção de poluentes de diferentes tipos, como por exemplo metais pesados, fármacos e corantes têxteis [1, 2, 3]. Os hidrogéis são redes poliméricas tridimensionais capazes de absorver e reter grande quantidade de água e fluidos hidrofílicos.

Dentre os materiais comumente usados para o preparo de hidrogéis, podemos destacar os polissacarídeos, que são polímeros de ocorrência natural. A

carragena, por exemplo, é pouco explorada para o preparo de hidrogéis. Trata-se de um hidrocolóide extraído de algas vermelhas, constituídos de unidades de galactose e anidrogalactose, sendo caracterizado como um polímero sulfatado. A presença de grupos carregados (sulfatos) em sua estrutura o torna potencialmente aplicável na síntese de hidrogéis superabsorventes. Porém, os hidrogéis de polímeros naturais costumam apresentar baixa resistência mecânica, sendo, portanto, necessária a sua associação à materiais inorgânicos (partículas de óxidos, por exemplo) para obter hidrogéis híbridos. A adição dessas partículas à formulação de hidrogéis, permite a obtenção de um material mais resistente, além de possibilitar sua aplicação como suporte para fotocatálisadores heterogêneos. [2, 3]

Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi sintetizar hidrogéis baseados em carragena modificada com metacrilato de glicidila, contendo partículas de pentóxido de nióbio, para aplicação na remoção, e possível fotodegradação de corantes.

Material e Métodos

Reação de modificação química do polissacarídeo

Dez gramas de carragena foram solubilizados em 240 mL de água destilada, sob agitação magnética e aquecimento à 75 °C, em banho de glicerina. Após a etapa de solubilização, o pH da solução foi ajustado a ~3,5 utilizando ácido acético concentrado. Então, 10 mL do metacrilato de glicidila (GMA) foram adicionados à solução do polissacarídeo, deixando reagir por 24 horas. O produto obtido foi precipitado em etanol 96% (v/v), congelado em ultra freezer e liofilizado.

Síntese de hidrogéis

Para a obtenção dos hidrogéis, solubilizou-se 0,5 g de carragena modificada em 10 mL de água ultra pura à 70 °C, e agitação magnética constante. Em todas as preparações utilizou-se 1,0 mL de *N',N'*-dimetilacrilamida, 1,0 g de acrilato de sódio (NaAc) e quantidades variadas de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5). Então, adicionou-se 23 mg de persulfato de potássio para iniciação da reação de polimerização radicalar. Quando as soluções ficaram viscosas, a agitação magnética foi interrompida e o aquecimento foi mantido para a formação dos hidrogéis. Os hidrogéis obtidos foram cortados em fatias e secos em estufa a 40°C e guardados em dessecador para testes posteriores. Devido às diferentes composições dos hidrogéis, a sigla 1AyNb foi utilizada para identificá-los, em que "1A" indica o uso de 1,0 g de acrilato de sódio e, "yNb" está associado à quantidade de Nb_2O_5. Quando y = 0, como em 1A0Nb, o hidrogel foi preparado sem o semicondutor. Quando y = 1 (1A1Nb), por sua vez, tem-se um hidrogel sintetizado com 0,1 g do óxido.

Teste de absorção de água e remoção do corante azul de metileno (AM)

Para estudar a capacidade de absorção de água, colocou-se o hidrogel seco com massa conhecida dentro de um suporte de poliestireno com fundo peneirado, e este conjunto foi submerso em 300 mL de água ultra pura com pH = 8,00 ajustado utilizando NaOH na concentração de 0,1 $mol.L^{-1}$, e temperatura de 20 °C. O grau de intumescimento (SW) foi investigado através da diferença entre as massas dos hidrogéis antes e após tempos específicos de submersão em água, onde o hidrogel com o recipiente plástico eram retirados da água, o excesso de água era removido com papel toalha e o conjunto era pesado. Esse procedimento foi repetido até que a massa obtida fosse constante, indicando que o equilíbrio de intumescimento havia sido alcançado.

Para o ensaio de remoção do corante, foi preparada uma solução de corante azul de metileno a 10 $mg.L^{-1}$, em pH = 8,00 e temperatura de, aproximadamente, 20 °C. Os hidrogéis foram colocados em 250 mL desta solução e a absorbância foi monitorada em um espectrofotômetro UV-Vis SHIMADZU (modelo MultiSpec-1501) na região de 450 à 800 nm. Alíquotas foram retiradas da solução e analisadas após 2 h, 4 h, 6 h, 8 h e 22 h de experimento.

Degradação fotocatalítica da solução de corante azul de metileno

O estudo de fotodegradação foi realizado utilizando-se 250 mL de solução de corante azul de metileno a 10 $mg.L^{-1}$, em pH = 8,0, em um reator fotoquímico com capacidade de 250 mL com sistema de resfriamento contínuo. A irradiação foi obtida através de uma lâmpada de vapor de mercúrio (125 W) posicionada verticalmente ao reator fotoquímico com o uso de bulbo de quartzo. Alíquotas da solução foram analisadas no espectrofotômetro UV-Vis monitorando-se a absorbância da solução na região de 450 a 800 nm nos tempos de 1 h, 2 h, 3 h e 4 h de degradação.

Resultados e Discussão

Grau de intumescimento de água e eficiência de remoção de corante

O grau de intumescimento em água é dado pela equação $SW= (m_t – m_d)/ m_d$, em que m_t é a massa da amostra no tempo t e m_d é a massa da amostra seca. O SW indica a quantidade de água absorvida pela quantidade de hidrogel seco (g/g). A porcentagem de eficiência da descoloração da solução do corante, foi calculado através da equação $E_{(\%)} = (1-(a_1/a_0))x100$, onde a_1 é a área da absorbância do cromóforo na faixa de comprimento de onda entre 450 a 800 nm, em cada uma das 05 coletas, e a_0 é a absorbância da área do cromóforo inicial. Os resultados do intumescimento dos hidrogéis (SW) e da eficiência da remoção do corante ($E_{(\%)}$) estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados experimentais de SW e $E_{(\%)}$ dos hidrogéis 1A0Nb e 1A1Nb.

Hidrogel	SW (g/g)	$E_{(\%)}$ remoção do corante em tempos específicos				
		2 horas	4 horas	6 horas	8 horas	22 horas
1A0Nb	206	22,15111	26,842	36,1493	41,7877	60,8910
1A1Nb	148	30,92181	33,50125	39,61152	43,18625	54,8272

Os resultados obtidos de grau de intumescimento em água, e de eficiência de remoção de corante mostraram que o hidrogel 1A0Nb foi o que obteve melhor resposta. Logo, a presença do fotocatalisador pentóxido de nióbio no hidrogel 1A1Nb fez com que sua capacidade de intumescimento e sua eficiência na remoção do corante fossem reduzidos. Contudo, como o objetivo do presente trabalho é a obtenção de hidrogéis capazes de remover e mineralizar poluentes têxteis, ambos foram submetidos aos ensaios de degradação fotocatalítica. O corante utilizado como modelo foi o azul de metileno.

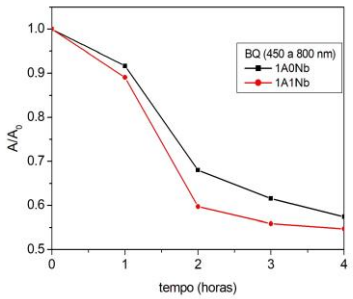
Degradação fotocatalítica do corante azul de metileno

O estudo da degradação fotocatalítica do azul de metileno utilizando o hidrogel sem o semicondutor foi realizado para fins de comparação com o hidrogel contendo o mesmo. Portanto, a resposta obtida (absorbância da solução) para o hidrogel sem o óxido metálico trata-se da absorção do corante na presença da luz. E, para o hidrogel contendo o semicondutor, essa absorbância é a soma dos processos de remoção e fotodegradação do AM. Por isso, esperava-se que o hidrogel 1A1Nb obtivesse os melhores resultados.

ISSN 1676-0093

A fotodegradação foi estudada monitorando-se a área do espectro de absorbância correspondente ao grupo cromóforo do corante (de 450 a 800 nm). O resultado medido foi plotado em gráficos de absorbância da solução no momento da coleta/absorbância da solução no início do experimento de fotocatálise (A/A_0) *versus* o tempo (associado ao tempo em que o hidrogel estava submerso). A eficiência de descoloração do corante AM no processo de fotodegradação foi de 45,3% para o hidrogel 1A1Nb e de 42,5% para o 1A0Nb, no tempo de 4 horas, e conforme o esperado, o hidrogel contendo o pentóxido de nióbio apresentou melhor resultado de fotodegradação do corante estudado.

Figura 1 – Gráficos de A/A_0 para as soluções de AM, após a absorção e fotocatálise realizadas com os hidrogéis 1A0Nb e 1A1Nb. Dados de A/A_0 dos espetros obtidos por UV-Vis, da região de 450 a 800 nm.



Conclusões

Conclui-se que a carragena foi modificada pelo glicidil metacrilato, e que a partir do mesmo, foi possível a obtenção dos hidrogéis contendo partículas inorgânicas. A partir disso, testes de absorção de água, remoção de corante e fotodegradação puderam ser realizados obtendo-se uma eficiência de 45,3% para o hidrogel 1A1Nb e de 42,5% para 1A0Nb no processo de fotodegradação do corante AM. Portanto, esses hidrogéis podem ser potencialmente aplicados na remoção e no tratamento via fotodegradação de corantes.

Agradecimentos

À Fundação Araucária pelo fomento à pesquisa. À Universidade Estadual de Ponta Grossa pela oportunidade de executar este trabalho. Ao Complexo Laboratório Multiusuários (C-Labmu) pelas análises concedidas para este trabalho. Aos Professores Dr. Sérgio Toshio Fujiwara, Dra. Michele Karoline Lima Tenório e Dra. Sandra Stets pelas orientações no desenvolvimento deste trabalho.

Referências

[1] - LOPES, O. F; MENDONÇA, V. R; SILVA, F. B. F; PARIS, E. C; RIBEIRO, C. Óxidos de Nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb_2O_5 e sua aplicação em fotocatálise heterogênea. **Química Nova**, São Carlos, v. 38, n.1, p. 106 – 117, ago./out. 2015.

[2] - LIMA-TENÓRIO, M. K.; *et al*. Water transport properties through starch-based hydrogel nanocomposites responding to both pH and a remote magnetic field. **Chemical Engineering Journal**, v. 259, p 620–629, 2015.

[3] – AOUADA, F. A.; MUNIZ, E. C.; VAZ, C. M. P.; MATTOSO, L. H. C. Correlação entre parâmetros da cinética de intumescimento com características estruturais e hidrofílicas de hidrogéis de poliacrilamida e metilcelulose. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1482-1490, 2009.