

POLÍMERO DE CICLODEXTRINA PARA SÍNTESE *IN SITU* DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E APLICAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS NA FOTOCATÁLISE DO AZUL DE METILENO

Mariane Silva da Cruz^{1*}, Tiago Alberto Santos Nunes¹, Viviane Costa de Souza², Lucas Soares Fernandes³
Zaine Teixeira Camargo

1. Estudante de Química da Universidade Federal de Sergipe
2. Doutoranda em Química da Universidade Federal da Bahia
3. Engenheiro Químico pela Universidade Federal de Sergipe
4. Professora da Universidade Federal de Sergipe - Departamento de Química

Resumo

Polímeros de ciclodextrinas (CDs) apresentam propriedades únicas de adsorção e de formação de complexos de inclusão. As CDs apresentam facilidade para funcionalização devido a presença dos seus 21 grupos hidroxílicos. O objetivo desta pesquisa foi avaliar a atividade fotocatalítica de um nanocompósito de polímero de β -CD e nanopartículas de prata (AgNP) na fotocatalise de azul de metileno. O polímero foi obtido por esterificação da β -CD com ácido glutâmico, sendo empregado como agente redutor e estabilizador na

obtenção de AgNPs em uma única etapa. Nos testes de fotocatalise do nanocompósito utilizou-se uma solução aquosa de AM como agente de degradação. Os ensaios espectrofotométricos na região UV/VIS indicaram uma fotodegradação do AM, pois houve um decaimento da banda de absorção na região de 665 nm. Polímeros de β -CD se mostraram promissores para atuar como redutores e estabilizadores na síntese de AgNPs e como fotocatalisador do AM.

Palavras-chave: AgNPs; fotocatalise; azul de metileno

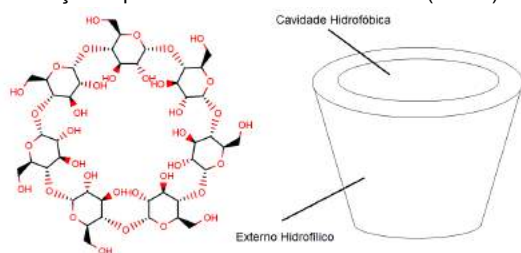
Apoio financeiro: UFS (PIBIC/COPES)

Trabalho selecionado para a JNIC: Coordenação de Pesquisa da Universidade Federal de Sergipe

Introdução

As ciclodextrinas (CD) são oligossacarídeos cíclicos derivados do amido. São estruturadas em formato tronco-cônico possuindo cavidade interna de caráter apolar e a sua superfície externa é hidrofílica (Figura 1). As ciclodextrinas naturais são classificadas a partir da quantidade de unidades de glicose. A α -CD tem 6, a β -CD 7 e a γ -CD tem 8 unidades de glicose, respectivamente (CHALLA et al., 2005). O estudo e a síntese de polímeros de ciclodextrinas têm crescido já que estas apresentam baixa toxicidade e capacidade de incorporação de poluentes de efluentes industriais em sua cavidade interna (MORIN-CRINI; CRINI, 2013).

Figura 1 - Estrutura da β -ciclodextrina (esquerda) e representação espacial no formato tronco-cônico (direita).



Fonte: Szejtli (2013, apud por Souza, 2017)

Tão promissora quanto a área de polímeros de ciclodextrinas são os estudos de síntese e estabilização de nanopartículas de prata (AgNPs), pois estas nanopartículas metálicas são empregadas como catalisadores em reações químicas de oxidação, redução e, especialmente,

na fotodegradação de poluentes orgânicos. A importância do uso destas nanopartículas metálicas se deve à sua não toxicidade e não causação de danos ao meio ambiente (NETTO-FERREIRA, 2015). Tem-se buscado métodos de síntese de nanopartículas de prata que sejam menos prejudiciais à natureza, utilizando como alternativa agentes redutores naturais como sacarídeos ou ciclodextrinas em solventes menos danosos. O uso de polímero atuando como estabilizador na síntese de nanopartículas tem se provado um método promissor para controle do crescimento das partículas, limitação da oxidação e estabilização da sua dispersão (LI et al., 2017).

O corante azul de metileno é um poluente orgânico heterocíclico aromático pouco tóxico e seu grupo cromóforo absorve intensamente na região de 665 nm no Ultravioleta-visível (UV/VIS), quando em solução aquosa. Para seguir as exigências das resoluções nº 357/2005 e nº 20/1986 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) tem-se utilizado técnicas no intuito de descontaminar os poluentes orgânicos, a exemplo da oxidação química, degradação microbiana, floculação, adsorção e degradação fotocatalítica. Sendo estes dois últimos considerados técnicas promissoras para remover poluentes orgânicos (MIRANDA, 2014).

Assim, considerando a relevância e urgência de desenvolver técnicas de descontaminação dos corpos hídricos causadas por corantes artificiais de atividades antrópicas, este trabalho se propôs a aplicar nanocompósitos

de polímeros de β -CD e nanopartículas de prata para recuperação ambiental, a partir da fotocatalíse

do azul de metileno.

Metodologia

A obtenção dos polímeros β -CD foi realizada de acordo com metodologia desenvolvida em nosso grupo de pesquisa (SOUZA, 2017). O método consistiu na esterificação da beta-CD utilizando octoato de estanho como catalisador. O polímero foi empregado como agente redutor e estabilizador na obtenção de AgNPs 2 mmol L⁻¹ em solução aquosa, a temperatura ambiente e em uma única etapa.

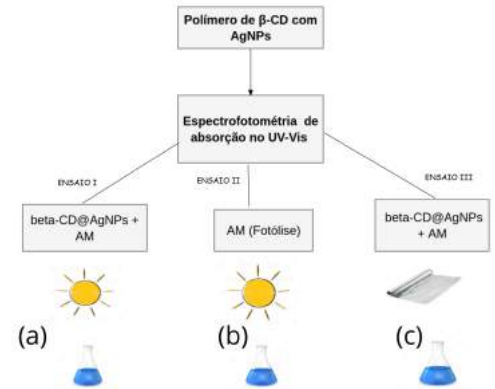
Para os testes fotocatalíticos da solução aquosa de azul de metileno foi feita uma adaptação da metodologia usada por Santos (2017).

Foi testada a atividade fotocatalítica utilizando uma solução aquosa de azul de metileno 6 mg L⁻¹ como agente de degradação. No ensaio I, o corante tinha a presença de nanocompósito de β -CD@nanopartículas de prata sob irradiação solar. No ensaio II o corante foi submetido a irradiação solar sem a presença do nanocompósito (fotólise) e no ensaio III a amostra tinha a presença do nanocompósito, mas estava protegido da luz (Esquema 1). Nos ensaios I e III utilizou-se 30 mg do nanocompósito e 10 mL da solução de AM 6 mg L⁻¹.

Inicialmente, a suspensão foi mantida sob agitação magnética, protegido da irradiação solar, durante 20 minutos, com o objetivo de atingir o equilíbrio de adsorção-dessorção entre a superfície do catalisador e o corante. Em seguida, o sistema foi exposto à irradiação solar a fim de iniciar-se o

processo de degradação fotocatalítica.

Esquema 1 - Representação dos ensaios de fotólise e fotocatalíse.



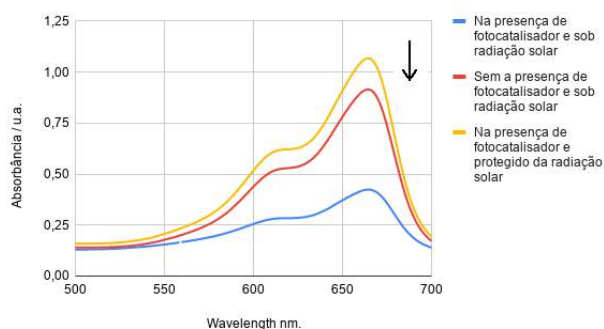
Fonte: Elaboração própria

Para se obter a concentração de AM ao longo do processo foram realizadas medidas do espectro de absorção UV/VIS em um espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 45 do Centro de Laboratórios de Química Multiusuários da Universidade Federal de Sergipe.

Resultados e Discussão

Nos ensaios de absorção molecular no espectrofotômetro UV/VIS na faixa de 500 a 700 nm para o azul de metileno observou-se uma banda de absorção compreendida em 665 nm (Figura 2). Esse pico indica a presença da ligação dimetilamino do grupo cromóforo do corante (PAULINO et al., 2015).

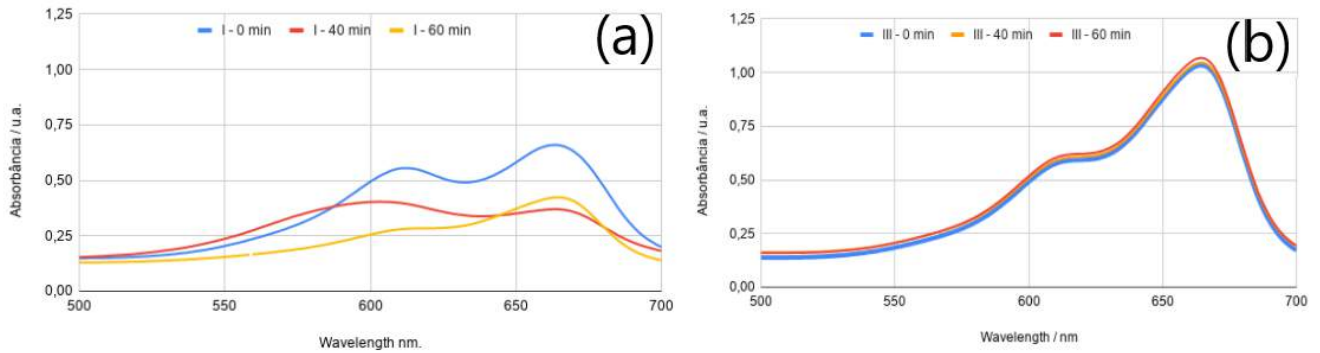
Figura 2 - Espectros de absorção molecular UV/VIS da fotocatalíse do azul de metileno



Fonte: Elaboração Própria

Na presença do nanocompósito de β -CD e AgNPs sob luz solar observou-se uma significativa redução da absorbância na região de 665 nm (Figuras 2 e 3a), que está associado a atuação do nanocompósito como fotocatalisador. Mas também a importância da luz solar no processo de fotodegradação, pois no ensaio com a presença do nanocompósito, protegido da luz solar, não houve uma redução significativa na região de 665 nm (Figura 3b).

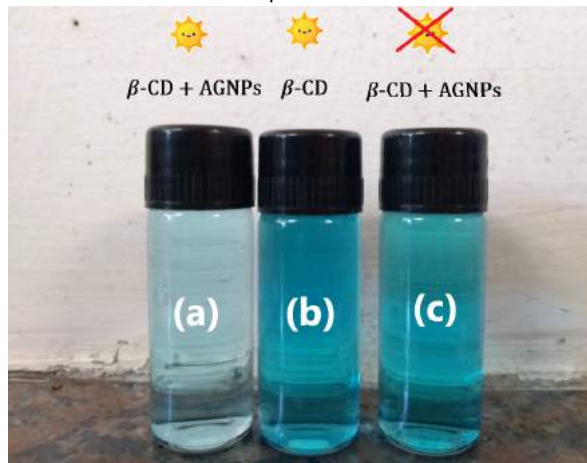
Figura 3 - Espectros de absorção molecular UV/VIS da fotocatalise do azul de metileno (a) com fotocatalisador sob luz solar (b) com fotocatalisador e sem luz solar



Fonte: Elaboração Própria

O decaimento da banda de absorção na região de 665 nm é devido a N-desmetilação do corante azul de metileno, indicando a clivagem do grupo cromóforo responsável pela cor azulada do corante (PAULINO et al., 2015). Os ensaios espectrofotométricos da atividade fotocatalítica na presença de nanocompósito de β -CD@nanopartículas de prata da solução aquosa de azul de metileno indicaram uma fotodegradação do corante, pois houve um decaimento da banda de absorção na região de 665 nm. Este fato está associado à redução da concentração do grupo cromóforo do corante, reduzindo a coloração do corante (Figura 4).

Figura 4 - Amostras do corante após os ensaios de fotocatalise e fotólise



Fonte: Elaboração própria

Na Figura 4 em (a) temos o corante na presença do nanocompósito de β -ciclodextrina e nanopartículas de prata após exposição à irradiação solar (Ensaio I), em (b) o corante sem nanocompósito e exposto à irradiação solar (fotólise - Ensaio II); e em (c) o corante na presença do nanocompósito de β -ciclodextrina e nanopartículas de prata protegido da irradiação solar (Ensaio III).

A escolha de processos fotocatalíticos com a utilização de irradiação solar corresponde a uma diminuição dos custos totais de operação de reatores fotocatalíticos, como apontado por Andrade (2011), além de ser um processo químico mais recomendável pelo 6º princípio da química verde (LENARDÃO, 2003), dando-se preferência a ensaios sob temperatura e pressão ambiente e fontes energéticas menos custosas, a exemplo da luz solar. Li et al. (2017) apontam o uso da β -CD como agente redutor e estabilizador em condições moderadas de nanopartículas metálicas, especialmente como estabilizador.

Conclusões

Nanocompósitos de polímeros de β -ciclodextrinas reticuladas com ácido glutâmico nanopartículas de prata se mostraram promissores para serem empregados como fotocatalisador do azul de metileno por método ambientalmente amigável.

A redução da concentração e remoção de

cor do azul de metileno verificados nos ensaios de fotólise e fotocatalise da presente pesquisa é um processo químico importante porque possibilita encontrar rotas eficientes na remoção de cor e concentração de corantes que são descartados em corpos hídricos, especialmente os que são despejados pela indústria têxtil.

Referências bibliográficas

ANDRADE, George Ricardo Santana. **Nanocompósitos baseados em quantum dots de CdS e CdS:Cu suportados em mercaptopropilsilica : síntese**. 2011. 148 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2011.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 357, de 15 de junho de 2005.

CHALLA, Rajeswari et al. Cyclodextrins in drug delivery: an updated review. *Aaps Pharmscitech*, [S.L.], v. 6, n. 2, p. 329-357, jun. 2005. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1208/pt060243>.

LENARDAO, Eder João et al. "Green chemistry": os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 26, n. 1, p. 123-129, Jan. 2003. Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422003000100020&lng=en&nrm=iso>. access on 27 Apr. 2021. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000100020>.

LI, Peng et al. Green synthesis of β -CD-functionalized monodispersed silver nanoparticles with enhanced catalytic activity. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.L.], v. 520, p. 26-31, maio 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.01.034>.

MIRANDA L. D. L. Hidrotalcita-óxido de ferro e hidrotalcita-TiO₂-óxido de ferro magnético intercalados com surfactantes aniônicos: estudos de adsorção e fotodegradação do corante catiônico azul de metileno. Tese de Doutorado. Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2014, p. 99.

MORIN-CRINI, Nadia; CRINI, Grégorio. Environmental applications of water-insoluble γ -cyclodextrin-epichlorohydrin polymers. **Progress In Polymer Science**, [S.L.], v. 38, n. 2, p. 344-368, fev. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.06.005>.

NETTO-FERREIRA, José Carlos. Catalytic Reactions Employing the Plasmon Effect of Supported Metal Nanoparticles. **Revista Virtual de Química**, [S.L.], v. 7, n. 1, p. 165-217, 2015. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20150010>.

PAULINO, Thiago Romário Soares et al. Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via reação Fenton (Fe²⁺/H₂O₂). **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [S.L.], v. 20, n. 3, p. 347-352, set. 2015. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522015020000111627>

SANTOS, Y. H. Síntese e caracterização de nanocristais de ZnO suportados e não suportados em diatomita e aplicação fotocatalítica. 2017. 97 f. Dissertação (Pós-Graduação em Química) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2017.

SOUZA, Viviane Costa de. **Polímeros de β -ciclodextrina : síntese, caracterização e utilização na obtenção/estabilização de nanopartículas de prata**. 2017. 79 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2017.

SZEJTLI, József. **Cyclodextrin Technology**. Hungria: Springer Science & Business Media, 2013. 450 p.