



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE  
JANEIRO  
INSTITUTO DE QUÍMICA

SÍNTESE DE COPOLÍMEROS IMOBILIZADOS COM  
FOTOSENSIBILIZADOR PARA APLICAÇÃO EM  
FOTODEGRADAÇÃO DE ÁGUA PRODUZIDA

MATHEUS VALENÇA DE AZEVEDO SÁ

RIO DE JANEIRO

2016

MATHEUS VALENÇA DE AZEVEDO SÁ

SÍNTESE DE COPOLÍMEROS IMOBILIZADOS COM  
FOTOSENSIBILIZADOR PARA APLICAÇÃO EM  
FOTODEGRADAÇÃO DE ÁGUA PRODUZIDA

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Instituto de Química da  
Universidade Federal do Rio de Janeiro,  
como parte dos requisitos necessários à  
obtenção do grau em Química com  
Atribuições Tecnológicas.

Orientador: Rodrigo José Corrêa

Co-orientador: Rodrigo da Silva Souza

Rio de Janeiro

2016

Trabalho de Conclusão de Curso de título: *“Síntese de copolímeros imobilizados com fotossensibilizador para aplicação em fotodegradação de água produzida”*, defendido por Matheus Valença de Azevedo Sá, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau em Química com Atribuições Tecnológicas na Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Aprovado por:

---

Prof. Rodrigo José Corrêa  
Orientador  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

---

Prof<sup>a</sup>. Flavia Martins da Silva  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

---

Prof. Joel Jones Junior  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço aos meus pais por todo amor e suporte que me deram, dedicando-se incondicionalmente sempre com muita paciência e conselhos. Sem dúvida alguma, sem eles nada disso teria acontecido, pois foram fundamentais na minha criação e educação.

Em segundo, a toda minha família, principalmente minha avó que sempre perguntava como estava à faculdade e fazia questão de me ligar antes das provas para desejar boa sorte.

A minha namorada Bruna Barreto que desde o pré-vestibular esteve ao meu lado, apoiando e incentivando, sendo uma amiga e companheira de todas as horas.

Aos amigos do laboratório de fotoquímica, pois sempre foram muito solícitos e me receberam de braços abertos, dentre eles: meu orientador o Prof. Rodrigo Corrêa que me apresentou ao mundo incrível da fotoquímica e sempre disponível em me ajudar a desenvolver o projeto; meu co-orientador Dr. Rodrigo Souza, foi mais que um co-orientador, se tornou um amigo fora do laboratório. Por diversas vezes, ficando até tarde me acompanhando e auxiliando na realização de experimentos e análises; o Prof. Josué Sebastián, parceiro de todos os laboratórios de pesquisa que passei, sendo o que me incentivou a ir para o laboratório de fotoquímica. Não foi de fato meu co-orientador nesse projeto, mas foi um orientador na minha carreira acadêmica, sempre arrumando um tempo para poder me ajudar e aconselhar, um verdadeiro amigo colombiano.

Ao grupo SOA, primeiro laboratório de pesquisa que trabalhei, com os orientadores Prof.<sup>a</sup> Flavia Martins, Prof. Joel Jones e Dr. July Hernandez, não só me deram a base na síntese orgânica, como foram importantes conselheiros no início da universidade.

“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos.”

(Isaac Newton)

## RESUMO

### PROJETO DE CURSO

TÍTULO: SÍNTESE DE COPOLÍMEROS IMOBILIZADOS COM FOTOSSENSIBILIZADOR PARA APLICAÇÃO EM FOTODEGRADAÇÃO DE ÁGUA PRODUZIDA.

ALUNO: MATHEUS VALENÇA DE AZEVEDO SÁ

ORIENTADOR: Prof. RODRIGO JOSÉ CORRÊA

CO-ORIENTADOR: Dr. RODRIGO DA SILVA SOUZA

O presente trabalho teve por objetivo preparar um suporte insolúvel capaz de gerar oxigênio singlete para aplicações em fotoquímica e, mais especificamente, na fotodegradação de água produzida. Para tal, foi sintetizado o copolímero de estireno e divinilbenzendo, no qual o fotossensibilizador, protoporfirina IX, foi imobilizado a partir de reações químicas.

A caracterização do material foi feita por meio de análises de espectroscopia na região do UV-Vis por reflectância difusa e na região do infravermelho, além da análise termogravimétrica. A técnica de UV-VIS mostrou que a protoporfirina IX apresenta-se agregada na superfície das esferas poliméricas.

O copolímero imobilizado com o protoporfirina IX apresentou eficiência na geração de oxigênio singlete como mostrado pelos métodos direto (detecção da fosforescência em 1270 nm) e indireto (oxidação da sonda química 1,4-dimetilnaftaleno), além da dosagem do respectivo endoperóxido. Ademais, a aplicação desse copolímero imobilizado demonstrou ser uma boa tecnologia para fotodegradação, uma vez que sua aplicação levou a diminuição da intensidade de emissão da água produzida.

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1.</b> Reação de decomposição de peróxido na presença de hipoclorito.....	15
<b>Esquema 2.</b> Reação de polimerização do copolímero de estireno e divinilbenzeno	25
<b>Esquema 3.</b> Reação de nitração do COP.....	26
<b>Esquema 4.</b> Reação de redução do grupo nitro do copolímero COP-NO <sub>2</sub> .....	27
<b>Esquema 5.</b> Reação de formação do cloreto de ácido da Prt IX.....	28
<b>Esquema 6.</b> Reação do cloreto de ácido com COP-NH <sub>2</sub> .....	28
<b>Esquema 7.</b> Reação do endoperóxido com KI e CH <sub>3</sub> COOH.....	44

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Curvas de potencial para os três estados eletrônicos da molécula de oxigênio.....	16
<b>Figura 2.</b> Configuração eletrônica dos orbitais moleculares do oxigênio no estado excitado ( $^1\Delta_g$ e $^1\Sigma_g^+$ ) e no estado fundamental ( $^3\Sigma_g^-$ ).....	16
<b>Figura 3.</b> Diagrama de Jablonski resumido e os mecanismos Tipo I e II decorrentes do PS excitado. ....	18
<b>Figura 4.</b> Estrutura de alguns principais PSs: a) Antraquinonas; b) Azul de metileno; c) ftalocianinas; d) Protoporfirina IX; e) Rosa bengala .....	19
<b>Figura 5.</b> Representação esquemática de uma polimerização em suspensão: (a) fase orgânica (monômeros, iniciador e diluente); (b) fase aquosa contendo estabilizantes; (c) Dispersão da fase orgânica, por agitação vigorosa, em fase aquosa sob forma gotas; (d) polimerização, normalmente a altas temperaturas, formando partículas poliméricas sólidas em forma de microesferas.....	20
<b>Figura 6.</b> Reação de polimerização em reator de três bocas .....	25
<b>Figura 7.</b> Reação de nitração do COP.....	26
<b>Figura 8.</b> Sistema de extração Soxhlet utilizado na purificação dos COP-Prt IX.....	28
<b>Figura 9.</b> Esquema de fotoexcitação do DMN na presença de COP-Prt IX.....	30
<b>Figura 10.</b> (a) COP formado após polimerização; (b) COP-NO <sub>2</sub> ; (c) COP-NH <sub>2</sub> ; (d) COP-Prt IX.....	32
<b>Figura 11.</b> Espectros na região do infravermelho dos copolímeros COP (preto) e COP-Prt IX (vermelho). ....	33
<b>Figura 12.</b> Espectros de absorção na região do UV-Vis dos copolímeros COP, COP-Prt IX e Prt IX no estado sólido .....	34
<b>Figura 13.</b> Espectro de absorção na região do UV-Vis dos copolímeros COP, COP-Prt IX e Prt IX adsorvida em COP .....	35



<b>Figura 14.</b> TGA dos copolímeros: (a) COP; (b) COP-NH <sub>2</sub> ; (c) COP-Prt IX.....	36-37
<b>Figura 15.</b> Comparação das curvas de TGA entre COP-NH <sub>2</sub> e COP-Prt IX.....	38
<b>Figura 16.</b> Espectro de absorção da Prt IX em CCl <sub>4</sub> .....	39
<b>Figura 17.</b> Comparação do espectro de emissão na formação de <sup>1</sup> O <sub>2</sub> entre COP e COP-Prt IX .....	39
<b>Figura 18.</b> Reação do DMN com oxigênio singlete formando o endoperóxido DMNE.....	40
<b>Figura 19.</b> Espectro de emissão do DMN irradiado na presença de COP-Prt IX ao longo do tempo. ( $\lambda_{exc}$ = 300 nm).....	41
<b>Figura 20.</b> Testes em branco: (a) DMN irradiado sem COP-Prt IX; (b) DMN irradiado com COP; (c) DMN somente agitação com COP-Prt IX. ( $\lambda_{exc}$ = 300 nm).....	41-42
<b>Figura 21.</b> Gráfico comparativo da diminuição da fluorescência do DMN irradiado com o COP-Prt IX e os testes em branco .....	43
<b>Figura 22.</b> Espectro de Absorção x tempo para acompanhar a formação de I <sub>3</sub> <sup>-</sup> em 470 nm .....	45
<b>Figura 23.</b> (a) DMN após ser irradiado por 2 horas; (b) DMN puro.....	46
<b>Figura 24.</b> Esquema com os possíveis compostos formados pela degradação de DMNE.....	47
<b>Figura 25.</b> Espectro de emissão da AP irradiada durante 60 min com COP-Prt IX e teste em branco.....	48

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Principais constituintes da água produzida no mundo .....	13
<b>Tabela 2.</b> Reagentes e solventes utilizados no trabalho .....	23
<b>Tabela 3.</b> Valores de da absorção em 470 nm ao logo do tempo de irradiação .....	44

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$^1\text{O}_2$	Oxigênio singlete
$^3\text{O}_2$	Oxigênio triplete
ACN	Acetonitrila
AP	Água Produzida
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etileno e Xileno
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COP	Copolímero de Estireno e Divinilbenzeno
COP-NH <sub>2</sub>	Copolímero Aminado
COP-NO <sub>2</sub>	Copolímero Nitrado
COP-Prt IX	Copolímero Imobilizado com Protoporfirina IX
COT	Carbono Orgânico Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DMN	1,4-dimetilnaftaleno
DMNE	Endoperóxido do 1,4-dimetilnaftaleno
DVB	Divinilbenzeno
F	Fluorescência
HAP	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos
ICS	Cruzamento Intersistema
IR	Infravermelho
MIR	Infravermelho Médio
NFD	Naftalenos, Fenantrenos e Dibenzotiofenos
P	Fosforescência
PBO	Peróxido de Benzoíla
Prt IX	Protoporfirina IX
PS(s)	Fotossensibilizador(es)
PVA	Álcool Polivinílico
STY	Estireno
TD	Decaimento Térmico
TFD	Terapia Fotodinâmica
TGA	Análise Termogravimétrica
UV-Vis	Ultra Violeta-Visível

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>1.1. Água Produzida .....</b>	<b>12</b>
1.1.1. Composição da água produzida .....	13
1.1.2. Gerenciamento e tratamento da água produzida .....	14
<b>1.2. Oxigênio Singlete .....</b>	<b>15</b>
1.2.1. Geração de oxigênio singlete .....	17
<b>1.3. Polimerização em suspensão .....</b>	<b>20</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>22</b>
<b>2.1. Específicos .....</b>	<b>22</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>23</b>
<b>3.1. Materiais.....</b>	<b>23</b>
<b>3.2. Métodos.....</b>	<b>24</b>
3.2.1. Síntese dos copolímeros de estireno e divinilbenzeno.....	24
3.2.1.1. Preparo da Fase Aquosa.....	24
3.2.1.2. Preparo da Fase Orgânica .....	24
3.2.1.3. Polimerização.....	25
3.2.2. Modificação Química do copolímero .....	26
3.2.2.1. Reação de nitração .....	26
3.2.2.2. Reação de redução do grupo nitro a amino .....	27
3.2.3. Imobilização do PS.....	27
3.2.4. Espectroscopia na região do Infravermelho (IR) .....	29

3.2.5. Espectroscopia de absorção por reflectância difusa .....	29
3.2.6. Análise termogravimétrica .....	29
3.2.7. Geração e detecção de oxigênio singlete ( $^1\text{O}_2$ ).....	29
3.2.7.1. Método direto.....	29
3.2.7.2. Método indireto.....	30
3.2.8. Método indireto de dosagem do endoperóxido .....	31
3.2.9. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de $^1\text{H}$ .....	31
3.2.10. Fotodegradação de AP.....	31
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>32</b>
<b>4.1. Espectroscopia na região do infravermelho (IR).....</b>	<b>32</b>
<b>4.2. Espectroscopia de absorção por reflectância difusa.....</b>	<b>33</b>
<b>4.3. Análise termogravimétrica (TGA).....</b>	<b>35</b>
<b>4.4. Geração e detecção de <math>^1\text{O}_2</math>.....</b>	<b>38</b>
4.4.1. Método direto .....	38
4.4.2. Método indireto.....	40
<b>4.5. Método indireto de dosagem de endoperóxido .....</b>	<b>44</b>
<b>4.6. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de <math>^1\text{H}</math> .....</b>	<b>45</b>
<b>4.7. Fotodegradação de AP .....</b>	<b>47</b>
<b>5. CONCLUSÃO .....</b>	<b>49</b>
<b>6. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>50</b>

## 1- Introdução

### 1.1- Água Produzida

Na indústria do petróleo são gerados resíduos durante os processos de exploração e produção de óleo e gás natural. O principal resíduo oriundo destes procedimentos é a água produzida (AP) ou água de produção (HOSSEINI *et al.*, 2012).

É possível obter a AP a partir de duas fontes: água de formação que é trazida dos reservatórios subterrâneos junto ao óleo e o gás natural durante o processo de exploração; e a água de injeção que é introduzida no reservatório com o intuito de aumentar a produção de óleo (DE ANDRADE, 2009).

Sendo o resíduo de maior volume na indústria do petróleo, estima-se que a produção global de AP gire em torno de 260 milhões de barris/dia se comparada aos 84 milhões de barris/dia na produção de petróleo, resultando em uma proporção de aproximadamente 3:1 (DA MOTTA *et al.*, 2013). A produção de AP é impulsionada pela maturação dos campos de petróleo antigos, em contrapartida reduzida devido aos melhores métodos de gestão e da incorporação de novos campos de petróleo (AHMADUN, 2009). Um campo novo produz pequena quantidade de AP, em torno de 5 a 15% do volume extraído do poço, podendo atingir um aumento significativo da produção, acima de 90% quando a via econômica do campo se encontra no estágio final (ALI *et al.*, 1998; THOMAS, 2001).

Diante desse cenário, o gerenciamento da AP vem causando preocupação por conta do descarte não controlado e irreversível no meio ambiente marinho (DE LIMA, 2008). As preocupações com o impacto ambiental proveniente desse descarte no mar estão relacionadas com a alta salinidade da AP e a presença de metais pesados (grandes contribuintes aos efeitos de toxicidade) juntamente com a dispersão de óleos e evaporação de compostos orgânicos, o que aumenta a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) afetando a biodiversidade marítima (AHMADUN, 2009). Vale notar que os efeitos mais nocivos são aqueles relacionados aos compostos que permanecem solúveis após o descarte (DE LIMA, 2008).

### 1.1.1- Composição da água produzida

A AP apresenta uma mistura complexa de compostos inorgânicos e orgânicos, cuja composição química varia de acordo com o campo petrolífero (DE LIMA, 2008). Além disso, sua composição básica é formada por variados microorganismos, sólidos suspensos da produção, gases dissolvidos (normalmente: metano, etano, propano, butano, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio), produtos químicos residuais das operações de produção/separação, óleo (podendo estar livre/disperso ou solúvel), minerais dissolvidos da formação (metais pesados e radioativos) e petróleo (não removido no processo de separação água/óleo).

O óleo é constituído por diferentes hidrocarbonetos, tais como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX), naftalenos, fenantrenos e dibenzotiofenos (NFD), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP), parafinas e fenóis. O óleo é praticamente insolúvel em água e, com isso, grande parte deste se encontra disperso na água produzida. No entanto, parte dos componentes do óleo se dissolve em água, sendo BTEX e fenóis os mais solúveis. Entretanto, os HAP e alguns dos alquilfenóis mais pesados são praticamente insolúveis em água e, portanto, estão presentes no óleo livre/disperso sob a forma de gotas de grande diâmetro, sob forma de emulsões dos tipos óleo em água e água em óleo (DA MOTTA *et al.*, 2013). A tabela 1 apresenta faixas de concentração dos principais constituintes AP.

**Tabela 1.** Principais constituintes da água produzida no mundo

<b>Constituintes</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>	<b>Constituintes</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>
COT	0–1500	Alumínio	310–410
Sólido	1,2–1000	Boro	5–95
BTEX	0,39 – 35	Magnésio	8 – 6000
Cloreto	80 – 2000	Cromo	0,02 - 1,1
Sulfato	2 – 1650	Cobre	0,002 - 1,5
Fenóis	0,009 – 23	Lítio	3 – 50
Sulfito	0 – 10	Manganês	0,004 – 175
Cálcio	13 – 25800	Chumbo	0,002 - 8,8
Sódio	132 – 97000	Estrôncio	0,02 – 1000
Potássio	24 – 4300	Zinco	0,01 – 65

COT – Carbono Orgânico Total; BTEX – Benzeno, Tolueno, Etileno e Xileno (AHMADUN, 2009)

### 1.1.2- Gerenciamento e tratamento da água produzida

O gerenciamento da AP é realizado, em princípio, com o emprego de inovações tecnológicas que visam minimizar, não só, a produção da AP, como a redução de custos de seu processamento e as possíveis agressões ao meio ambiente (e multas relativas). Um dos possíveis destinos da AP podem ser sua reutilização e reciclagem. Quando nenhuma das possibilidades anteriores é viável e eficaz, o destino é o descarte no mar (VEIL *et al.*, 2007).

No caso de plataformas marítimas no Brasil, o descarte contínuo de AP em plataformas de gás natural e petróleo devem atender à Resolução CONAMA n° 393/07, a qual estabelece que o descarte tenha que obedecer à concentração média diária de óleos e graxas de até 42mg/L (MEDEIROS, 2015).

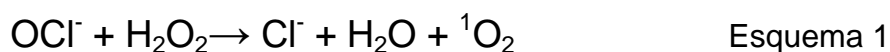
De forma a evitar o descarte contínuo de AP em rios e lagos, diversas meios de reuso vem sendo empregados, entre eles: reutilização da AP nas atividades de exploração e produção, como processos de perfuração (PEACOCK, 2002); água para reposição de torres de resfriamento (DI FILLIPPO, 2004); geração de vapor (JACINTO *et al.*, 2008) e irrigação (MELO *et al.*, 2010).

Para o descarte inofensivo ao meio ambiente e reuso, diversos tratamentos físicos, biológicos e químicos vêm sendo utilizados. Entre os principais tratamentos físicos se encontram: adsorção por carvão ativado, copolímeros, zeólitas e resinas; filtros de areia; ciclones; eletrodeposição; flotação por ar dissolvido; evaporação. No tocante aos tratamentos biológicos, há os seguintes métodos: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e membranas de osmose reversa. Entre os tratamentos químicos de destaque estão: coagulação e floculação; Tratamentos eletroquímicos e fotocatalíticos; processos fenton; oxidação química. (AHMADUN, 2009). Dos processos de oxidação química, a fotodegradação, de compostos orgânicos presentes na AP, por reação com oxigênio singlete, gerado por fotossensibilizadores, tem se demonstrado uma interessante alternativa para o tratamento de AP (OLIVEIRA, 2014).



## 1.2- Oxigênio Singlete

Descoberto em 1924, o oxigênio singlete ( $^1\text{O}_2$ ) somente tornou-se foco de estudo em 1963, quando Khan e Kasha explicaram que a reação de quimiluminescência da decomposição de peróxido na presença de hipoclorito (Esquema 1) seria ocasionada pela ação do oxigênio singlete liberado. Desde então, essa forma energeticamente rica do oxigênio vem atraindo atenção de químicos e bioquímicos, já que este transiente tem apresentado eficiência em uma variedade de aplicações, tais como: áreas de foto-oxidação; danos no DNA; terapia fotodinâmica (TFD) e materiais (polímeros).



A forma mais reativa do oxigênio, o oxigênio singlete possui dois estados eletronicamente excitados ( $^1\Delta_g$  e  $^1\Sigma_g^+$ ) imediatamente acima do oxigênio molecular no estado fundamental ( $^3\Sigma_g^-$ ) (Figura 1). O estado fundamental apresenta dois elétrons desemparelhados ocupando dois orbitais degenerados  $\pi$  de mesma energia de estado triplete ( $^3\Sigma_g^-$ ). No caso do oxigênio singlete, a configuração eletrônica é idêntica ao estado fundamental, apenas diferenciando nos dois últimos elétrons, onde um possui spins opostos no mesmo orbital  $\pi$  ( $^1\Delta_g$ ) com  $95 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $22,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) e um com spin opostos em orbitais  $\pi$  diferentes ( $^1\Sigma_g^+$ ) com  $158 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $31,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). O estado  $^1\Delta_g$  possui tempo de vida de  $10^{-6}$ - $10^{-3}$  s em meio aquoso e sua transição para o estado  $^1\Sigma_g^+$  é proibida por spin. Já o estado  $^1\Sigma_g^+$  possui um tempo de vida relativamente curto de  $10^{-9}$ - $10^{-11}$  s sendo rapidamente desativado para o estado  $^1\Delta_g$ , sendo a transição permitida por spin (Figura 2) (DE ROSA e CRUTCHLEY, 2002; RONSEIN *et al.*, 2006).

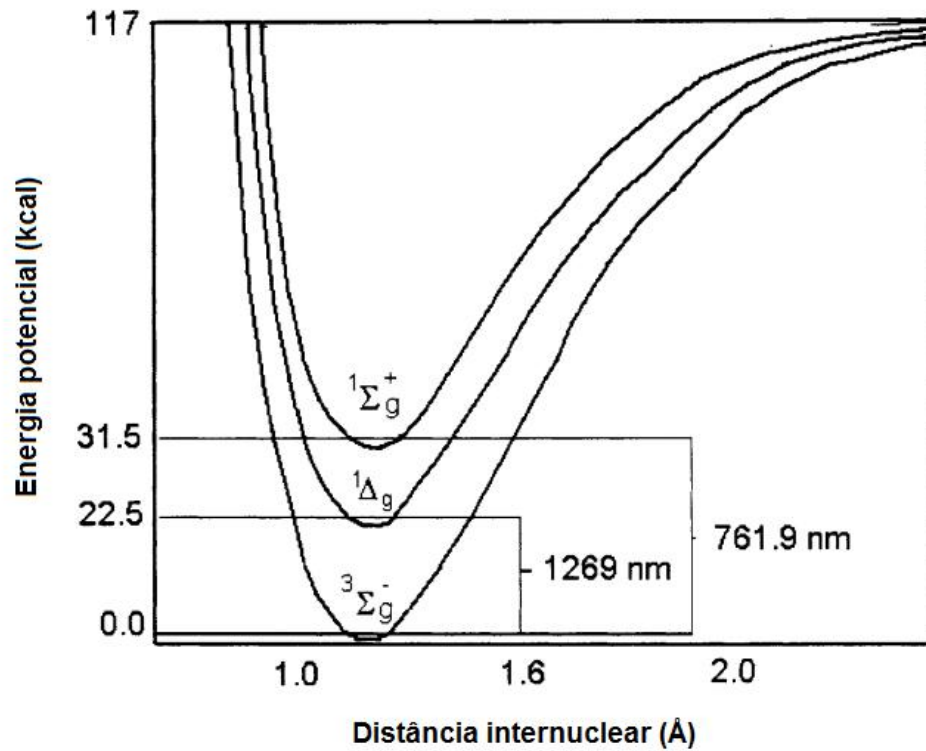


Figura 1. Curvas de potencial para os três estados eletrônicos da molécula de oxigênio. (DE ROSA e CRUTCHLEY, 2002)

Estado	Orbitais $\pi$	Energia (kcal/mol)	Tempo de vida (s)
$^1\Sigma_g^+$	$\uparrow \quad \downarrow$	31,5	$10^{-6} - 10^{-3}$
$^1\Delta_g$	$\uparrow\downarrow$	22,5	$10^{-11} - 10^{-9}$
$^3\Sigma_g^-$	$\uparrow \quad \uparrow$		

Figura 2. Configuração eletrônica dos orbitais moleculares do oxigênio no estado excitado ( $^1\Delta_g$  e  $^1\Sigma_g^+$ ) e no estado fundamental ( $^3\Sigma_g^-$ ) (Ronseinet *al.*, 2006).

### 1.2.1- Geração de oxigênio singlete

Na literatura existem diversos métodos de geração de oxigênio singlete, entre eles pode-se citar: (1) método físico pela descarga elétrica de alta frequência em oxigênio atmosférico utilizando micro-ondas; (2) método químico através da decomposição de hipocloritos com peróxidos e; (3) método fotoquímico onde o oxigênio singlete é gerado pela reação de fotossensibilizadores excitados com oxigênio molecular (DA ROCHA, 1989)

O presente trabalho focou na geração de  $^1\text{O}_2$  através de fotossensibilizadores excitados diretamente pela luz visível.

Um fotossensibilizador (PS), também denominado de corante, é um composto químico que em seu estado fundamental ( $^1\text{PS}$ ) atua como uma espécie capaz de absorver radiação eletromagnética, formando um estado excitado eletronicamente de maior energia. Neste caso, um estado singlete ( $^1\text{PS}^*$ ). Esse estado pode sofrer um cruzamento intersistema (ICS), no qual ocorre a inversão de spin, transformando-se no estado triplete excitado ( $^3\text{PS}^*$ ) ou retornar para o estado fundamental emitindo energia na forma de fluorescência. O estado  $^3\text{PS}^*$ , de maior nível energético, transfere energia para o oxigênio molecular, naturalmente no estado triplete ( $^3\text{O}_2$ ), gerando oxigênio singlete ( $^1\text{O}_2$ ). Este processo provém do mecanismo do tipo II (DE OLIVEIRA, K.T. *et al*, 2014).

O oxigênio singlete depois de gerado pode perder sua energia através de processos radioativos ou não-radioativos na forma de calor ou então pode reagir com um substrato sendo empregado em diversas aplicações, como por exemplo: síntese química; tratamento de água de produção; esterilização sanguínea; terapia fotodinâmica (TFD); inseticidas e herbicidas (DE ROSA, M.C.; CRUTCHLEY, R.J., 2002).

No mecanismo do tipo I, ocorre à transferência de elétrons ou abstração do átomo de hidrogênio entre o PS, no estado triplete excitado ( $^3\text{PS}^*$ ), e o meio reacional, possibilitando assim a formação de espécies radicais ou peróxidos que podem reagir com o oxigênio molecular formando produtos oxidados.

O diagrama de Jablonski ilustra, de forma resumida, os mecanismos do tipo I e II na Figura 3. As letras no diagrama representam: F – Fluorescência; ISC – Cruzamento intersistema; P – Fosforescência; PS – Fotossensibilizador; RH – Substrato orgânico; TD – Decaimento térmico. (OLIVEIRA, 2014).

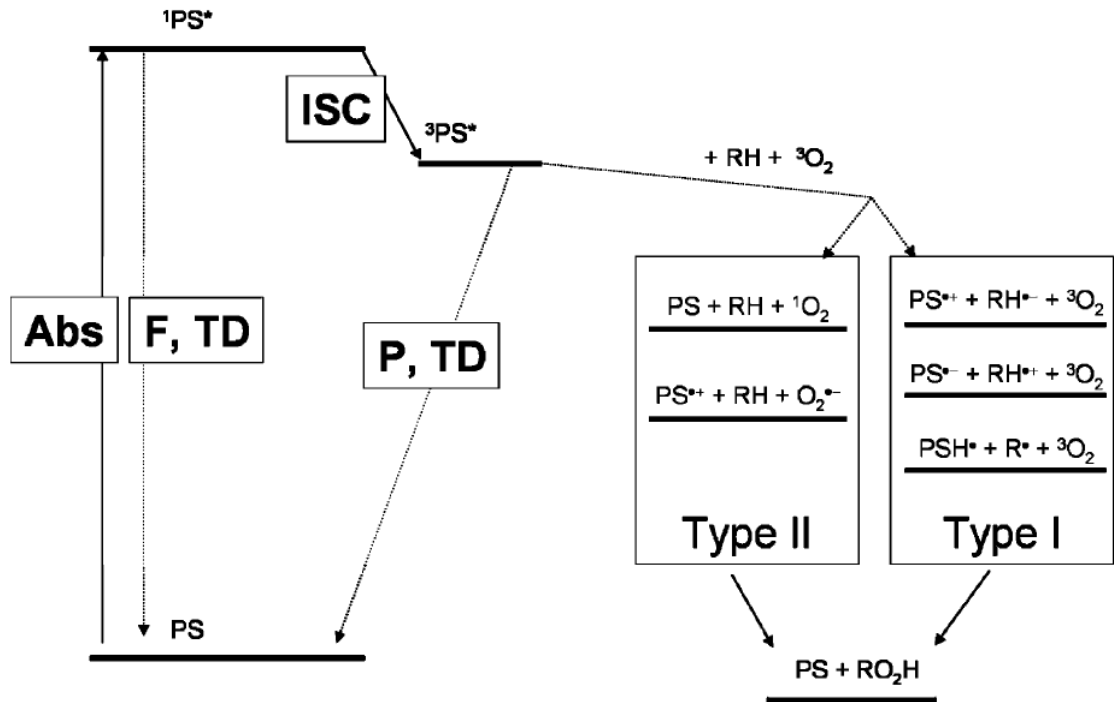
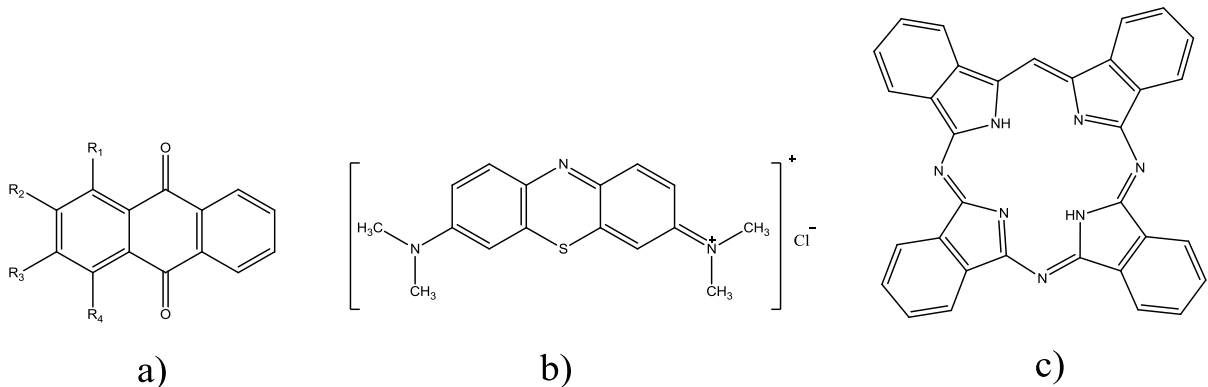


Figura 3. Diagrama de Jablonski resumido e os mecanismos Tipo I e II decorrentes do PS excitado (FLORS e NONELL, 2006).

Uma grande variedade de compostos, neutros, catiônicos e aniônicos, são utilizados como PSs; entre eles incluem as antraquinonas, azul de metileno, ftalocianinas, porfirinas (protoporfirina IX), rosa bengala, entre outros. (Spagnulet *al.*, 2015) (Figura 4).



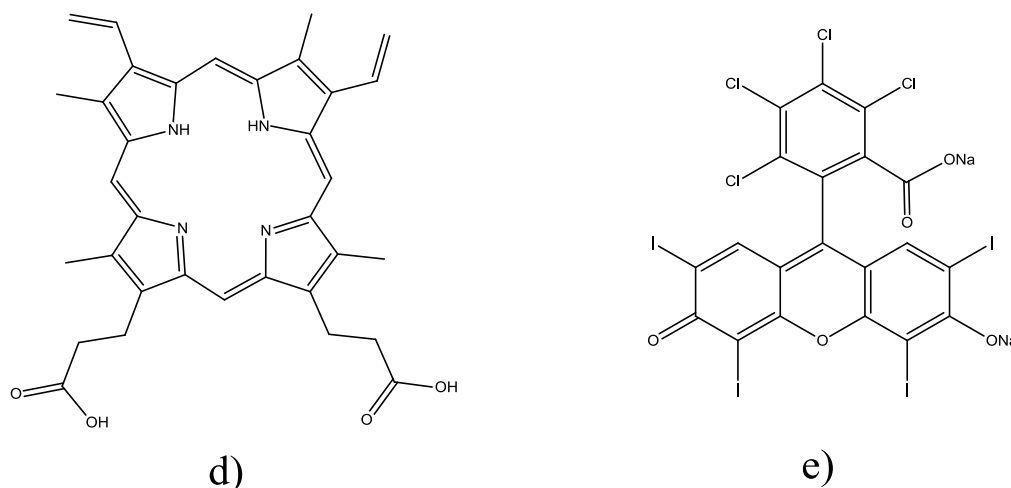


Figura 4. Estrutura de alguns principais PSs: a) Antraquinonas; b) Azul de metileno; c) ftalocianinas; d) Protoporfirina IX; e) Rosa bengala;

O método de geração de oxigênio singlete em solução/suspensão através de PSs requer oxigênio dissolvido no meio, luz em comprimento de onda apropriado para excitar eletronicamente um PS. Este PS excitado, por sua vez, deve ser capaz de transferir energia eletrônica para o oxigênio triplete presente no meio, levando-o a oxigênio singlete. Todo este processo apresenta eficiência quando o PS e o oxigênio triplete estão em uma mesma fase. Desta forma, é uma regra o emprego do corante dissolvido (em meio apropriado) juntamente com o oxigênio, os produtos de reação e/ou eventuais produtos de degradação dos reagentes. Esta característica dificulta a recuperação do PS, apresentando-se como uma desvantagem para a aplicação desta técnica como forma de oxidação de compostos orgânicos.

Diante deste cenário e devido às diversas vantagens em aplicações práticas da oxidação por oxigênio singlete, trabalhos recentes concentraram-se em PSs imobilizados em matrizes inertes e de fácil recuperação para gerar oxigênio singlete como agente de oxidação. Dentre as possíveis variantes, podemos citar o emprego de PS quimicamente ligados ou adsorvidos em materiais sólidos como polímeros, sílica, entre outros

Na síntese fotoquímica, a imobilização dos PSs permite o fácil isolamento entre os produtos da reação e o PS. A imobilização de PS sem matrizes insolúveis possibilita que essas sejam utilizadas em uma série de solventes permitindo a

capacidade de recuperação e reutilização da matriz imobilizada, tendo assim um caráter de agregação econômica e ambiental. Além disso, os PSs imobilizados são mais resistentes a branqueamento por oxigênio e luz solar do que PSs não imobilizados. Entretanto, os PSs imobilizados demonstram rendimentos quânticos de geração de oxigênio singlete inferiores se comparado com PSs não imobilizados, isso se deve à necessidade do oxigênio em difundir para dentro e para fora da matriz (DE ROSA E CRUTCHLEY, 2002).

### 1.3- Polimerização em suspensão

A polimerização em suspensão é um processo iniciado via radicais livres que envolve a dispersão de uma fase orgânica, por agitação vigorosa, em uma fase aquosa contendo estabilizantes (agente de suspensão) sob a forma de gotas esféricas. A fase orgânica é constituída de um monômero ou uma mistura de monômeros insolúveis em água, de um iniciador solúvel na fase orgânica (o que permite que a polimerização ocorra dentro das gotas orgânicas em suspensão) e de diluentes (agente porogênico). Durante a dispersão, o monômero é mantido sob a forma de gotas que, lentamente são convertidas de um estado líquido de alta mobilidade para uma mistura altamente viscosa, originando, por fim, um polímero sólido em forma de microesferas (Figura 5) (MACHADO *et al.*, 2007).

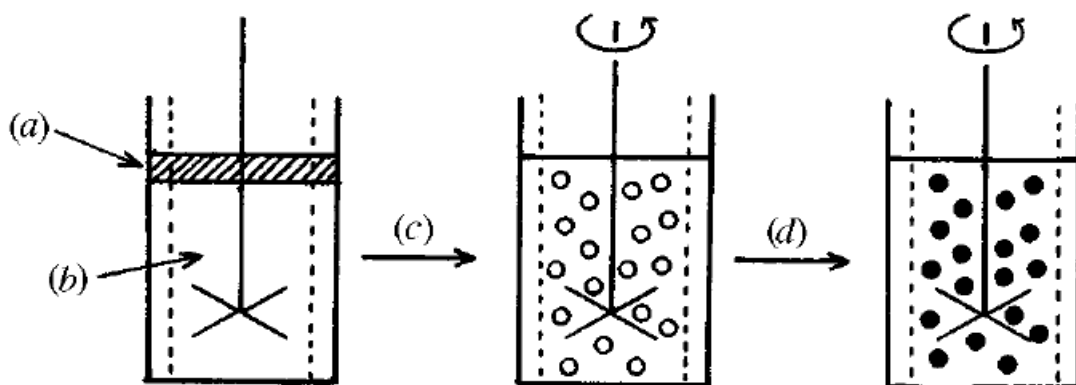


Figura 5. Representação esquemática de uma polimerização em suspensão: (a) fase orgânica (monômeros, iniciador e diluente); (b) fase aquosa contendo estabilizantes; (c) Dispersão da fase orgânica, por agitação vigorosa, em fase aquosa sob forma gotas; (d) polimerização, normalmente a altas temperaturas, formando partículas poliméricas sólidas em forma de microesferas.(MACHADO, 2008).

A presença de estabilizantes na polimerização em suspensão é de extrema importância, pois à medida que o agente estabilizador polimérico se dissolve na fase aquosa, duas maneiras de ação podem ser descritas: a princípio, ocorre diminuição da tensão interfacial entre as gotas de monômeros e a água para favorecer a dispersão das gotas. Posteriormente, as moléculas estabilizadoras são adsorvidas sobre a superfície das gotas de monômero para a produção de uma fina camada que impede a coalescência, quando ocorre colisão entre as gotas. Dentre os diferentes tipos de estabilizantes encontram-se na literatura os seguintes: polímeros orgânicos solúveis em água (polímeros naturais, polímeros naturais modificados, e polímeros sintéticos); compostos inorgânicos insolúveis finamente divididos (sais de Mg, Ca, Al); e estabilizadores mistos (polímeros orgânicos com compostos inorgânicos) (Yuan *et al.*, 1991).

A estrutura morfológica do polímero formado depende da afinidade termodinâmica do agente porogênico (diluyente) com o polímero em formação, pois durante o processo de polimerização ocorre uma separação de fases, gerando uma fase rica em polímero e outra em diluyente. Quando o diluyente possui afinidade com o polímero em formação, as microesferas mais “solvatadas” se apresentam menos compactadas e de menor tamanho, gerando um maior número de poros de tamanho pequenos. Quando o diluyente possui menor afinidade com o polímero, uma maior quantidade de polímeros é formada após a separação de fases e as cadeias se tornam menos inchadas e mais emaranhadas, originando microesferas mais compactas, de maior tamanho e poros (macroporos) (CARDOSO *et al.*, 2008).

Utilizado para a produção de resinas poliméricas, o processo de polimerização em suspensão apresenta muitas vantagens comparado com outros processos de polimerização (massa, emulsão e solução) tais como: não apresenta impurezas significativas; facilidade e menor custo na separação do produto final; fácil controle de temperatura; dispersão de baixa viscosidade e produto final na forma de partículas esféricas de tamanho e forma relativamente homogêneos. Entretanto apresenta desvantagens tais como: menor produtividade para a mesma capacidade do reator; problemas com águas residuais e o polímero pode acumular-se nas paredes do reator, nos agitadores e em outras superfícies. (Yuan *et al.*, 1991).

## 2- **Objetivo**

Sintetizar e estudar a capacidade de geração de oxigênio singlete por copolímero imobilizado com fotossensibilizador (protoporfirina IX), a fim de que esse material seja aplicado na fotodegradação de água de produção.

### 2.1- **Objetivos específicos**

- Sintetizar um copolímero de estireno e divinilbenzeno.
- Funcionalizar um copolímero com fotossensibilizador, seguindo a seguinte ordem de reações: (i) Nitração dos copolímeros; (ii) Redução do grupo nitro a amino; (iii) Formação da função amida a partir do cloreto de acila do fotossensibilizador.
- Caracterizar e estudar a capacidade de formação de oxigênio singlete pelo copolímero funcionalizado com protoporfirina IX.
- Avaliar a fotodegradação da água de produção.



### 3- Materiais e Métodos

#### 3.1- Materiais

**Tabela 2.** Reagentes e solventes utilizados no trabalho.

Material	Marca
1,4 –Dimetilnaftaleno	Aldrich
Acetonitrila	Tedia
Ácido acético glacial	Vetec
Ácido Clorídrico	Vetec
Ácido Nítrico	Vetec
Ácido Sulfúrico	Vetec
Álcool Polivinílico	Vetec
Bicarbonato de Sódio	Spectrum
Boro-hidreto de Sódio	Carlo Erba
Cloreto de Sódio	GQ
Cloreto de Tionila	Vetec
Divinilbenzeno	Aldrich
Estireno	Spectrum
Iodeto de potássio	Vetec
Peróxido de Benzoíla	Vetec
Protoporfirina-IX	Sigma
Sulfato de cobre	Vetec
Tetracloroeto de carbono	Merck
Tolueno	Vetec

## **3.2- Métodos**

### **3.1- Síntese dos copolímeros de estireno e divinilbenzeno**

Segundo procedimento descrito por DOS SANTOS, 2009, na síntese do copolímero de estireno (STY) e divinilbenzeno (DVB) a fase aquosa e a fase orgânica foram preparadas separadamente de modo que a fase aquosa teve uma proporção de 3:1 com a fase orgânica.

Foi utilizado um reator de três bocas de 1000 mL de fundo reto, aquecimento e agitação vigorosa com agitador mecânico Fisatom 710.

#### **3.2.1.1- Preparo da Fase Aquosa**

Em um reator (de três bocas) de 1000 mL foi adicionado 360 mL de água destilada e dissolvidos 7,25g (2% p/v) do agente de suspensão álcool polivinílico (PVA) e 7,25g (2% p/v) de cloreto de sódio (NaCl). O meio foi aquecido a 55°C sob agitação mecânica.

#### **3.2.1.2- Preparo da Fase Orgânica**

Ao tolueno (60mL) foram solubilizados os monômeros STY (0,40 mol) e DVB (0,10 mol), e adicionado 1,21g (1% p/v) do iniciador, peróxido de benzoíla (PBO), de forma que o volume do solvente fosse igual ao volume total dos monômeros. A fase orgânica foi vertida sobre a fase aquosa no reator de três bocas sob agitação contínua.

### 3.2.1.3- Polimerização

Após a adição da fase orgânica sobre a fase aquosa, o meio reacional foi aquecido a 70°C e mantido sobre agitação mecânica vigorosa por 24 horas, Esquema 2 (Figura 6).

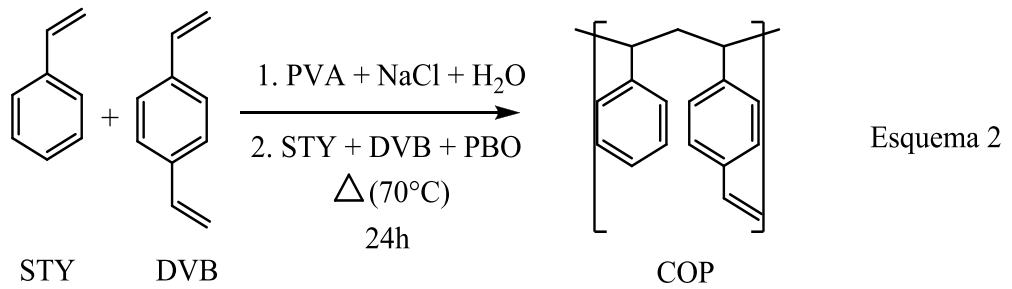


Figura 6. Reação de polimerização em reator de três bocas.

Ao final da polimerização, o copolímero de STY-DVB (COP) foi filtrado a vácuo e lavado exhaustivamente com água a 80°C, afim da eliminação de impurezas como monômeros ainda presentes. O copolímero foi seco em estufa a 80°C por 24h e armazenado.

### 3.2.2- Modificação Química do copolímero

#### 3.2.2.1- Reação de nitração

Para a reação de nitração, preparou-se uma solução sulfonítrica adicionando-se 20 mL de ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) em 30 mL de ácido nítrico concentrado ( $\text{HNO}_3$ ). Essa solução foi vertida lentamente a um balão de fundo redondo (125 mL) acoplado ao condensador de bolas, contendo 5 g de COP seco preparado na etapa anterior. A reação foi mantida sob aquecimento de 60-70°C e agitação magnética durante 3 horas, representado no Esquema 3. (Figura 7)

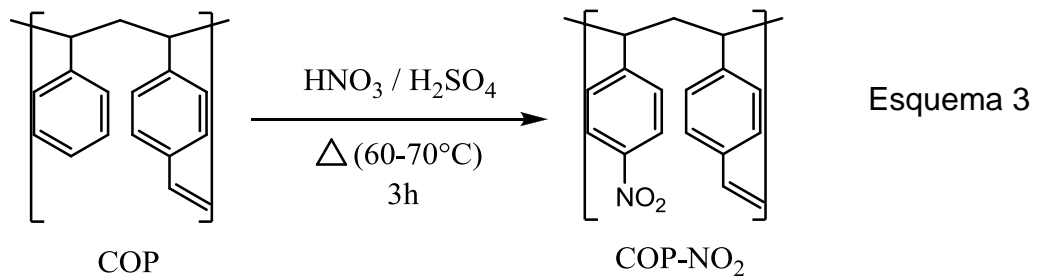
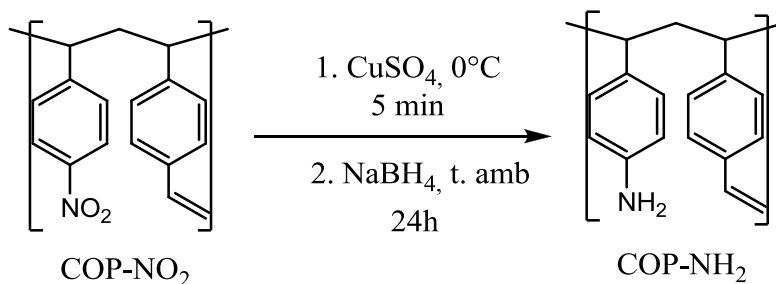


Figura 7. Reação de nitração do COP.

Ao final das 3 horas, a reação foi filtrada a vácuo e os copolímeros nitrados (COP-NO<sub>2</sub>) lavados com água e etanol a quente (aproximadamente 50°C). Os copolímeros foram secos em estufa a 80°C e armazenados.

### 3.2.2.2- Reação de redução do grupo nitro a amino.

Para a reação de redução dos grupos nitros gerados anteriormente foi utilizado o procedimento reportado por YOO *et al.*, 1990. A partir disso, 4 g dos COP-NO<sub>2</sub> foram carregados com etanol para um balão de fundo redondo (125 mL). Uma solução aquosa de 0,005 mol de sulfato de cobre (CuSO<sub>4</sub>) foi vertida no balão contendo os copolímeros. O meio reacional foi mantido sob banho de gelo durante 5 min a fim de atingir 0°C. Após esse tempo foi adicionado, 0,05 mol de boro-hidreto de sódio (NaBH<sub>4</sub>) em pequenas porções e retirado o banho de gelo. O meio reacional foi, então, mantido sob agitação magnética e à temperatura ambiente durante 24h (Esquema 4).

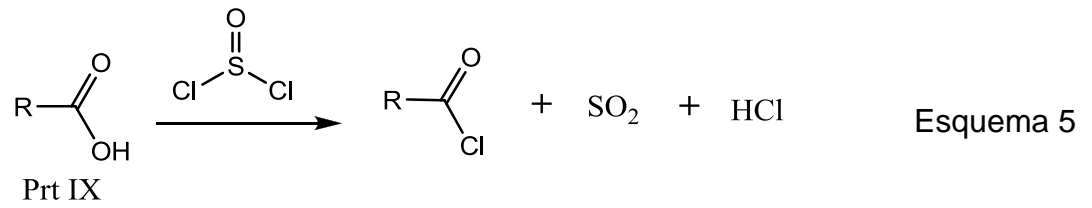


Esquema 4

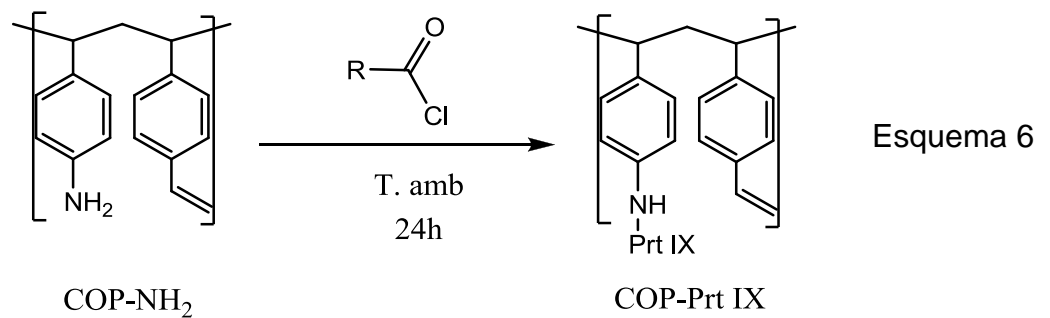
Ao final da reação, os copolímeros reduzidos (COP-NH<sub>2</sub>) foram filtrados a vácuo e lavados com água e ácido clorídrico concentrado (HCl), sendo posteriormente lavados com bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>). Os copolímeros foram secos em estufa a 80°C e armazenados.

### 3.2.3- Imobilização do PS

A imobilização do PS, nesse caso a protoporfirina IX (Prt IX), se deu por duas etapas. A primeira etapa consistiu na preparação do cloreto de ácido do PS, onde em um balão de fundo redondo (50 mL) foram reagidos 0,05g de Prt IX e aproximadamente 6mL de cloreto de tionila (SOCl<sub>2</sub>). O sistema fechado, para evitar pegar água, foi mantido sob agitação magnética durante 24 horas à temperatura ambiente (Esquema 5). O excesso de SOCl<sub>2</sub> foi removido em rota-evaporador, sob vácuo de trompa d'água.



Em uma segunda etapa, o cloreto de ácido do PS obtido foi solubilizado em diclorometano e reagido com 5g de COP-NH<sub>2</sub>. Para tanto, o sistema foi colocado sob agitação magnética por 24h à temperatura ambiente (Esquema 6).



O meio reacional foi filtrado e os copolímeros imobilizados (COP-PrtIX) foram lavados em um sistema de extração Soxhlet com etanol, Figura 8. Após a lavagem, as esferas foram secas em estufa a 80°C e armazenadas para posteriores análises.



Figura 8. Sistema de extração Soxhlet utilizado na purificação dos COP-PrtIX.

### 3.2.4- Espectroscopia na região do Infravermelho (IR)

Os espectros na região do infravermelho para os copolímeros COP e COP-Prt IX foram obtidos em um espectrofotômetro com transformada de Fourier NICOLET Magna – IR 760. As amostras foram analisadas em pastilhas de KBr em intervalo de comprimento de onda de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  e com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . As análises foram realizadas no laboratório de infravermelho no Instituto de química (IQ) – UFRJ.

### 3.2.5- Espectroscopia de absorção por reflectância difusa

Os espectros de absorção na região do UV-Vis por reflectância difusa dos copolímeros obtidos foram registrados em um espectrofotômetro UV-2450 com lâmpada de Xenônio, utilizando sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ) como padrão. Os espectros foram obtidos na região entre 700 a 200 nm. As análises foram realizadas no laboratório de fotoquímica do IQ – UFRJ.

### 3.2.6- Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada no equipamento TGA Q50 v20.13 Build 39 no laboratório do instituto de macromolécula (IMA) da UFRJ. As amostras secas foram analisadas numa faixa de temperatura de 40 a 800°C, com um rate de 10°C.min<sup>-1</sup>, sob atmosfera de nitrogênio. Gráficos de % de perda de massa x temperatura foram gerados para os copolímeros COP, COP-NH<sub>2</sub> e COP-Prt IX.

### 3.2.7- Geração e detecção de oxigênio singlete (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>)

#### 3.2.7.1- Método direto

O tempo de vida do <sup>1</sup>O<sub>2</sub> foi determinado através da medida de fosforescência do transiente, utilizando um detector NIR – PMT da Hamamatsu, acoplado ao

fluorímetro FLS920 da Edinburgh Instruments, no laboratório de Fotoquímica do IQ – UFRJ. As medidas de emissão foram feitas em uma suspensão de tetracloreto de carbono ( $\text{CCl}_4$ ) com os copolímeros COP e COP-Prt IX em um intervalo de 1200 a 1320 nm no comprimento de excitação ( $\lambda_{\text{exc}} = 400\text{nm}$ ), acompanhando a formação do máximo de emissão em 1270 nm.

### 3.2.7.2- Método indireto

A reação de formação do  $^1\text{O}_2$  ocorreu com a irradiação de um tubo de ensaio fechado contendo 10 mL de uma solução  $10^{-7}\text{mol.L}^{-1}$  de 1,4-dimetilnaftaleno (DMN) em acetonitrila (ACN), na presença de 0,05g de COP-Prt IX. O tubo foi irradiado por uma lâmpada de Xenônica LUZCHEM de 350 W de potência, em intervalos de 30 min. A cada ciclo a intensidade de fluorescência do DMN foi acompanhada em um fluorímetro FLS920 da Edinburg Instruments. O meio reacional foi mantido sob agitação magnética constante e banho de gelo para evitar a evaporação do solvente, Figura 9. Um filtro de 370 nm foi utilizado para impedir a excitação do próprio DMN e suas eventuais reações fotoquímicas paralelas.



Figura 9. Esquema de fotoexcitação do DMN na presença de COP-Prt IX.



### 3.2.8- Método indireto de dosagem do endoperóxido

O método para a dosagem do peróxido foi reportado por SOUZA, 2002, onde a solução de DMN com COP-Prt IX, irradiada na etapa anterior, foi filtrada a cada intervalo de 30 min de irradiação. Desta mistura, 2,0 mL foram filtrados e reagidos com 0,1 mL de uma solução de 50% de iodeto de potássio (KI), 3,0 mL de ácido acético glacial ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). A reação foi mantida sob ausência de luz durante 5 min para a leitura da absorvância em 470 nm.

### 3.2.9- Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de $^1\text{H}$

As análises do DMN após ser irradiado por 2 horas foram realizadas no equipamento Bruker com frequência em 500 MHz utilizando clorofórmio deuterado como solvente.

### 3.2.10- Fotodegradação de AP

A água produzida proveniente da bacia de campos foi fotodegradada com a mesma metodologia em 3.2.7.2, porém ao invés de ciclos de 30 min, a AP foi irradiada durante 60 min na presença de COP-Prt IX.

## 4- Resultados

O copolímero de estireno e divinilbenzeno foi sintetizado empregando-se a metodologia de polimerização em suspensão citadas anteriormente. Após reações químicas, no copolímero obtido foi imobilizado o fotossensibilizador protoporfirina IX, sendo ilustrados na Figura 10.

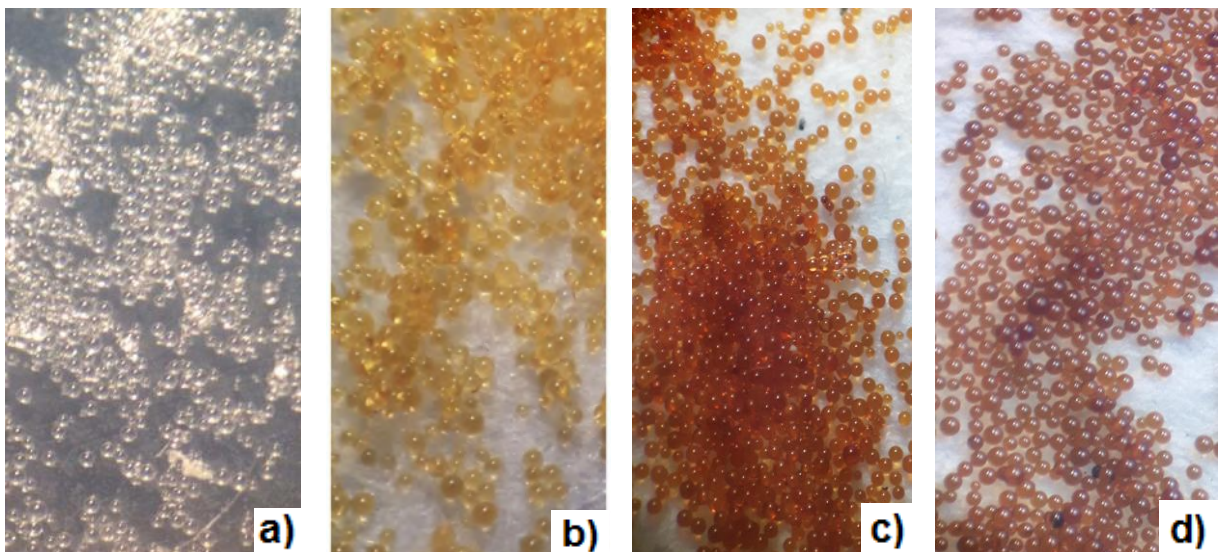


Figura 10. (a) COP formado após polimerização; (b) COP-NO<sub>2</sub>; (c) COP-NH<sub>2</sub>; (d) COP-Prt IX.

Na figura 10, vemos que ao passo que ocorreu às reações de funcionalização, houve uma modificação da coloração dos copolímeros, o que indica que aconteceu uma reação química.

### 4.1- Espectroscopia na região do infravermelho (IR)

Empregando-se a espectroscopia na região do infravermelho foi possível obter os tipos de frequências de vibração específica de cada grupo funcional presente. Neste trabalho utilizou o infravermelho médio (MIR) na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> para a comparação da funcionalização do copolímero formado com o copolímero não funcionalizado. A Figura 11 apresenta a comparação dos espectros no infravermelho do COP (espectro em preto) e do copolímero COP-Prt IX (espectro em vermelho).

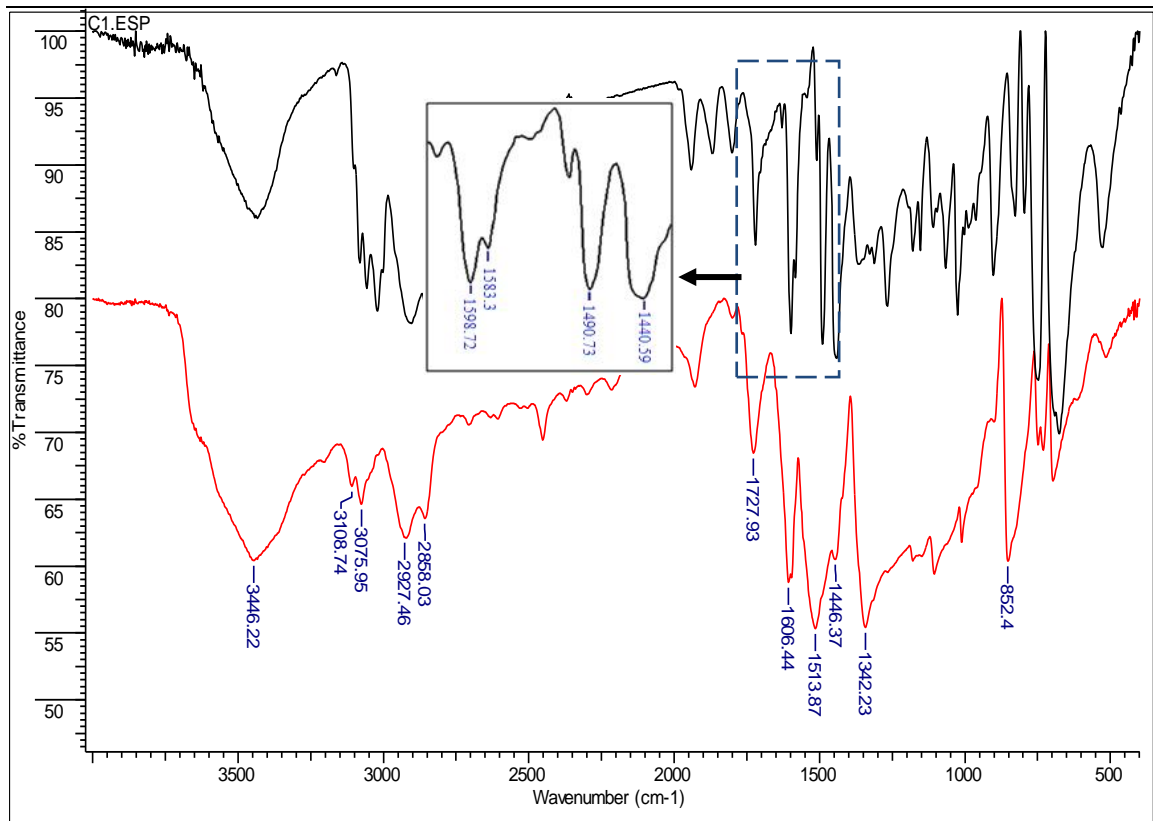


Figura 11. Espectros na região do infravermelho dos copolímeros COP (preto) e COP-Prt IX (vermelho).

O espectro do COP-Prt IX apresenta duas bandas características da vibração axial assimétrica e simétrica da ligação NO<sub>2</sub> em relação ao espectro do COP, uma banda em 1513 cm<sup>-1</sup> e uma em 1342 cm<sup>-1</sup> respectivamente, além de uma banda em 850 cm<sup>-1</sup> referente á vibração angular da ligação C-N.

Era esperado visualizar as bandas de absorção características da carbonila (C=O) de amida em 1630-1650 cm<sup>-1</sup> e as bandas de vibração N-H de NH<sub>2</sub> em 1590-1550 cm<sup>-1</sup>, porém devido à pequena massa de Prt IX imobilizada, a técnica, de baixo limite de detecção, foi pouco sensível para visualizar tais bandas. Logo, não sendo eficaz para demonstrar a ligação da Prt IX no copolímero.

#### 4.2- Espectroscopia de absorção por reflectância difusa

A partir de espectros de R(%) x comprimento de onda (nm), a metodologia de reflectância difusa teve por objetivo analisar as bandas de absorção dos materiais poliméricos na região entre 200 a 800 nm.

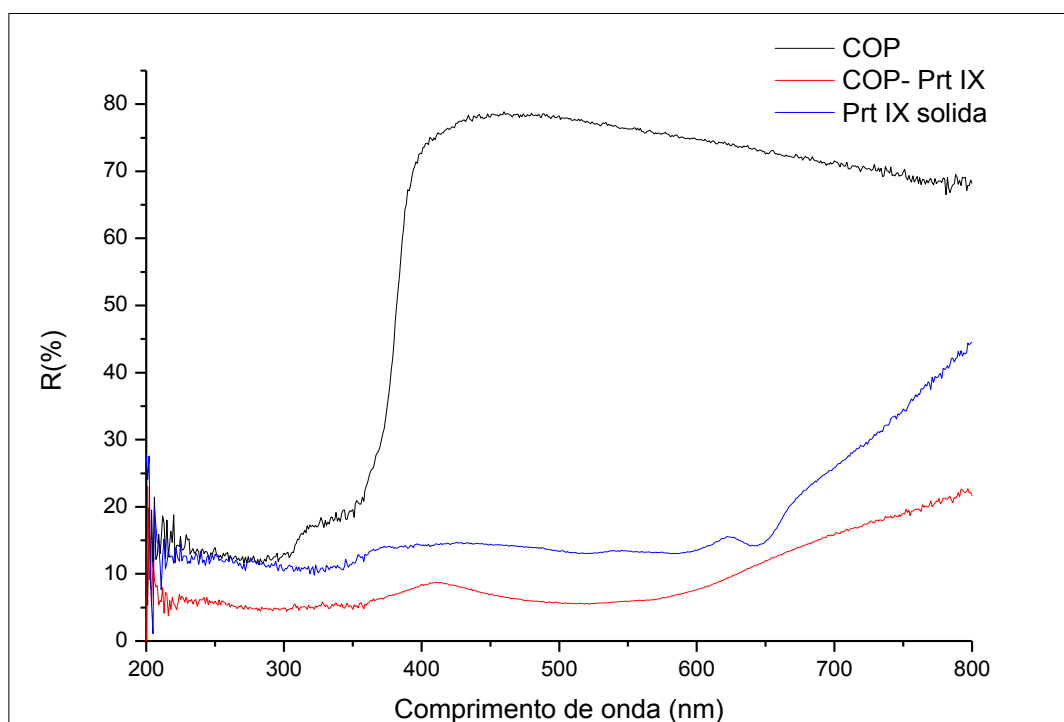


Figura 12. Espectros de absorção na região do UV-Vis dos copolímeros COP, COP-Prf IX e Prf IX no estado sólido.

A Figura 12 fornece a comparação dos espectros referentes ao copolímero COP, copolímero imobilizado com Prf IX e ao corante Prf IX no estado sólido. Deve-se destacar o deslocamento da absorção do COP-Prf IX para a região do visível em relação à absorção do COP.

A absorção do copolímero imobilizado COP-Prf IX não apresenta as bandas características da porfirina em torno de 640 nm (como presente no estado sólido), o que pode ser explicado pela grande facilidade de agregação das porfirinas. Todavia, pode-se notar pelo espectro a redução na transmitância, referente à absorção de luz pela porfirina, na região acima de 400nm.

De forma a analisar se a imobilização do PS se deu através de ligação química e não adsorção, a Prf IX foi solubilizada em diclorometano e deixada em agitação com o copolímero COP durante 24 horas. A mistura foi filtrada e seca, sem ser lavada, e o espectro de reflectância difusa obtido de acordo com a metodologia presente em 3.2.5.

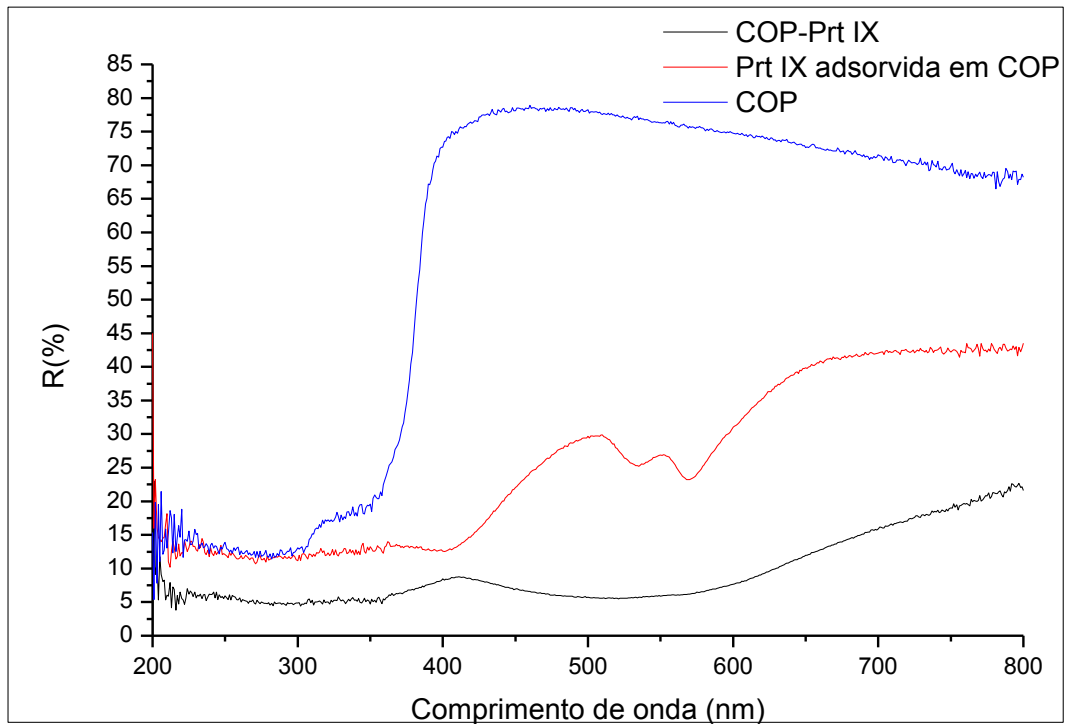
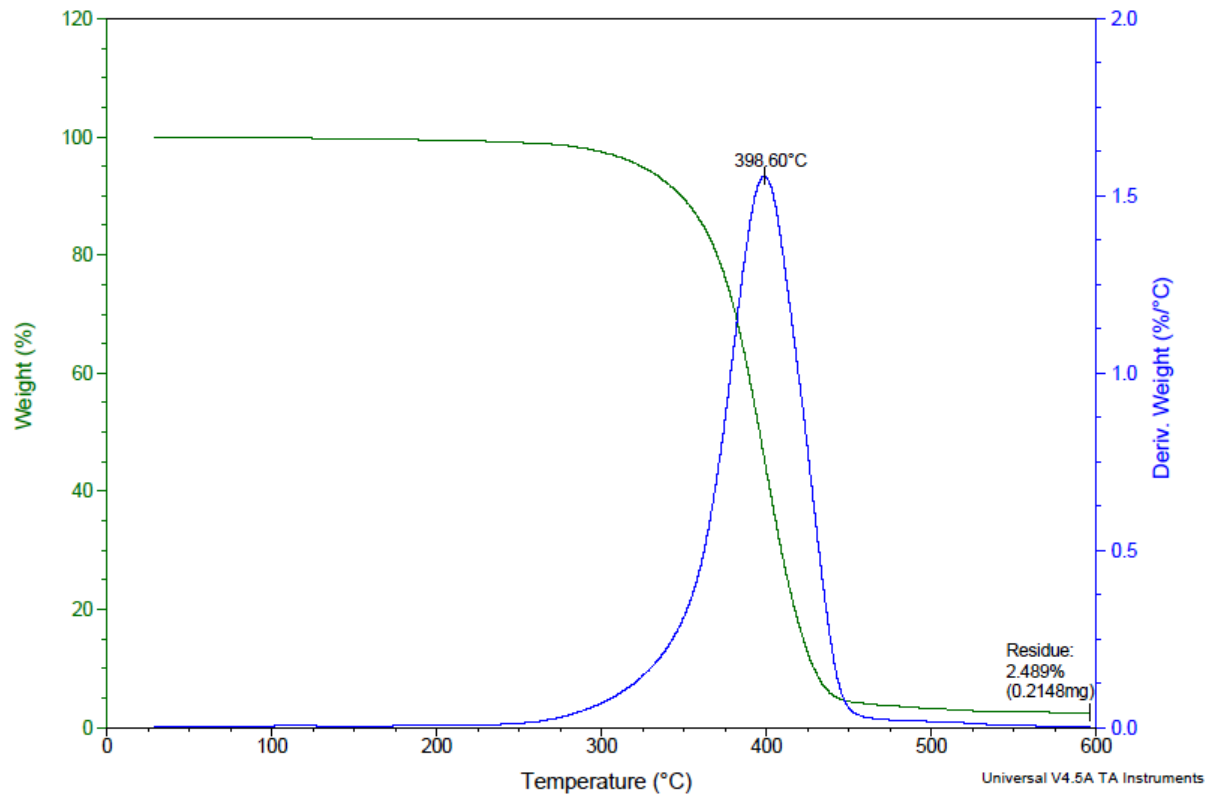


Figura 13. Espectro de absorção na região do UV-Vis dos copolímeros COP, COP-PrtIX e Prt IX adsorvida em COP.

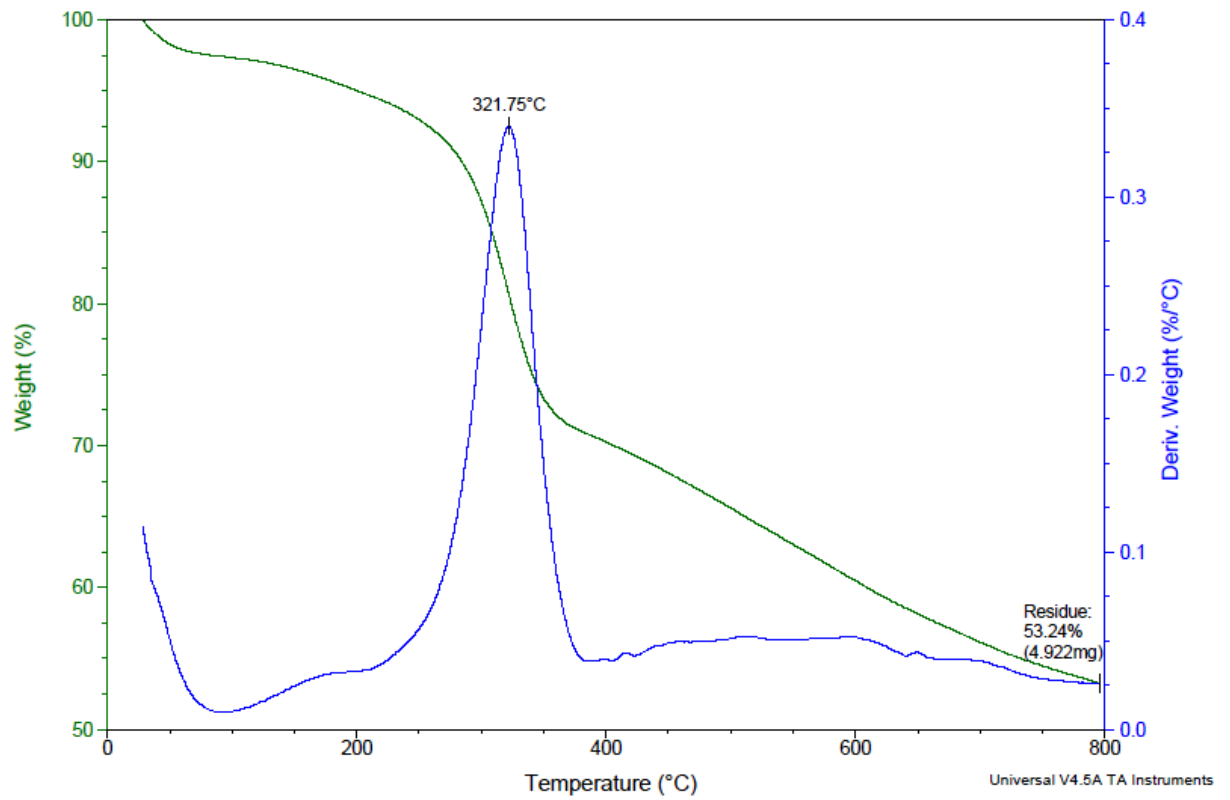
A Figura 13 acima demonstra a diferença da absorção entre o copolímero COP, COP-Prt IX e o copolímero COP com Prt IX adsorvida. O espectro do corante adsorvido em COP apresenta uma banda em 400 nm e duas bandas em 535 e 570 nm, o que não ocorre no COP-Prt IX, podendo assim inferir que a imobilização ocorreu quimicamente e não por adsorção

#### 4.3- Análise termogravimétrica (TGA)

Com o intuito de acompanhar a perda de massa dos copolímeros ao longo do tempo, gráficos de % de perda de massa x temperatura foram obtidos para os copolímeros COP, COP-NH<sub>2</sub> e COP-Prt IX, sendo representados na Figura 14 a, b e c respectivamente.



(a)



(b)

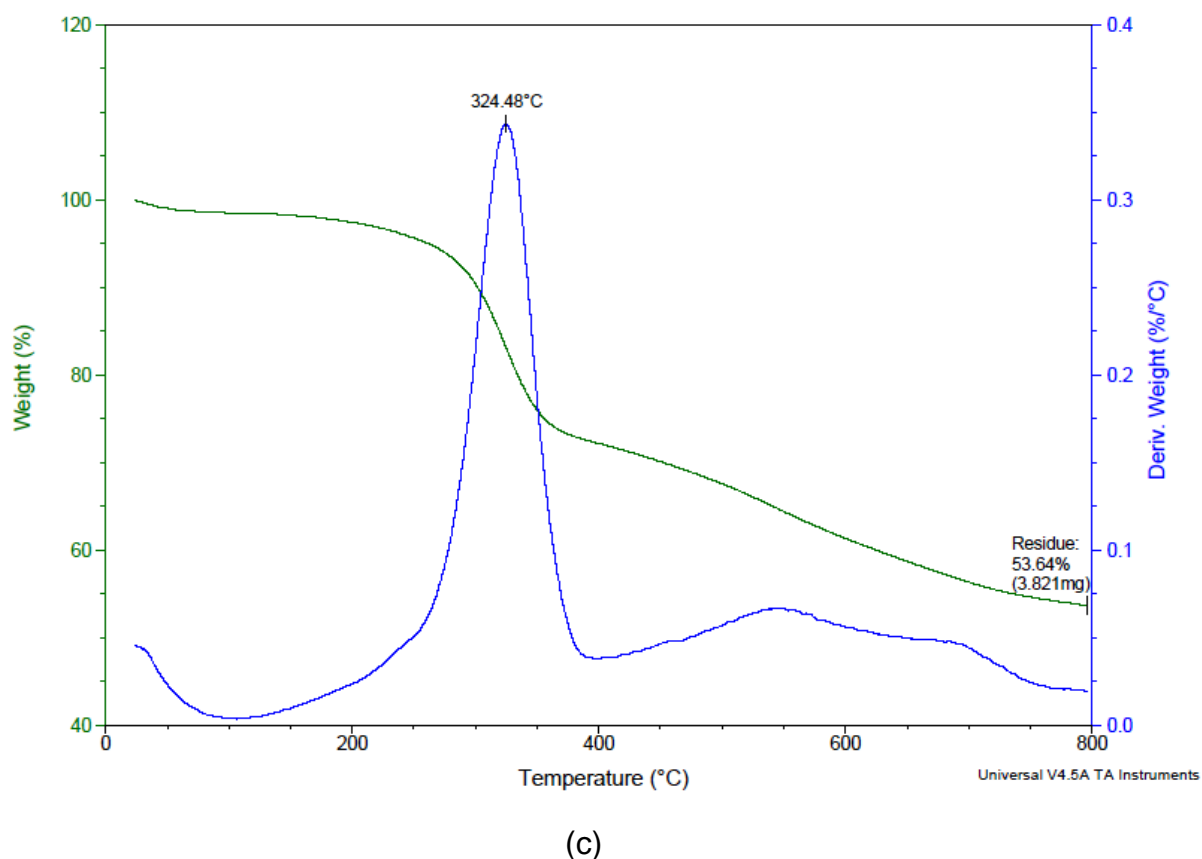


Figura 14. TGA dos copolímeros: (a) COP; (b) COP-NH<sub>2</sub>; (c) COP-Prt IX.

Ao compararmos as curvas de TGA obtidas, verificamos uma mudança significativa de comportamento térmico dos copolímeros. O copolímero COP apresentou uma maior estabilidade térmica começando sua degradação em temperaturas mais altas (aproximadamente 325°C) em relação ao COP-NH<sub>2</sub> e COP-Prt IX, porém tendo um resíduo de apenas 2,5% em 600°C. Já os copolímeros COP-NH<sub>2</sub> e COP-Prt IX iniciaram a degradação em temperaturas mais baixas e bem próximas, não ficando evidente uma diferença nas curvas. Ambas tiveram uma degradação inicial na faixa de 250-300°C e um resíduo em torno de 53% em 800°C. A degradação inicial de ambos os copolímeros indica que na primeira queda acentuada de massa o que está ocorrendo é a quebra da ligação química C-N. A fim de diferenciar, as curvas de TGA do COP-NH<sub>2</sub> e COP-Prt IX foram comparadas na Figura 15 abaixo.

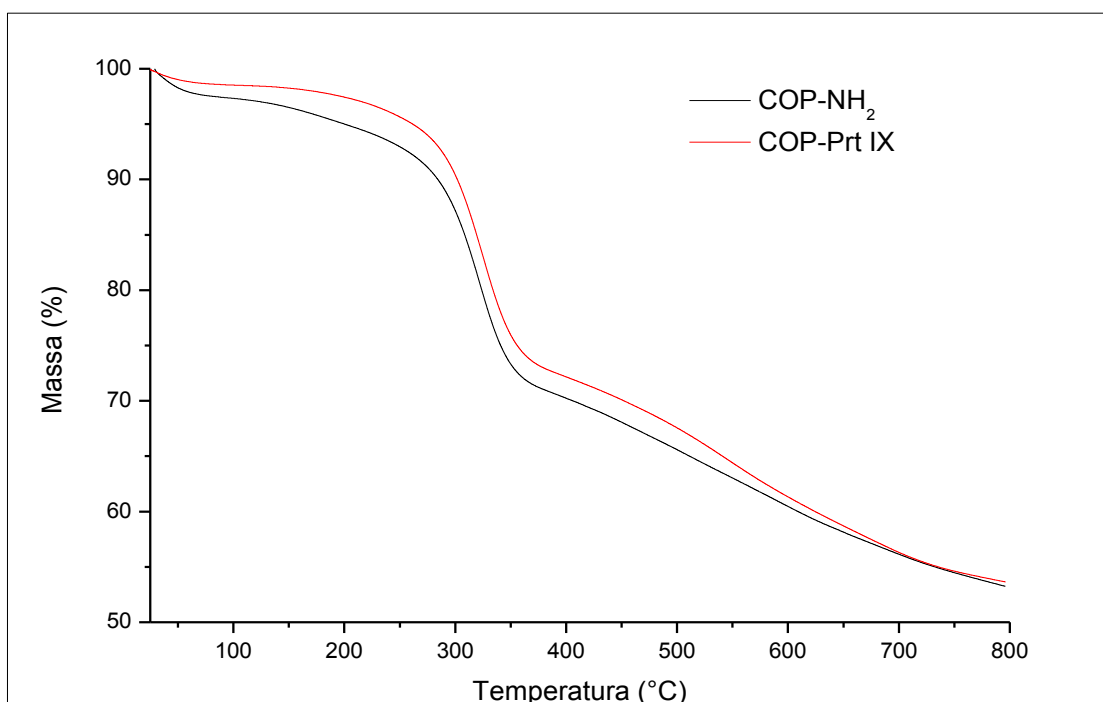


Figura 15. Comparação das curvas de TGA entre COP-NH<sub>2</sub> e COP-Prt IX.

Pela Figura acima, é possível verificar que as curvas possuem estabilidade térmica um pouco diferente, uma vez que o COP-NH<sub>2</sub> tem uma perda de massa de 10% em temperatura um pouco mais baixa do que o copolímero COP-Prt IX. Isso aponta que ocorreu a ligação química com o PS, uma vez que a presença da ligação química com o PS iria aumentar a estabilidade térmica do copolímero.

#### 4.4- Geração e detecção de <sup>1</sup>O<sub>2</sub>

##### 4.4.1- Método direto

Para detectar de forma direta a geração de <sup>1</sup>O<sub>2</sub> pelos polímeros foi utilizado um fluorímetro acoplado a um detector de infravermelho NIR. Para realizar tal análise, foi preparada uma suspensão dos copolímeros em CCl<sub>4</sub>. O <sup>1</sup>O<sub>2</sub> possui emissão característica do transiente em 1270 nm em solução, como pode ser visto na Figura 1, podendo sofrer um deslocamento quando analisado no estado sólido. Tendo isso, os espectros de emissão da suspensão dos copolímeros foram obtidos acompanhando a intensidade de emissão entre 1200 a 1320 nm. As análises foram



realizadas no comprimento de onda de excitação  $\lambda_{exc} = 400$  nm. Esse foi escolhido devido ao fato do OS Prt IX em solução de  $CCl_4$  apresentar absorção máxima em 400 nm (Figura 16).

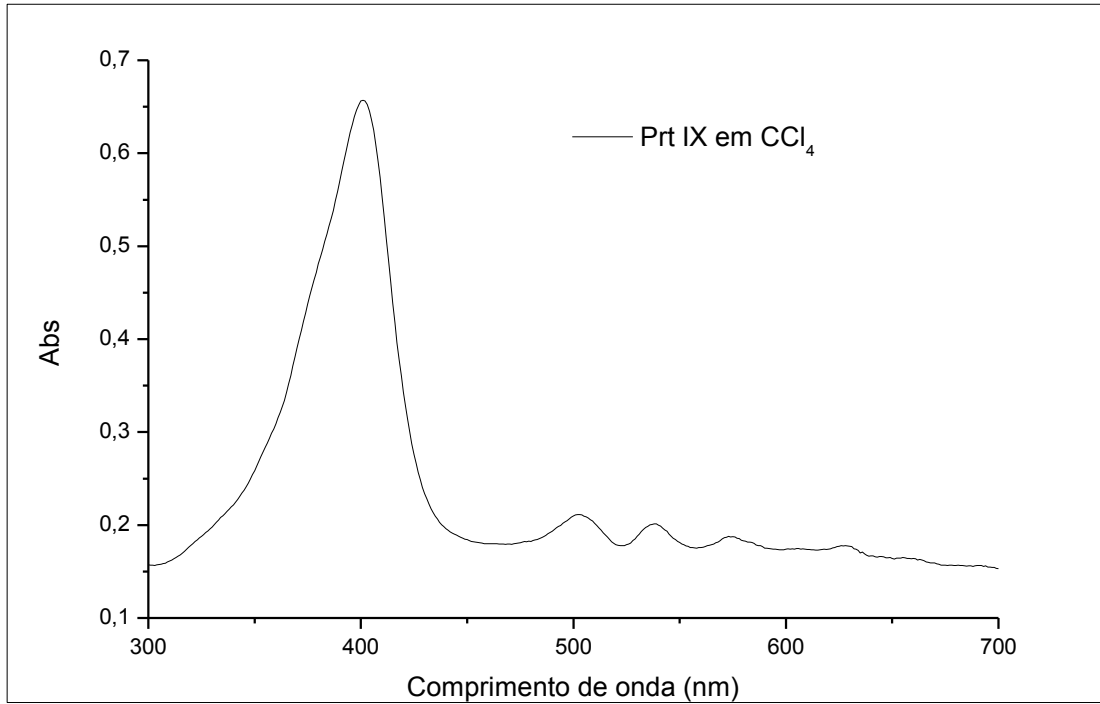


Figura 16. Espectro de absorção da Prt IX em  $CCl_4$ .

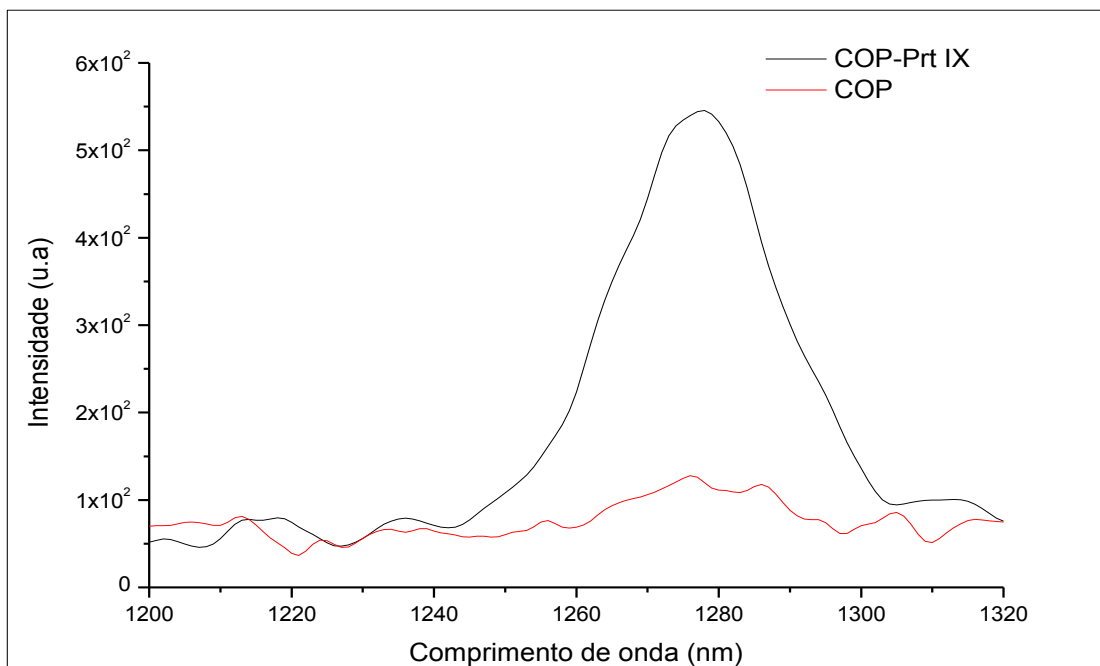


Figura 17. Comparação do espectro de emissão na formação de  $^1O_2$  entre COP e COP-Prt IX.

Destaca-se na Figura 17 que o copolímero COP sem imobilização do corante não apresenta geração de  $^1\text{O}_2$  no comprimento de onda próximo de 1270 nm, já o COP-Prt IX apresenta uma emissão máxima em 1278 nm, sofrendo um deslocamento de 8nm. Mesmo com o deslocamento a emissão máxima de COP-Prt IX aponta para a geração de  $^1\text{O}_2$  devido ao corante imobilizado no copolímero.

#### 4.4.2- Método indireto

A formação do oxigênio singlete foi acompanhada indiretamente pelo decaimento da fluorescência do substrato DMN ao longo do tempo. O DMN possui um espectro de emissão com um máximo em 337 nm. Ao reagir o DMN com o  $^1\text{O}_2$  gerado pela fotoexcitação do copolímero COP-Prt IX, ocorre a formação do respectivo endoperóxido, Figura 18, que não possui fluorescência, portanto, fazendo com que a fluorescência em 337 nm diminuía.

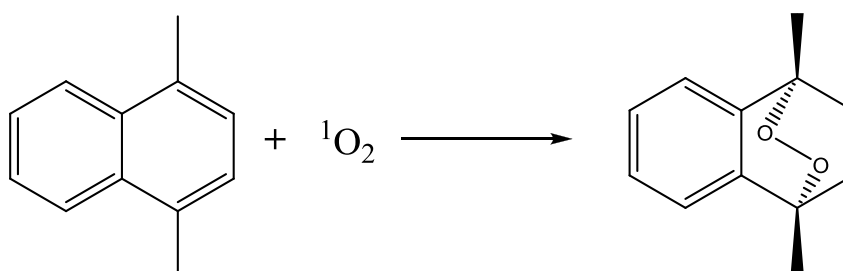


Figura 18. Reação do DMN com oxigênio singlete formando o endoperóxido DMNE.

Com o intuito de detectar a formação de  $^1\text{O}_2$  através do perfil de fluorescência do DMN como uma sonda química, espectros de intensidade de fluorescência (u.a.) x comprimento de onda (nm) foram obtidos. A metodologia permite acompanhar, por meio da diminuição de intensidade e/ou mudança no perfil do espectro, a transformação do substrato DMN dissolvido em ACN. O DMN possui perfil de emissão com uma máxima de emissão em 337 nm; contudo, após a reação com o  $^1\text{O}_2$ , formado pela irradiação do copolímero imobilizado, ocorre a formação do 1,4-dimetilnaftaleno endoperóxido (DMNE), que não fluoresce. Portanto, a queda do sinal em 337 nm pode ser associada à formação de DMNE.

As mudanças no espectro de emissão do DMN ao longo do tempo de irradiação na presença de COP-Prt IX são apresentadas na Figura 19.

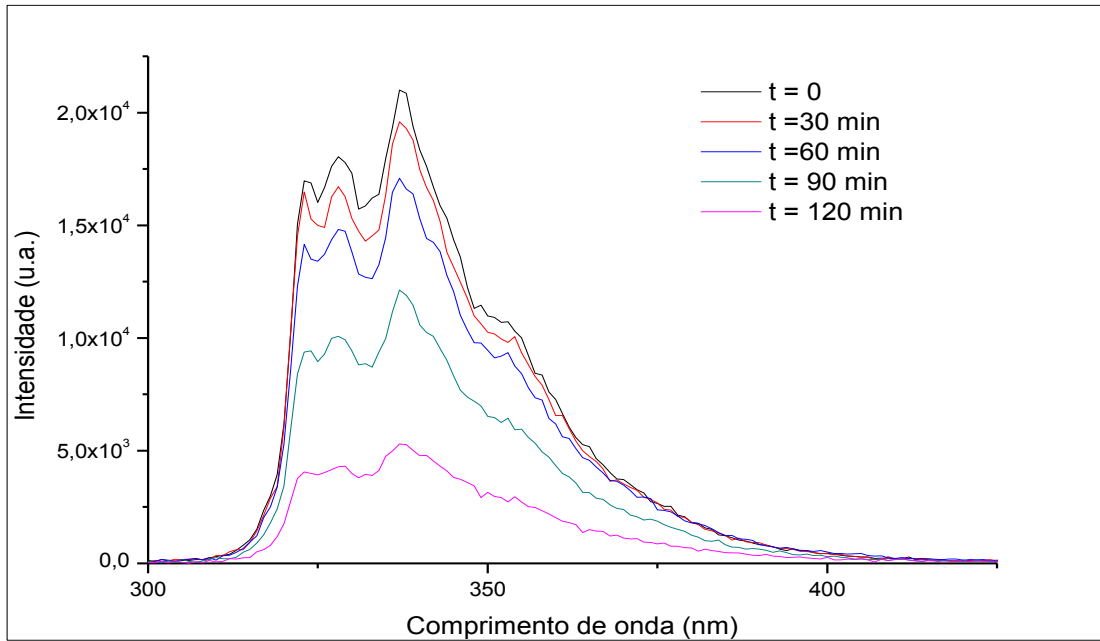
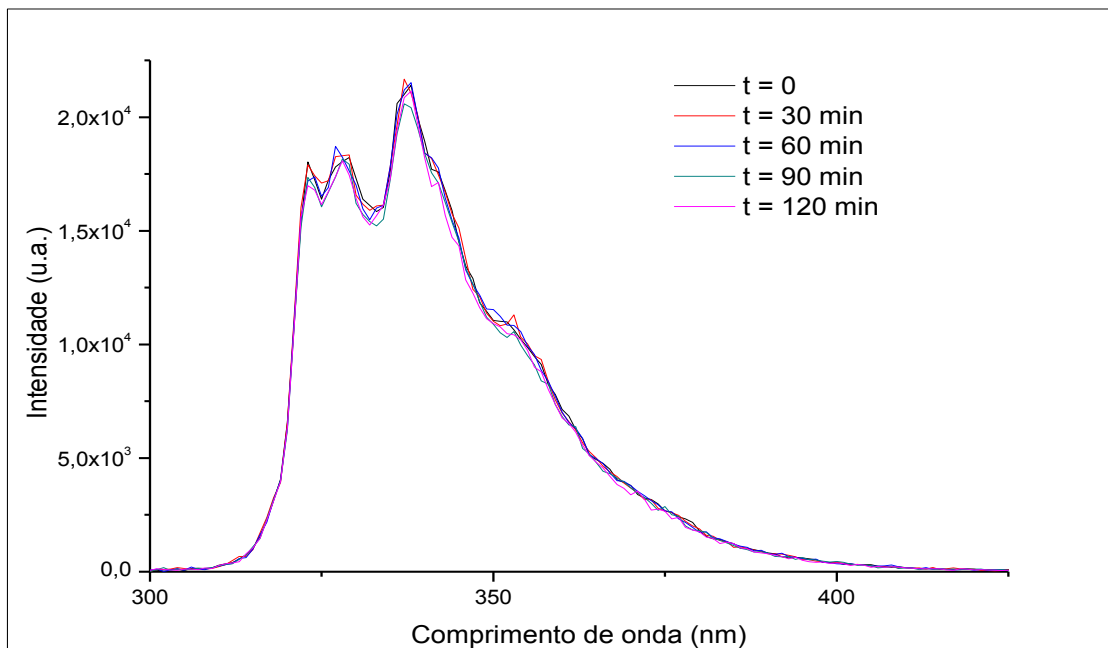
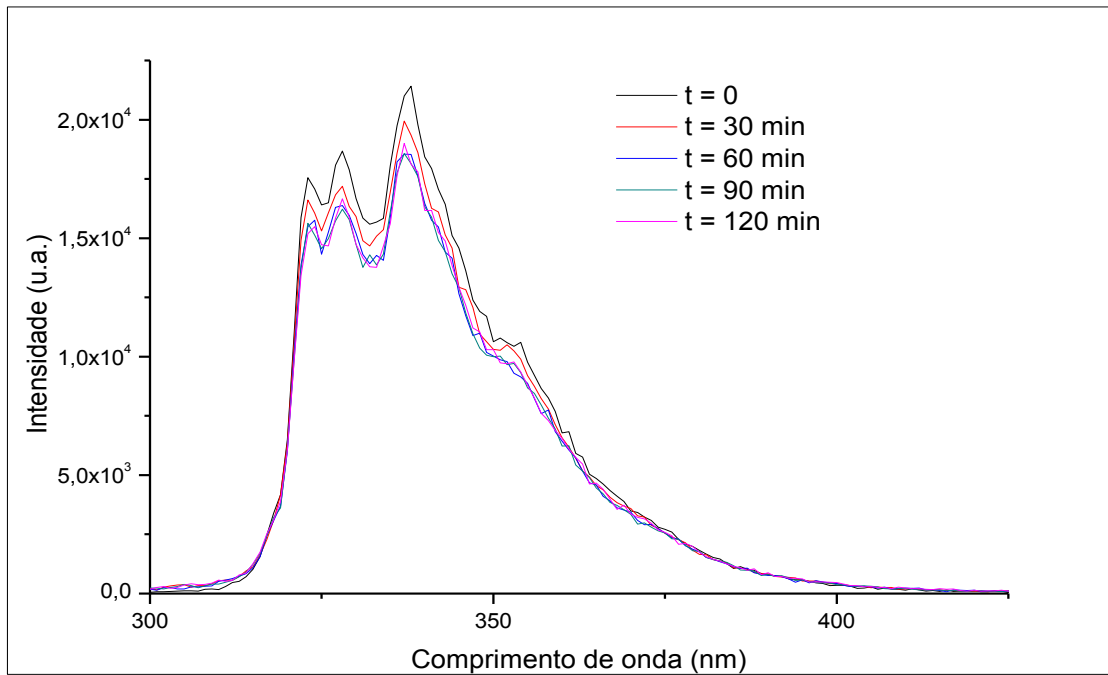


Figura 19. Espectro de emissão do DMN irradiado na presença de COP-Prt IX ao longo do tempo. ( $\lambda_{exc} = 300 \text{ nm}$ )

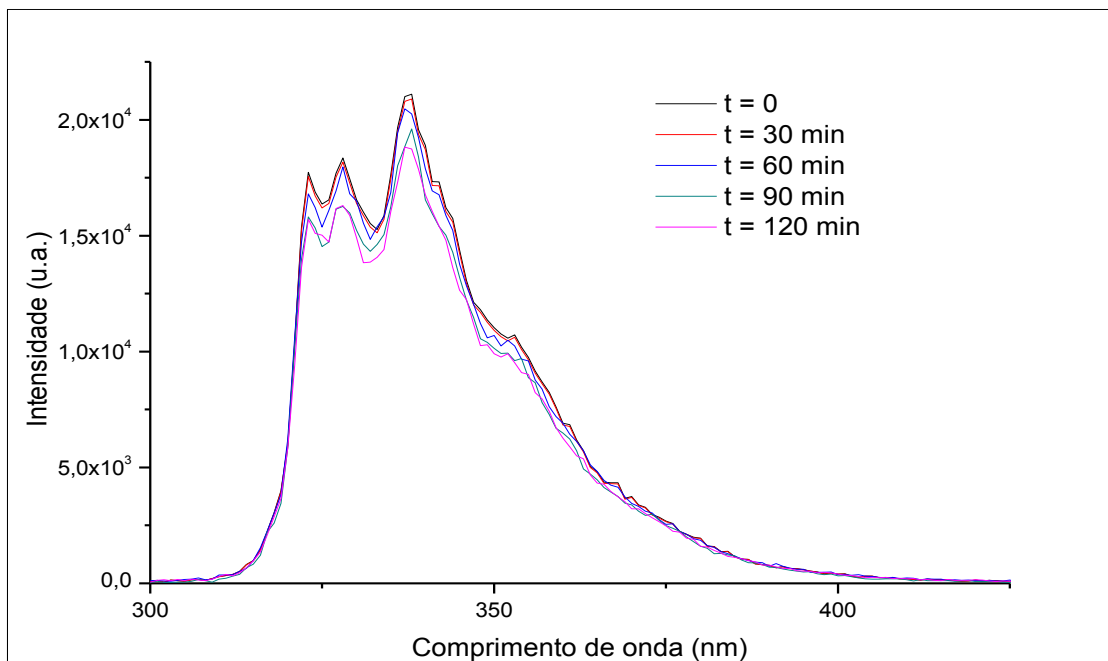
Para confirmar a oxidação do DMN pela irradiação na presença de COP-Prt IX, foram realizados três testes em brancos exatamente nas mesmas condições, apresentados nas Figuras 20.



(a)



(b)



(c)

Figura 20. Testes em branco: (a) DMN irradiado sem COP-Prt IX; (b) DMN irradiado com COP; (c) DMN somente agitação com COP-Prt IX. ( $\lambda_{exc} = 300$  nm)

No primeiro teste em branco, Figura 20.a, a solução de DMN em ACN foi irradiada sem a presença de COP-Prt IX, não havendo queda da intensidade de

fluorescência de emissão do DMN o que permite concluir a sonda química não absorve o comprimento de onda de irradiação.

A Figura 20.b representa o teste no qual a solução de DMN foi irradiada na presença de COP. A intensidade sofre uma ligeira queda ao longo do tempo de irradiação. Como o COP não gerou  $^1\text{O}_2$  no método direto (4.4.1), acredita-se que a queda da emissão pode estar relacionada ao fato do material polimérico possuir uma determinada porosidade. Para tal, foi realizado o teste em que a solução de DMN foi somente agitada, ausência total de luz, na presença de COP-Prt. O espectro apresentou uma ligeira queda de intensidade de emissão, comprovando assim que esta queda está relacionada à porosidade do material polimérico(Figura 20.c).

De forma a deixar evidente a formação de DMNE e com isso a queda da emissão de DMN, a Figura 21 (gráfico de intensidade x tempo) apresentam os valores da intensidade de fluorescência da máxima de emissão em 337 nm do DMN ao longo do tempo de irradiação de todos os testes realizados.

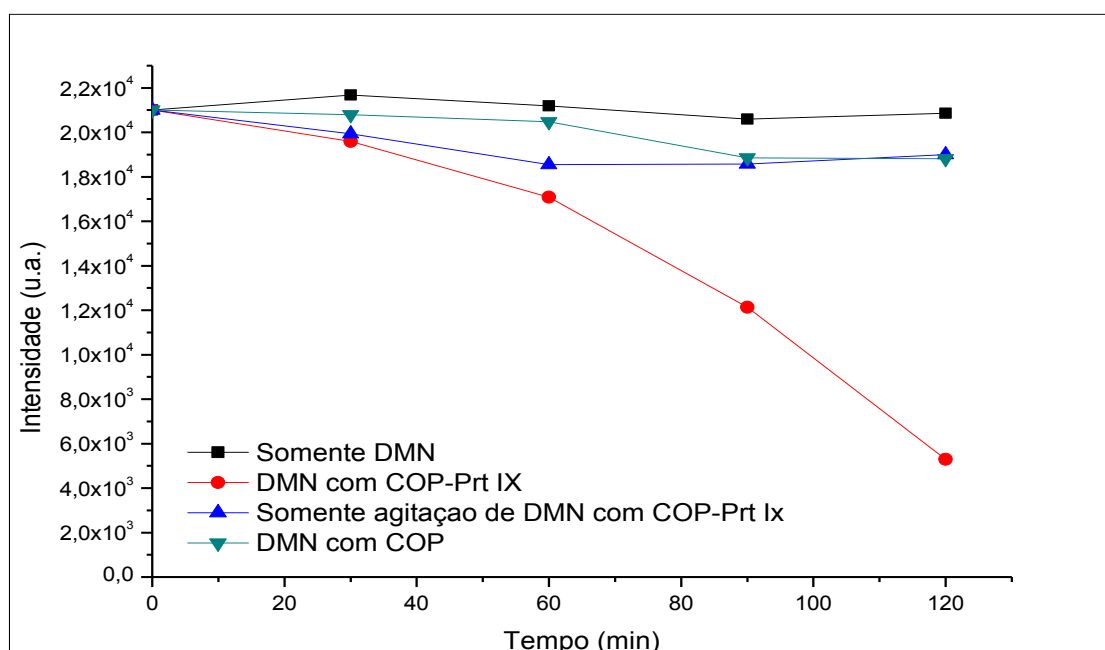
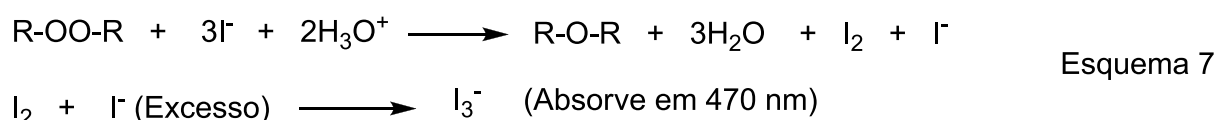


Figura 21. Gráfico comparativo da diminuição da fluorescência do DMN irradiado com o COP-Prt IX e os testes em branco.

A partir da figura acima, fica indicado que a queda da fluorescência se deu pela geração de  $^1\text{O}_2$ , através da fotoexcitação do COP-Prt IX, oxidando o DMN em solução e gerando o endoperóxido DMNE.

#### 4.5- Método indireto de dosagem do endoperóxido

De forma a tentar comprovar a formação de DMNE foi realizado uma dosagem indireta de endoperóxido, no qual foi reagido uma amostra que contenha endoperóxido com uma solução de CH<sub>3</sub>COOH e excesso de KI com o intuito de analisar a absorção do I<sub>3</sub><sup>-</sup> formado, na reação, em 470 nm (Esquema 7).



A Tabela 3 abaixo apresenta os valores de absorção em 470 nm ao logo do tempo de irradiação da solução de DMN na presença de COP-Prt IX. A partir da Tabela 3 foi possível montar o gráfico de absorvância (470 nm) pelo tempo de irradiação em minutos. (Figura 22)

**Tabela 3.** Valores de da absorção em 470 nm ao logo do tempo de irradiação.

Tempo de irradiação (min)	Absorvância (470 nm)
0	0
30	0,1147
60	0,2474
90	0,4151
120	0,3108

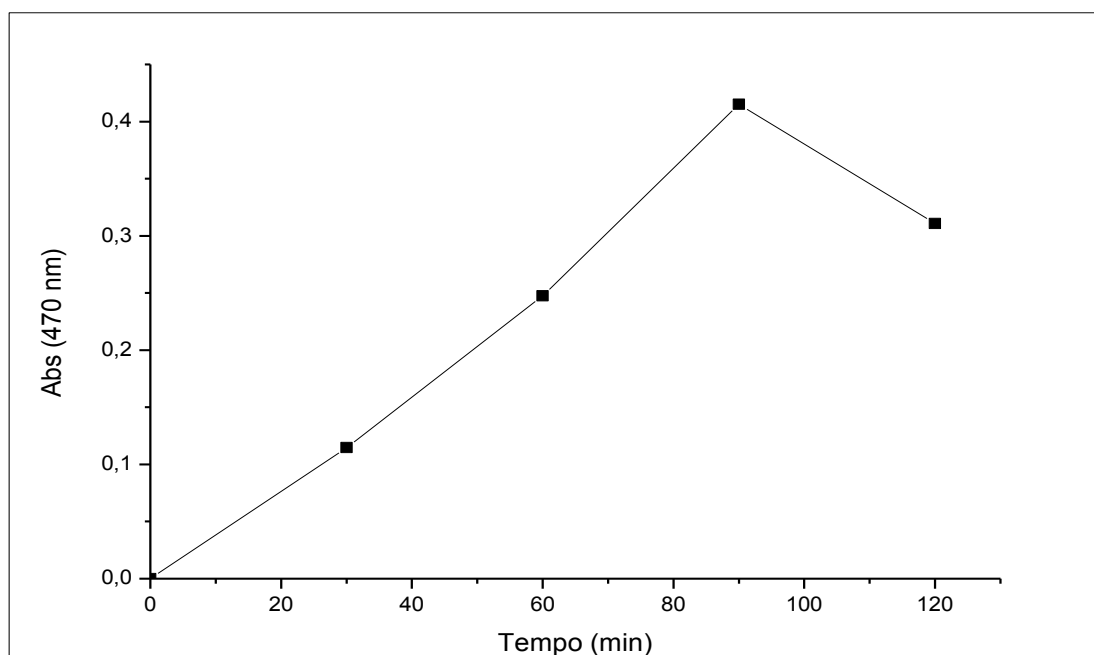
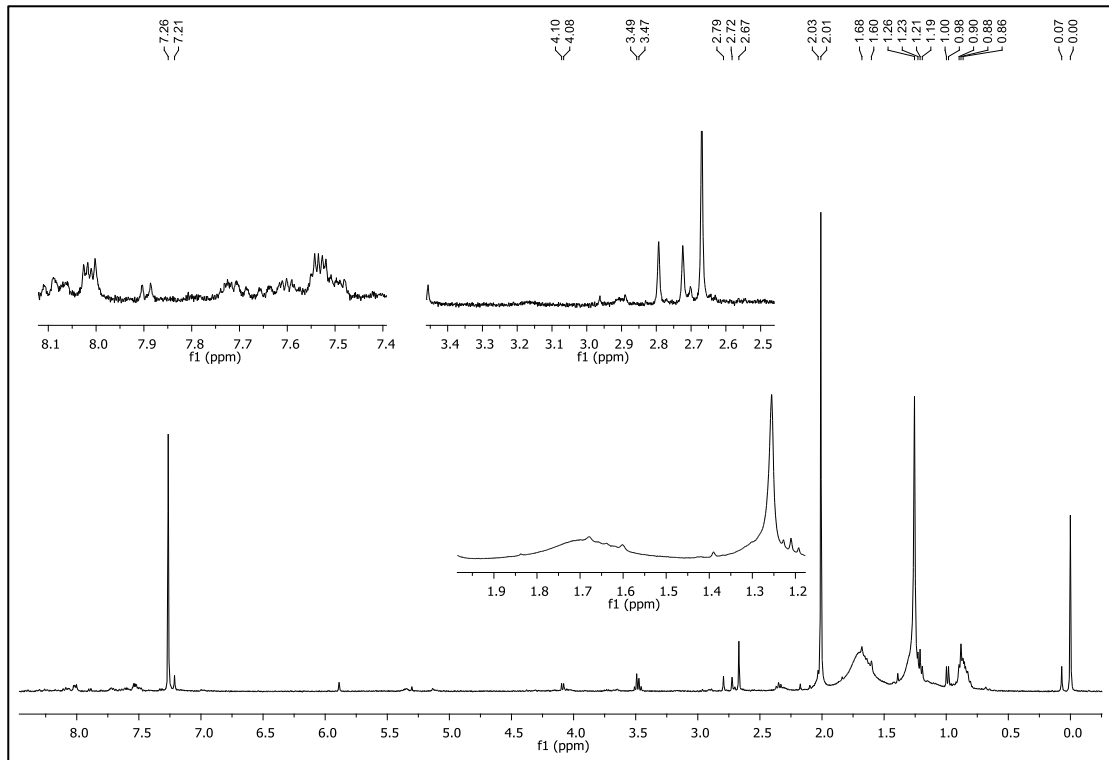


Figura 22. Espectro de Absorção x tempo para acompanhar a formação de  $I_3^-$  em 470 nm.

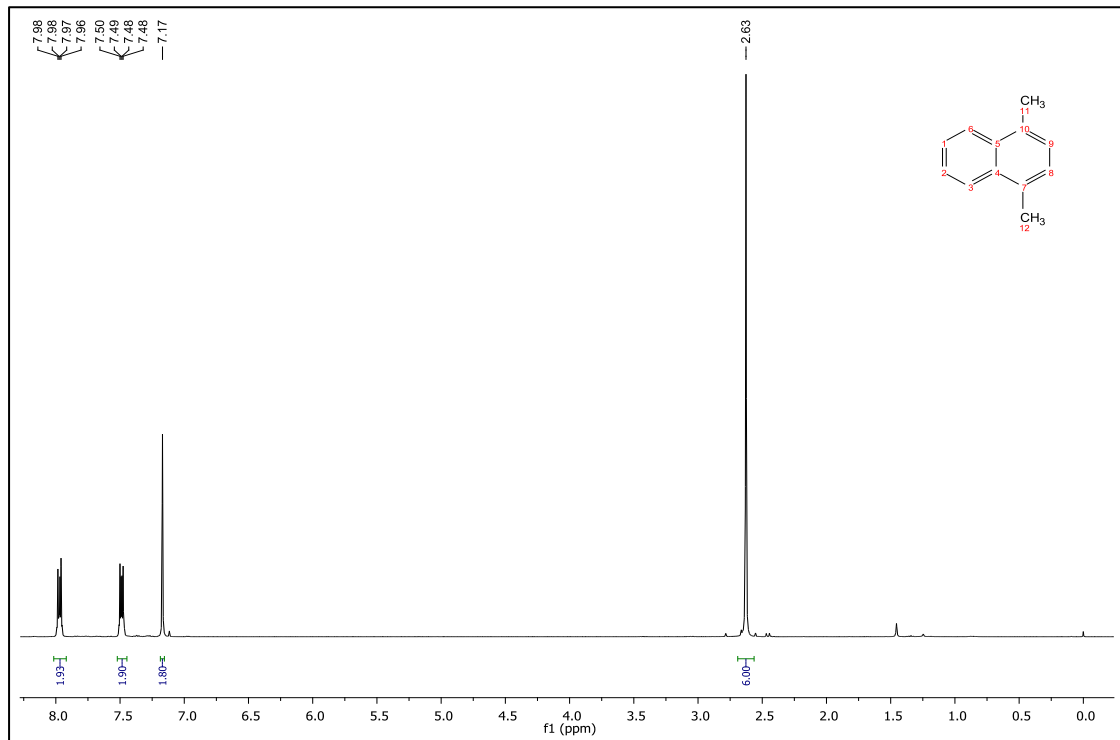
A dosagem indireta do endoperóxido mostrou uma linearidade até 90 min. Após esse tempo, a absorção de  $I_3^-$  sofreu uma diminuição, sugerindo que o DMNE está perdendo a estabilidade, devido ao elevado tempo de irradiação e aquecimento. A perda de linearidade na Figura 22 pode estar associada à formação de produtos da degradação do DMNE que não possuem a mesma função que o endoperóxido no esquema 6.

#### 4.6- Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de $^1H$

Além do método indireto de dosagem de endoperóxido, a técnica de RMN foi utilizada como uma tentativa de identificar a formação dos produtos de degradação do DMNE através do deslocamento químico dos sinais. A Figura 23 mostra a comparação entre os espectros de RMN para o DMN após ser irradiado por 2 horas e o DMN puro.



(a)



(b)

Figura 23. (a) DMN após ser irradiado por 2 horas; (b) DMN puro



Na Figura 23.a é possível verificar a presença de novos sinais em relação à Figura 23.b que foram atribuídos aos compostos gerados pela degradação do DMNE. É importante notar o aparecimento de sinais abaixo de 2,5 ppm após irradiação. Esses sinais são decorrentes da incorporação de átomos de oxigênio à cadeia carbônica, o que leva ao aparecimento dos sinais em torno de 2ppm. Ademais, o sinal largo em torno de 1,8 ppm pode ser facilmente atribuído à grupos OH. Estes grupos seriam provenientes da quebra homolítica da ligação O-O do endoperóxido, dando origem ao composto 1,4-dimetil-1,4-di-hidronaftalen-1,4-diol.

Também ficou evidente a presença do precursor DMN pelo sinal em 2,65 ppm, referentes aos hidrogênios metílicos nas posições 1 e 4. Entretanto, após a formação de produtos oxigenados, podemos notar que estes hidrogênios são deslocados para campo baixo do espectro de RMN, devido à quebra do sistema aromático (menos desblindados).

A Figura 24 abaixo demonstra um esquema com os possíveis compostos formados pela degradação de DMNE.

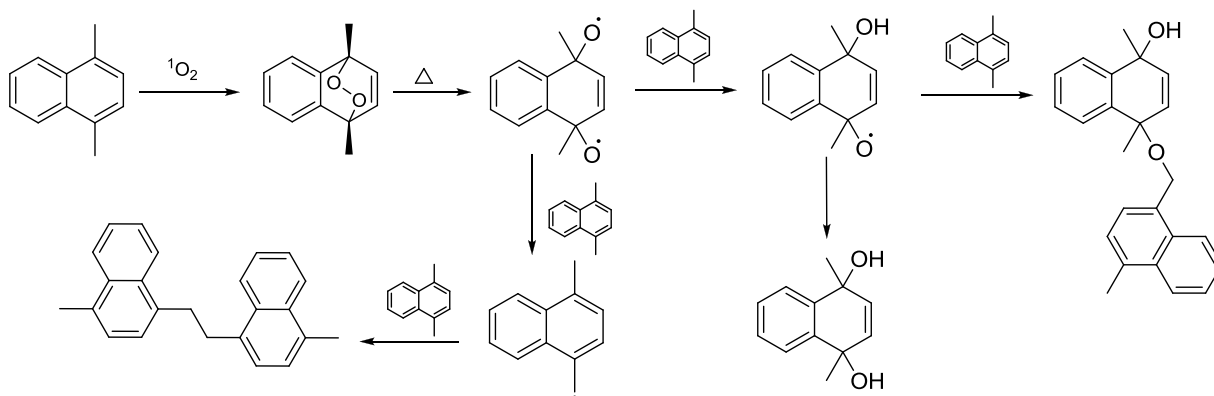


Figura 24. Esquema com os possíveis compostos formados pela degradação de DMNE.

#### 4.7- Fotodegradação de AP

Após a comprovação da geração do  $^1\text{O}_2$  pelo copolímero COP-Prt IX, o mesmo foi irradiado junto com AP com o intuito de oxidar os compostos presentes na mesma. O processo de oxidação dos componentes da AP foi acompanhado pela diminuição da intensidade de emissão da fluorescência da AP no comprimento

de onda de excitação ( $\lambda_{exc} = 300\text{nm}$ ) entre 315 a 580 nm durante 60 min. A Figura 25 abaixo apresenta os espectros do resultado da fotodegradação da AP na presença de COP-Prt IX e do teste em branco nas mesmas condições, onde a AP foi irradiada sem a presença de copolímero.

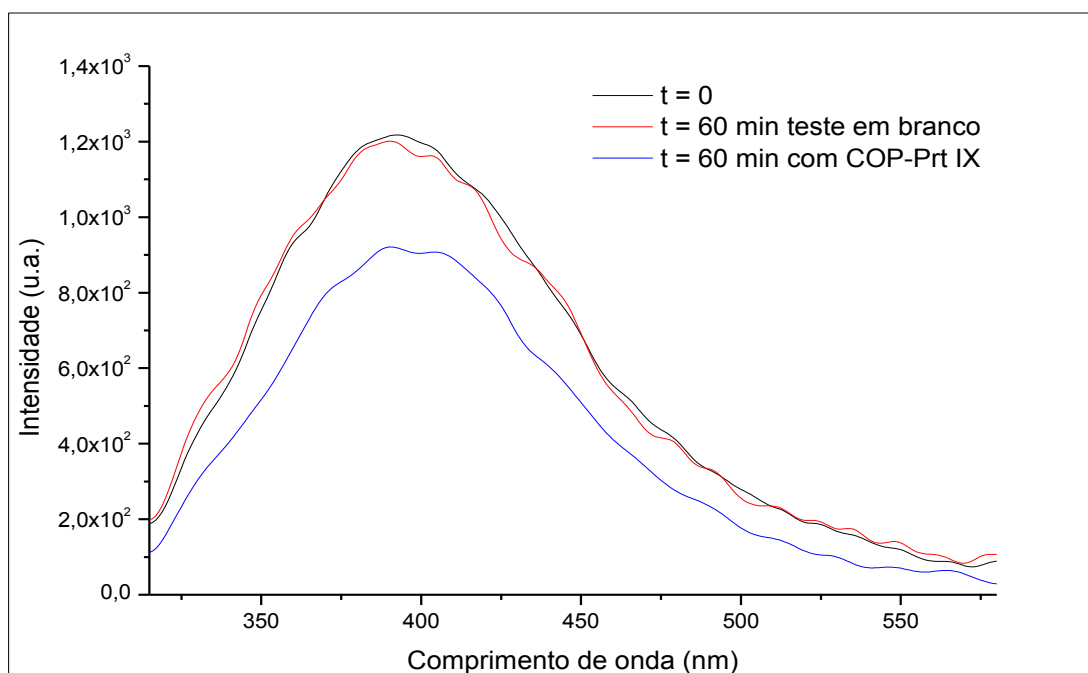


Figura 25. Espectro de emissão da AP irradiada durante 60 min com COP-Prt IX e teste em branco.

A figura acima mostra que a irradiação da AP na presença de COP-Prt IX durante 60 min foi eficaz para a queda da fluorescência no comprimento de onda de excitação, visto que, o teste em branco, onde somente a AP foi irradiada (ausência de copolímero) não apresentou queda na emissão. Tal fato indica que está ocorrendo à oxidação de um ou mais componentes presentes na AP, podendo ser assim, o copolímero funcionalizado COP-Prt IX ser uma tecnologia eficaz para a fotodegradação dos compostos orgânicos aromáticos presentes na AP.

## 5- Conclusão

- A partir do método utilizado, tornou-se viável sintetizar o copolímero de estireno e divinilbenzeno (COP).
- As reações químicas com o COP foram capazes de imobilizar o fotossensibilizador, protoporfirina IX, gerando o COP-Prt IX. Apesar das técnicas de caracterização empregadas, houve difícil visualização a respeito da imobilização do corante.
- O copolímero COP-Prt IX mostrou-se eficaz na geração de  $^1\text{O}_2$  tanto pelo método direto através do transiente de emissão em 1278nm, quanto pelo método indireto ao consumir o substrato DMN após 2 horas de irradiação.
- A aplicação de COP-Prt IX na fotodegradação da AP apresentou-se uma técnica efetiva, pois houve uma diminuição significativa da intensidade de fluorescência da AP.

## 6- Referências

AHMADUN, F.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R. A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z.; *Review of technologies for oil and gas produced water treatment*. Journal of Hazardous Materials, v. 170, p. 530-551, 2009.

ALI, S.A.; DARLINGTON, L.W.; OCCAPINTI, J. New Filtration Process cuts Contaminations from Offshore Produced Water. Oil and Gas Journal, v. 2, p.73-78, 1998.

CARDOSO, A.M., LUCAS, E.F., BARBOSA, C.C.R.; Influência das condições reacionais nas características de copolímeros de metacrilato de metila e divinilbenzeno obtidos por polimerização em suspensão. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 14, n. 3, p. 201-205, 2004.

DA MOTTA, A.R.P.; BORGES, C.P.; KISPERSTOK, A.; ESQUERRE, K.P.; ARAUJO, P.M.; BRANCO, L.P.N.; Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão. EngSanitAmbient, v.18 n.1, 2013.

DA ROCHA, L.S.; Geração de oxigênio singlete com fotossensibilizadores fixados em polímeros. Rio de Janeiro: Dissertação de mestrado –UFRJ, 1989.

DE ANDRADE, V. T.; Avaliação da toxicidade de água produzida tratada por processo evaporativo com a finalidade de reuso em solo. Rio de Janeiro: Tese de doutorado - UFRJ - COPPE, 2009.

DE LIMA, R.M.G.; WILDHAGEN, G.R.S.; DA CUNHA, J.W.S.D.; Remoção do íon amônio de águas produzidas na exploração de petróleo em áreas *offshore* por adsorção em clinoptilolita. *Quim. Nova*, v. 31, n. 5, p. 1237-1242, 2008.

DE MORAIS, J.L.; Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário. Curitiba: Tese de doutorado – UFP, 2005.

DE OLIVEIRA, K. T.; DE SOUZA, J. M.; GOBO, N. R. S.; DE ASSIS, F. F.; BROCKSOM, T. J.. Conceitos Fundamentais e Aplicações de Fotossensibilizadores do Tipo Porfirinas, Clorinas e Ftalocianinas em Terapias Fotônicas. *Revista Virtual de Química*, v. 7, n. 1, p. 310-335, 2014.

DE ROSA, M.C.; CRUTCHLEY, R.J.; Photosensitized singlet oxygen and its applications. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 233-34, p. 351-71, 2002.

DI FILIPPO, M.N.; Use of produced water in recirculating cooling systems at power generating facilities. Final Technical Report. Electric Power Research Institute – Palo Alto, 2006.

DOS SANTOS, A.L.C.; Síntese, caracterização e avaliação de materiais poliméricos com propriedades bactericidas; Rio de Janeiro: Tese de mestrado – UERJ, 2009.

FLORS, C.; NONELL, S.; Light and singlet oxygen in plant defense against pathogens: Phototoxic phenalenone phytoalexins. *Accounts of Chemical Research*, 39(5), p. 293-300, 2006.

HOSSEINI, A.; BROWN, J.E.; GWYNN J.P.; DOWDALL M.; Review of research on impacts to biota of discharges of naturally occurring radionuclides in produced water to the marine environment. *Science of total environment*, v. 438, p. 325-53, 2012.

JACINTO, J.A.; SAMPAIO, A.C.; SILVA, A.F.; CHRISTIANO, F.P.; FREIRE, N.O.; PEREIRA JUNIOR, O.A.; Tratamento da água produzida do campo de fazenda Belém (PETROBRAS, UN/RNCE) para remoção de sílica. *In: RIO OIL & GAS EXPO AND CONFERENCE* - Rio de Janeiro, 2008.

MACHADO F., LIMA E.L., PINTO J.C.; Uma Revisão Sobre os Processos de Polimerização em Suspensão. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, n. 2, p. 166-179, 2007.

MACHADO R. S.; Síntese e caracterização de microesferas porosas de poli (estireno-co-divinilbenzeno-co-metacrilato de glicidila). Porto alegre: Dissertação parcial de mestrado – UFRS – Instituto de Química, 2008.

MEDEIROS, H.L.S.; Estudo da adsorção do cálcio e estrôncio da água produzida utilizando carvão babaçu. Natal, RN: Dissertação de mestrado – UFRN – Centro de tecnologia, 2015.

MELO, M.; SCHLUTER, H.; FERREIRA, J.; MAGDA, R.; JÚNIOR, A.; AQUINO, O.; Advanced performance evaluation of a reverse osmosis treatment for oil field produced water aiming reuse. *Desalination*, v. 250, n. 3, p.1016-1018, 2010.

OLIVEIRA, R.C.S.; Fotossensibilizadores immobilizados em sílica nanométrica quimicamente modificada com grupo amino: síntese, caracterização e aplicação na fotodegradação de componentes orgânicos em água de produção. Rio de Janeiro: Dissertação de mestrado – UFRJ – IQ, 2014.

PEACOCK, P.; Beneficial use of produced water in the Indian basin field: Eddy County. NM. In: Ground water protection council produced water conference, Colorado Springs. Anais. Midland: MarathinOilCompany, 2002.

RODRIGUES, M.B.; Degradação de espécies químicas de relevância ambiental utilizando-se processo oxidativos avançados. Curitiba: Dissertação de mestrado – UFP, 2013.

Ronsein G. E., Miyamoto S., Bechara E., Di Mascio P.; Oxidação de proteínas por oxigênio singlete: mecanismos de dano, estratégias para detecção e implicações biológicas. Química Nova, v. 29, n. 3, p. 563-568, 2006.

SOUZA, R.S; Estudo sobre a oxidação do petróleo causada por oxigênio na presença de peróxido de benzoíla. Rio de Janeiro: Projeto final de curso – UFRJ, 2002.

SPAGNUL, C., TURNER, L.C., BOYLE, R.W.; Immobilized photosensitizers for antimicrobial applications. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, v. 150, p. 11-30, 2015.

THOMAS, J.E.; Processamento Primário de Fluidos. In: Fundamentos de Engenharia de Petróleo. Ed. Interciência, RJ, cap. 9, p. 255-267, 2001

VEIL, J. A. et al.; *Research to improve water-use efficiency and conservation: Technologies and Practice*. House of Representatives, Subcommittee on Energy and Environment, Committee on Science and Technology. Washington-DC, 2007.

Yuan, H.G., Kalfas G., Ray, W.H.; Suspension polymerization, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 31:2-3, p. 215-299, 1991.

YOO, S.; LEE, S.; Reduction of organic compounds with sodium borohydride-copper(II) sulfate system. Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 9, DaedeogDanji, Chungnam, South Korea, 1990.