

Imobilização de dióxido de titânio em filmes poliméricos para emprego em fotocatalise

Titanium dioxide immobilization in polymeric films for photocatalysis use

RESUMO

Lucas Damiano Silveira
lucas.damiao@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Rubiane Ganascim Marques
rubianemarques@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Luciana de Souza Moraes
lucianamoraes@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

A recente área de pesquisa voltada à fotocatalise heterogênea tem demonstrado resultados excelentes no que diz respeito a degradação de efluentes, em especial quando há compostos recalcitrantes, que não são tratáveis por métodos convencionais. Considerando ainda o fato de que uma ampla gama de resíduos é descartada de maneira incorreta por não haver tratamento adequado, a utilização da fotocatalise em grande escala poderia ser uma solução. Entretanto, para que essa operação seja viável, é recomendável que o catalisador, dióxido de titânio (TiO_2), seja imobilizado em uma superfície a fim de facilitar o processo de separação do mesmo do efluente tratado. Filmes poliméricos como os de poliestireno podem ser utilizados como tais suportes, explorando algumas de suas qualidades, assim como sua fácil produção advinda do reciclo do poliestireno expandido.

PALAVRAS-CHAVE: Meio ambiente. Poliestireno. Processos oxidativos avançados.

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



ABSTRACT

The recent research area focusing on heterogeneous photocatalysis has shown excellent results in effluent degradation, especially when recalcitrant compounds, which cannot be treated by conventional methods, are present. Yet, a wide range of residues are discarded incorrectly by inadequate treatment, the use of large-scale photocatalysis could be a solution. However, for this operation to be viable, it is recommended to immobilize the catalyst, titanium dioxide (TiO_2), on a surface in order to facilitate its separation from treated effluent. Polymeric films such as polystyrene can be used as supports, exploiting some of its quality, as well as its easy production from polystyrene (styrofoam) recycling.

KEYWORDS: Environment. Polystyrene. Advanced oxidation processes.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a contaminação de corpos receptores por efluentes industriais tem aumentado consideravelmente, assim como a frequência de agentes tóxicos e resistentes aos métodos convencionais de tratamento (como: coagulação; floculação; adsorção com carvão ativado; precipitação; degradação biológica dentre outros) nesses efluentes, tornando-se um notório problema ambiental e social (BRITO e SILVA, 2012).

Denominamos esses compostos tóxicos e resistentes como recalcitrantes ou refratários. Segundo Almeida (2004), os organismos normalmente presentes em sistemas biológicos de tratamento são incapazes de biodegradar esses compostos, causando um efeito acumulativo quando lançados nos corpos receptores e podendo assim atingir concentrações superiores a dose letal de alguns seres vivos.

Melo (2008) afirma que os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido amplamente estudados, pois demonstram excelentes resultados na degradação de efluentes persistentes. Os POAs são baseados na formação de radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$), moléculas oxidantes, que devido a sua alta reatividade podem reagir com uma ampla gama de compostos ocasionando a sua degradação em compostos inócuos como CO_2 e água (NOGUEIRA e JARDIM, 1997).

Um dos POAs que mais se destaca é a fotocatalise heterogênea, processo caracterizado por reações redox induzidas por radiação, que ocorrem na superfície de semicondutores minerais (catalisadores), sendo o dióxido de titânio (TiO_2) o mais utilizado (FERREIRA e DANIEL, 2004).

Segundo Chiavenato (2017), devido ao dióxido de titânio ser um semicondutor, em seu estado habitual, não há condução de eletricidade. Entretanto, com a adição de energia igual ou superior ao seu *band-gap*, os elétrons excitados são deslocados para a banda superior (banda de condução), gerando pares elétron/lacuna. Esses pares podem migrar para a superfície onde ocorre a absorção de H_2O e OH^- gerando o radical $\text{OH}\cdot$.

Apesar do dióxido de titânio ser amplamente utilizado como catalisador, sua reutilização é comprometida devido ao tamanho de sua partícula, extremamente pequena, dificultando o processo de separação do efluente tratado. Uma solução seria a imobilização do TiO_2 em um suporte adequado (MERG, *et al.*, 2010).

Saleiro (2010) afirma que o suporte escolhido deve apresentar algumas características para que não afete negativamente a fotocatalise: boa estabilidade mecânica, forte ligação físico-química entre as moléculas do catalisador e facilidade de remoção do meio aquoso. Filmes de poliestireno podem ser uma solução para imobilizar o catalisador, pois além de possuírem as propriedades descritas acima, são facilmente produzidos, a baixo custo, tendo em vista a reciclagem do poliestireno expandido.

Com isso, a proposta do presente trabalho é avaliar a viabilidade da utilização de filmes de poliestireno produzidos a partir da reciclagem do produto

na sua forma expandida (isopor), para a imobilização de dióxido de titânio, visando sua aplicação em fotocatalise.

MATERIAIS E MÉTODOS

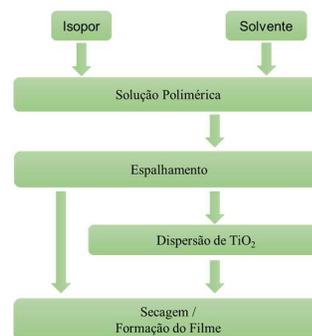
Os materiais utilizados para o presente trabalho foram:

- Poliestireno expandido (advindo de reciclagem)
- Dióxido de titânio P25 (Evonik, 89% anatase e 11% rutilo)
- Solvente (acetato de etila)
- Placas de petri ($\phi = 90\text{mm}$)
- Solução padrão aquosa de azul de metileno ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Em um ambiente controlado (capela) e com auxílio de um agitador mecânico, preparou-se duas soluções com diferentes concentrações em massa de poliestireno expandido sendo 20% (m/m) e 30% (m/m), utilizando como solvente acetato de etila.

Após o preparo das soluções, as mesmas foram espalhadas em placas de petri até formação de uma fina película, e sobre as quais foram dispostas massas conhecidas (25 g ou 50 g) de catalisador, TiO_2 , disperso de maneira uniforme. Em seguida, as placas ficaram em repouso, em superfície nivelada, até total evaporação do solvente, para a formação dos filmes. A evaporação dos filmes se deu por duas formas: por evaporação lenta, com a placa coberta (mantendo-se apenas uma pequena abertura para saída do solvente), e por evaporação rápida, com a placa descoberta. A figura 1 demonstra o fluxograma do processo.

Figura 1 – Fluxograma do processo de produção dos filmes



Fonte: Autoria própria.

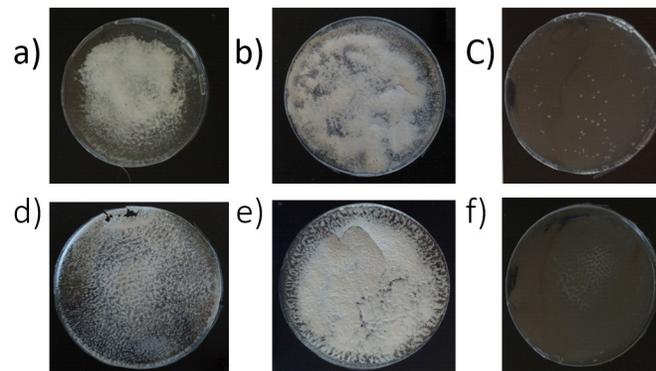
A fim de avaliar a viabilidade do emprego dos filmes produzidos em fotocatalise heterogênea, os mesmos foram submetidos a testes de adsorção e testes fotocatalíticos. Os testes de adsorção foram realizados com uma solução padrão aquosa de azul de metileno, utilizando filmes com e sem catalisador, para verificar a adsorção do corante no catalisador suportado e também nos próprios filmes de poliestireno. Após 60 minutos de agitação, com auxílio de um

espectrofotômetro determinou-se o espectro de absorção UV – Vis. Os testes fotocatalíticos foram implementados de maneira semelhante aos de adsorção, contudo as amostras foram expostas a lâmpada germicida UV-C (18 W). Após diferentes tempos de exposição (com tempo máximo de 120 minutos), a concentração da solução foi determinada com auxílio do espectrofotômetro, por meio de espectros de absorção. Para fins de comparação, foram realizados testes de fotólise (amostra de solução sem adição de catalisador).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 2 apresenta os resultados obtidos na produção dos filmes.

Figura 2: Resultados da produção de filmes: a) poliestireno (PS) 30%, com 0,25 g de TiO_2 ,
 b) PS 30% + 0,50 g de TiO_2 , c) PS 30%, d) PS 20% + 0,25 g de TiO_2 ,
 e) PS 20% + 0,50 g de TiO_2 , f) PS 20%.



Fonte: Autoria própria.

Em termos de rigidez mecânica, os filmes produzidos com uma proporção maior de poliestireno na solução polimérica se demonstraram notoriamente mais rígidos, afetando a maleabilidade e o manuseio dos mesmos.

A quantidade de catalisador é outro parâmetro que afeta a formação dos filmes: o aumento dessa massa interfere na polimerização, formando filmes mais quebradiços, o que se verifica, por exemplo, pela presença de rachaduras nos filmes, como mostrado na Figura 2 (e).

A aderência do catalisador no filme polimérico é um fator importante, pois é um fator que evita a adição de um processo posterior para separar as partículas de fotocatalisador do efluente tratado. Todos os filmes produzidos com catalisador disperso apresentaram boa aderência. No entanto, para os produzidos via evaporação lenta, as partículas de catalisador migraram para o interior do filme polimérico, o que inviabiliza a atividade catalítica. Os filmes produzidos com solução 30% de poliestireno e secagem rápida apresentaram maior teor de partículas de catalisador na superfície.

Tendo sido verificada a aderência do catalisador no suporte (filmes poliméricos), foram realizados, em seguida, ensaios fotocatalíticos, para avaliar a eficiência do dióxido de titânio suportado na fotodegradação de um corante (azul

de metileno). É esperado que os resultados de degradação obtidos, para uma mesma fração de tempo, utilizando o catalisador imobilizado, seja inferior em comparação com o catalisador disperso no meio, pois a área de contato é menor tendo em vista que uma parte da mesma é utilizada para fixar o catalisador no suporte. Todavia, como a fotocatalise heterogênea é um processo no qual não existe limite na transferência de massa, esse prejuízo poderia ser compensado aumentando o tempo de reação, ou aumentando a quantidade de catalisador empregado no tratamento.

Os testes de adsorção e de fotocatalise realizados comprovaram a presença de catalisador na superfície dos filmes produzidos, sendo mais expressivos para os filmes sujeitos a evaporação rápida. Todos os espectros apresentaram redução nos picos de absorção, indicando a degradação do corante, embora em níveis inferiores aos obtidos para o catalisador disperso. Esse resultado é um indicativo da manutenção da atividade do dióxido de titânio que permaneceu na superfície do filme polimérico, e também mostra que a utilização de filmes poliméricos produzidos por meio de reaproveitamento de poliestireno expandido como suporte para o dióxido de titânio é viável. Contudo, ainda há muito espaço para melhoria da técnica de imobilização, permitindo aumentar a eficiência do processo de degradação por fotocatalise.

Os resultados obtidos nesses ensaios foram apresentados e publicados nos anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica (COBEQ-IC), realizado entre os dias 21 e 24 de julho de 2019 na cidade de Uberlândia/MG. Por esse motivo, os mesmos não serão reproduzidos nesse trabalho.

CONCLUSÃO

Os filmes de poliestireno demonstram ter propriedades interessantes para serem exploradas no emprego como suporte para partículas de tamanho reduzido, como o dióxido de titânio utilizado em fotocatalise, pois facilita a remoção do catalisador do efluente tratado, sem afetar negativamente o processo fotocatalítico. Entretanto há espaço para melhorias, visando aumentar a área de contato para que seja possível alcançar resultados semelhantes aos da fotocatalise quando utilizado catalisador disperso.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte da UTFPR, Câmpus Apucarana, para a realização do trabalho.

REFERENCIAIS

ALMEIDA, E; ASSALIN, M. R; ROSA, M. A; DURÁN, N. **Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio**. Quím. Nova. V. 27, 2004.

BRITO, N. N DE; SILVA, V. B. M. **Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental**. Revista eletrônica de engenharia civil. V. 1, p. 36-37, 2012.

CHIAVENATO, F. F. Aplicação do processo de fotocatalise heterogênea para

degradação do triclosan. 2017.

FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. **Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário.** Eng. Sanit. Ambiente. V. 9, p.335-342, 2004.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. **Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados.** Quím. Nova, V. 32, p. 188-197, 2009.

MERG, C. J.; ROSSETT, F.; PENHA, G. F.; PERGHER, C. B. S. **Incorporação de dióxido de titânio em zeólitas para emprego em fotocatalise heterogênea.** Quim. Nova. V. 33, p. 1525-1528, 2010.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental.** Quím. Nova, V. 21, 1998.

SALEIRO, G. T.; CARDOSO, S. L.; TOLEDO, R.; HOLANDA, J. N. F. **Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha,** Cerâmica 56, 162-167, 2010.