

## DESENVOLVIMENTO DE SUPORTES POLIMÉRICOS PARA $\text{TiO}_2$ EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA PARA DESTRUIÇÃO DE CONTAMINANTES EM FASE GASOSA

*Oliveira, M.P.\*, Curcio M.S., Waldman W.R., Canela M.C.\*\**

UENF/Laboratório de Ciências Químicas

\*michelpicanco@gmail.com; \*\* mccanela@uenf.br

**Resumo** - Devido a grande quantidade de poluentes lançados na atmosfera, há uma necessidade crescente da descontaminação da mesma. A fotocatalise heterogênea tem sido uma das novas alternativas para destruição destes poluentes. No entanto, a sua utilização em fase gasosa demanda a necessidade de fixação do semicondutor utilizado na fotocatalise em um substrato rígido e de baixo custo. Neste trabalho foi estudada a impregnação com  $\text{TiO}_2$  na forma sol gel e suspensão de P-25 da Degussa em polipropileno (PP) e poliéster (PES) para utilização em fotocatalise heterogênea, utilizando a técnica de *dip-coating* e aquecimento com termo-prensa. Os testes de caracterização mostraram que os dois polímeros fixaram o  $\text{TiO}_2$  em sua superfície, porém com menor eficiência para o PP com sol gel. Os filmes sintetizados apresentaram atividade fotocatalítica para a degradação de azul de metileno (~24%), apresentando uma menor degradação apenas para o PP-sol gel (15%), mostrando a viabilidade e aplicação dos mesmos em processos fotocatalíticos.

**Palavras-chave** - Fotocatalise, polímeros, polipropileno, poliéster, azul de metileno.

**Área do conhecimento:** Química

### Introdução

A fotocatalise heterogênea é um processo catalítico baseado na utilização de um semicondutor que é ativado pela luz, gerando espécies reativas (radicais hidroxilas) que reagem com diferentes compostos no tratamento de efluentes e na purificação de atmosferas poluídas (Alberici e Jardim, 2001; Peral *et al.*, 1997). O semicondutor mais utilizado é o  $\text{TiO}_2$  devido a sua boa estabilidade química, baixo custo e baixa toxicidade.

O  $\text{TiO}_2$  pode ser utilizado em forma de suspensão ou imobilizado sobre um substrato sólido. No primeiro caso, muitas vezes é

inviável, pois é necessária uma etapa de separação do semicondutor. Portanto, várias são as tentativas de imobilizar o  $\text{TiO}_2$ , em diferentes materiais como: aço inoxidável (Chen e Mao, 2007), quartzo (Pozzo *et al.*, 2000), cerâmicas (Grzechulska, 2003) e materiais poliméricos, como o PET (polietileno tereftalato) (Sanchez *et al.*, 2006). As vantagens de se utilizar os suportes poliméricos é que possuem baixo valor agregado, apresentam boa resistência mecânica e são leves.

Neste trabalho, foram testados dois polímeros e dois tipos de impregnação de  $\text{TiO}_2$  para avaliar a eficiência no processo de fixação e atividade fotocatalítica.

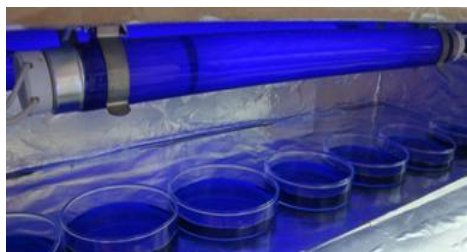
## Metodologia

As formas de  $\text{TiO}_2$  utilizadas foram: suspensão em 1% (m/v) de  $\text{TiO}_2$  P-25 Degusa em água e  $\text{TiO}_2$  na forma de sol gel, preparado com  $\text{Ti}(\text{i-PrO})_4$  (Aldrich). Para o suporte do  $\text{TiO}_2$  utilizou-se dois polímeros, filmes de PP, (polipropileno), e filmes de PES, (poliéster). Desta forma, neste trabalho foram analisados 4 conjuntos de catalisadores: PP sol gel, PP P-25, PES sol gel, e PES P-25.

Os filmes poliméricos de espessura de 0,15 mm foram cortados em quadrados de 16,00  $\text{cm}^2$ , lavados e secos a temperatura aproximada de 40°C. Depois de secos, os filmes foram mergulhados na suspensão de  $\text{TiO}_2$  P-25 ou no  $\text{TiO}_2$  sol gel, e secos a temperatura de 40°C. Esta etapa foi repetida por 3 vezes. Depois de secos, os filmes foram levados a uma termo-prensa (Marcone), por 4 min. Os filmes de PP foram submetidos a uma temperatura de 140°C e pressão de 6 toneladas; enquanto que para o PES foi utilizado 180°C e mesma pressão do PP.

Os catalisadores foram caracterizados por MEV (microscopia eletrônica de varredura acoplado a fluorescência de raios-X), onde foi analisada a superfície do filme, dispersão do  $\text{TiO}_2$  e sua fixação, EDS (espectrometria de energia dispersiva de raios-x), para comprovar a existência de titânio. Os filmes passaram por um teste de lixiviação para verificar a perda de  $\text{TiO}_2$  e a água de lavagem foi analisada por ICP-AES (espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente). Também foram realizadas análises de DRX (difratometria de raios-X) para verificar a forma cristalina do  $\text{TiO}_2$  suportado sobre o filme e assim verificar a presença de rutilo e anatásio, formas cristalinas mais comuns do  $\text{TiO}_2$ .

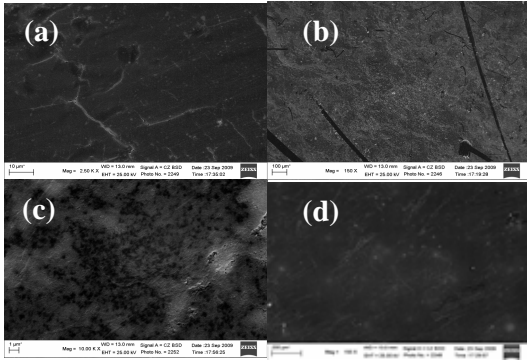
Para a análise da atividade fotocatalítica dos filmes utilizou-se uma solução de azul de metileno ( $4,0 \times 10^{-3}$  g/l). Cada teste foi composto de 16 amostras (Placas de Petri com 20 ml da solução e um filme de fotocatalisador), sendo que 8 amostras foram irradiadas com uma fonte artificial de luz (figura 1), (lâmpada de luz negra que transmite radiação na faixa do UV-A), e as outras 8 foram deixadas no escuro sem interferência de qualquer fonte de luz. As amostras foram retiradas em tempo pré-determinado e sempre analisando, no mesmo tempo, uma amostra irradiada e uma não irradiada. O teste foi monitorado por um espectrofotômetro UV-VIS (Shimadzu.1601 PC) no comprimento de onda de 663 nm.



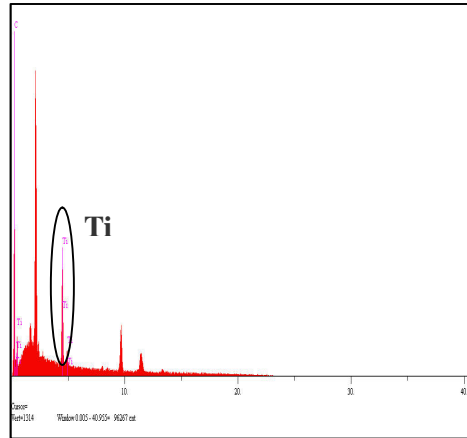
**Figura 1.** Câmara de Irradiação, para o teste fotocatalítico.

## Resultados

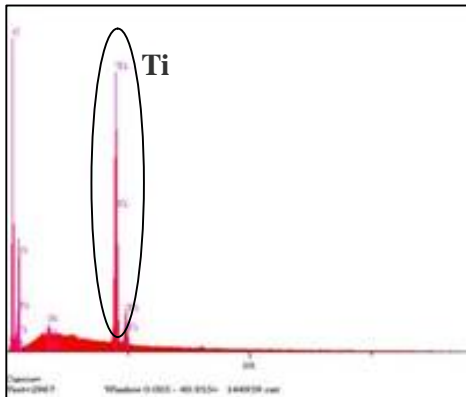
Através das imagens obtidas pelo MEV pode-se observar que o  $\text{TiO}_2$ , tanto na forma sol gel como na forma de suspensão, ficou disperso homogeneamente sobre a superfície do polímero (figura 2). Com o EDS comprovou-se a presença de uma grande quantidade de titânio em todos os fotocatalisadores, porém, uma menor quantidade nas amostras do conjunto PP sol gel, o qual pode ser atribuído a pouca afinidade da solução de sol gel com o PP (figuras 3 a 6).



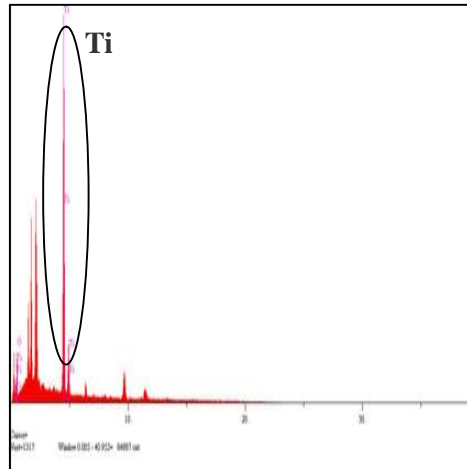
**Figura 2.** MEV dos filmes. (a) PES sol gel; (b) PES P-25; (c) PP sol gel; (d) PP P-25.



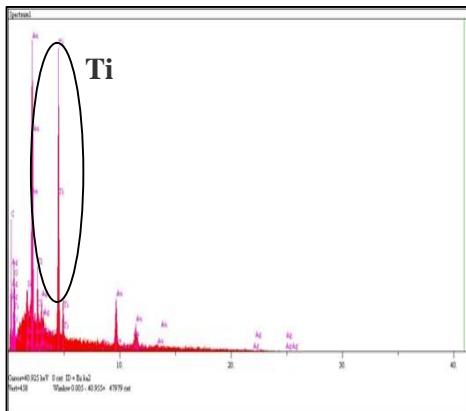
**Figura 5:** PP sol gel



**Figura 3:** EDS PES sol gel



**Figura 6:** PP P-25



**Figura 4:** PES P-25

Nas figuras 7a e 7b é possível ver os difratogramas de raios-X do polipropileno impregnados com  $\text{TiO}_2$  sol gel e P-25, respectivamente. Os difratogramas para as amostras de poliéster não são mostradas porque o próprio polímero apresenta um sinal que dificulta a visualização do pico referente ao  $\text{TiO}_2$  anatásio.

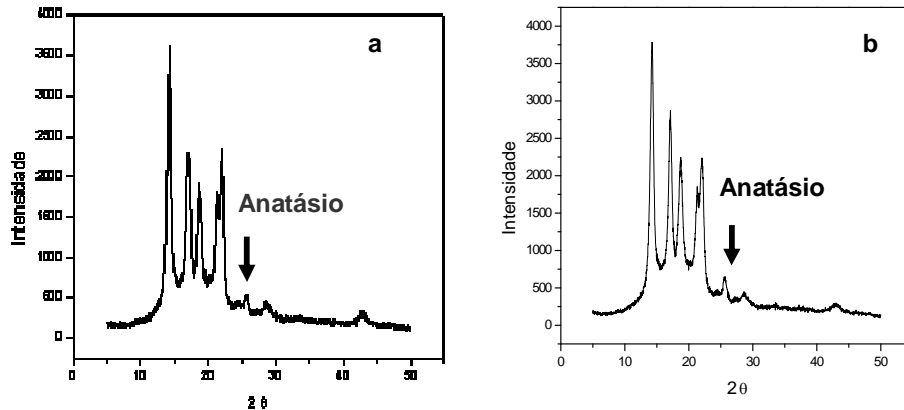


Figura 7: Espectro de difração de raios-X do PP sol gel(a) e PP P-25 (b)

Com os resultados dos testes fotocatalíticos obteve-se o gráfico da figura 9, no qual observa-se uma degradação do azul de metileno de aproximadamente 22% tanto para o PES sol gel quanto para o PES P-25,

enquanto que para o PP P25 houve uma degradação de aproximadamente 24%, e para o PP sol gel a degradação foi próxima de 15%.

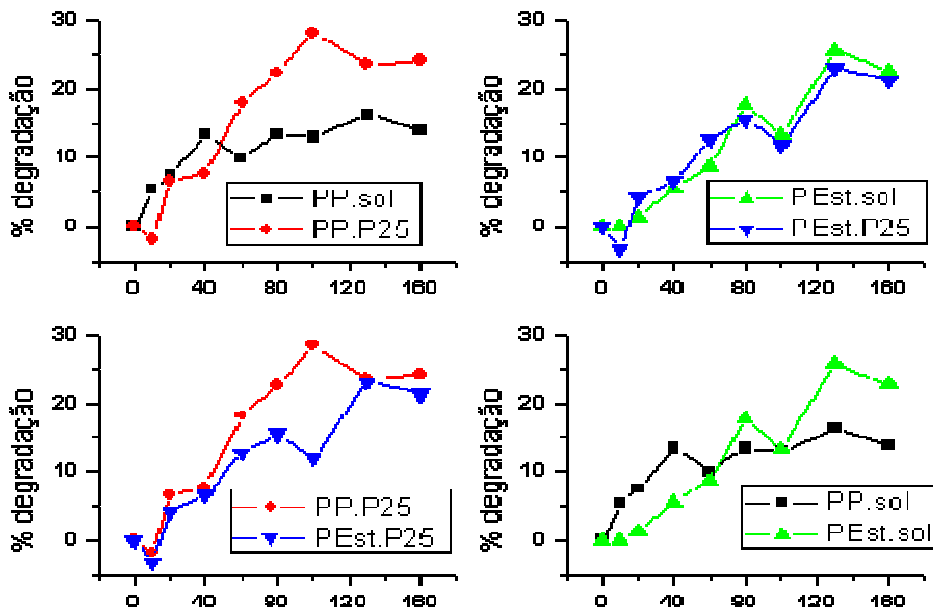


Figura 09: Teste fotocatalítico com azul de metileno.

## Discussão

Através dos resultados obtidos pela caracterização dos fotocatalisadores, pode-se observar que o titânio ficou aderido nos polímeros de forma bem homogênea. Quanto à fixação do  $\text{TiO}_2$ , não há como ter uma precisão, embora os testes de lixiviação mostraram que apenas o PP impregnado com sol gel e sem ir para a termo prensa tenha sofrido uma lixiviação mensurável, ou seja, tenha sido possível analisar Ti na água de lavagem. Com os resultados de EDS pode-se observar que o fotocatalisador PP-sol gel possui uma menor quantidade de Ti, o que comprova sua menor atividade fotocatalítica, enquanto que para os outros fotocatalisadores não houve variação significativa na quantidade de titânio, justificando sua semelhança na atividade fotocatalítica. Através dos difratogramas de raios-X podemos observar a presença da forma cristalina anatásio nos filmes de PP. O  $\text{TiO}_2$  anatásio é a forma ativa do titânio em fotocatalise. No caso do PES não foi possível determinar a presença de picos referentes ao anatásio devido a um sinal bastante intenso do próprio polímero no difratograma de raios-X destas amostras.

Os resultados da atividade fotocatalítica mostraram que a diferença de degradação do azul de metileno entre os plásticos e os diferentes tipos de impregnação, apenas foi observada para o PP, quando impregnado com sol gel. Este resultado é concordante com o resultado de EDS que mostra a presença de uma menor quantidade de fotocatalisador no filme e portanto, menor atividade fotocatalítica. De maneira geral, estes valores são relativamente baixos, considerando que a média de fotocatalise é de aproximadamente 10%, Logo, teve-se em torno de 15% de degradação, embora tenha havido atividade

fotocatalítica, mesmo com a baixa área de fotocatalisador utilizada no teste de atividade.

## Conclusão

Com os resultados obtidos pode ser observado que os suportes poliméricos impregnados com  $\text{TiO}_2$  através da metodologia utilizada neste trabalho gerou filmes com atividade fotocatalítica e com boa fixação do catalisador. Portanto, os polímeros estudados possuem características muito promissoras para a aplicação na fotocatalise heterogênea, pois os mesmos possuem baixo custo, são maleáveis, não absorvem significativamente na região do UV-A, e isto faz com que os mesmos não sofram muita degradação quando expostos a luz do sol, ou até mesmo quando expostos a radiação artificial.

## Agradecimentos

UENF/CNPQ-PIBIC e FAPERJ

## Referências

- ALBERICI, R. M., M. C. CANELA, M. N. EBERLIN, AND W. F. JARDIM. (2001). Catalyst Deactivation in the Gas Phase Destruction of Nitrogen-Containing Organic Compounds Using  $\text{TiO}_2$ /UV-VIS. **Appl. Catal., B: Environ.**, 335: 1-19
- PERAL, J., DOMÈNECH, X. E OLLIS, D.F. (1997), Heterogeneous Photocatalysis for Purification, Decontamination and Deodorization of Air. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, 70:117-140.
- CHEN, X.; MAO, S. S. (2007), Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications, **Chem. Rev.**, 107: 2891-2959

POZZO, R.L.; GIOMB, J.L.; BALTANAS, M.A.; CASSANO, A.E.; The Performance on a Fluidized Bed Reactor of Photocatalysts Immobilized onto Inert Supports .**Catal. Today** 62 (2000) 175

GRZECHULSKA, J.; MOROWSKI, A. W.; Photocatalytic labyrinth flow reactor with immobilized P25 TiO<sub>2</sub> bed for removal of *phenol* from water. **Appl Catal. B: Environ.** 46 (2003) 415

SÁNCHEZ, B.; CORONADO J.M.; CANDAL R., PORTELA, R.; TEJEDOR, I.; ANDERSON M.A., TOMPKINS, D.; LEE, T. Preparation of TiO<sub>2</sub> coatings on PET monoliths for the photocatalytic elimination of trichloroethylene in the gas phase, **Applied Catalysis B: Environmental**, v.66, p. 295–301, 2006.