

Síntese e caracterização de espumas de poliuretano/argila/nióbio visando a degradação do corante Rodamina B

Synthesis and characterization of polyurethane/clay/niobium foams for degradation of the Rhodamine B dye

Samanta Teixeira Medeiros¹, Laís Jarenko da Cruz², Elenice Hass Caetano Lacerda³, Marcus Vinícius de Liz⁴, Juliana Regina Kloss⁴

RESUMO

A indústria têxtil utiliza corantes com estruturas complexas e os processos convencionais não são eficientes para o tratamento dos efluentes gerados. Processos Oxidativos Avançados (POAs) são técnicas que podem ser empregadas, utilizando materiais com propriedades de adsorção e catálise. Neste contexto, as argilas são elementos naturais, com propriedade de adsorção e capacidade de suporte para catalisadores, que podem ser associados ao Nióbio (Nb_2O_5), um metal de condução, passível de ser utilizado como catalisador em reações de fotocatalise heterogênea. Poliuretano (PU) é um material versátil, utilizado na remediação de meios aquosos e pode servir como suporte para a argila e o nióbio. Neste trabalho, foram sintetizadas espumas rígidas de PU com adição de argila modificada com Nb_2O_5 , e foram realizados testes para degradação do corante rodamina B. Os testes de fotodegradação foram realizados com solução de rodamina B a 10 mg.L^{-1} , em reator de 300 mL, com lâmpada de vapor de mercúrio e 0,10 g de cada composição de espuma, apresentando até 65% de descoloração para PU/argila- Nb_2O_5 . Os resultados indicam possibilidade de aplicação industrial, tendo em vista a remediação do efluente e o reuso dos recursos hídricos.

PALAVRAS-CHAVE: corante orgânico; efluente têxtil; fotocatalise heterogênea; polímero celular.

ABSTRACT

The textile industry uses dyes with complex structures and conventional processes are not efficient for treating the effluents generated. Advanced Oxidative Processes (AOPs) are techniques that can be employed, using materials with adsorption and catalysis properties. In this context, clays are natural elements, with adsorption properties and support capacity for catalysts, which can be associated with Niobium (Nb_2O_5), a conductive metal, capable of being used as a catalyst in heterogeneous photocatalysis reactions. Polyurethane (PU) is a versatile material used in the remediation of aqueous media and can serve as a support for clay and niobium. In this work, rigid PU foams were synthesized with Nb_2O_5 modified clay and tests were carried out for degradation of the rhodamine B dye, using samples of PU/ Nb_2O_5 and PU/clay. Photodegradation tests were carried out with rhodamine B solution at 10 mg.L^{-1} , in a 300 mL reactor, with a mercury vapor lamp and 0.10 g of each foam composition, showing up to 65% discoloration for PU/clay- Nb_2O_5 . The results indicate the possibility of industrial application, with a view to remediating the effluent and reusing water resources.

KEYWORDS: organic dye; textile effluent; heterogeneous photocatalysis; cellular polymer.

¹ Bolsista da Fundação Araucária. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil. E-mail: samantamedeiros@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 1767194028205556.

² Mestranda do PPGCTA no Departamento Acadêmico de Química e Biologia. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil. E-mail: laiscruz@alunos.utfpr.edu.br ID Lattes: 4422173742747475.

³ Bolsista DTI-A CNPq no Departamento Acadêmico de Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil. Email: elenicecaetano@hotmail.com. ID Lattes: 3542407181583407.

⁴ Docentes do Departamento Acadêmico de Química e Biologia. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil. E-mail: marcusliz@utfpr.edu.br. ID Lattes: 695931768644394 E-mail: julianakloss@utfpr.edu.br. ID Lattes: 3968800900294945.

INTRODUÇÃO

A indústria têxtil vem utilizando corantes com estruturas cada vez mais difíceis de serem degradadas, pois se busca durabilidade no produto. Os efluentes gerados durante o processo podem apresentar toxicidade e gerar prejuízos para os seres vivos caso sejam descartados no meio ambiente sem o devido tratamento. Os tratamentos convencionais não são eficazes, sendo necessário associar técnicas mais efetivas para sua remediação. Técnicas como os processos oxidativos avançados (POAs) vêm ganhando destaque no que diz respeito à recuperação de efluentes, seja para descarte adequado, reduzindo os danos ao meio ambiente, ou para reuso dos recursos hídricos, tendo em vista gerar economia para a indústria. ^[1]

Neste contexto, a literatura apresenta trabalhos sobre espumas de poliuretano com alta capacidade de adsorção e a possibilidade de incorporar materiais com propriedades de condução que se somam, de acordo com a aplicação final e, que tem ganhado destaque no meio científico em pesquisas para remediação de meios aquosos por conter em sua estrutura grupos funcionais, como NH e C=O da ligação uretânica, considerados sítios potenciais de adsorção para interação com os corantes. O poliuretano (PU) é um polímero obtido através da reação entre um polioliol e um diisocianato. É um material versátil com aplicações também em vários setores, como construção civil, indústria automotiva, de eletrodomésticos, indústria têxtil, entre outras. ^[2]

As argilas são materiais naturais que compreendem os grãos menores do que 0,002 mm de diâmetro. São constituídos majoritariamente por silicatos de alumínio, ferro e magnésio, organizados em folhas lamelares ordenadas. Podem ser divididas em grupos 1:1, formados por uma lâmina tetraédrica de silício e uma lâmina octaédrica de alumínio, ou 2:1, sendo duas lâminas de silício para uma de alumínio, que por sua vez também apresentam sítios ativos de adsorção. Argilas do tipo 2:1 expansivas permitem que a água adentre sua estrutura carregando contaminantes que ficam adsorvidos entre silício e alumínio. As argilas também se destacam por apresentarem propriedades como alta capacidade de troca catiônica, plasticidade ao acrescentar água, alta área superficial e possibilidade de imobilização de catalisadores. ^[3]

Nióbio (Nb) é um sólido branco encontrado na natureza em jazidas de nióbio e tântalo. É um metal condutor estável em contato com o ar e insolúvel em água. Apresenta-se em diferentes formas, sendo encontrado como ácido nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), sua conformação mais estável. Com o devido tratamento térmico, obtém-se o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5). Dependendo das condições de tempo e temperatura de síntese, é possível obter fases cristalinas distintas, sendo pseudo-hexagonal (TT) e ortorrômbica (T) formadas em temperaturas entre 200° C e 600° C e monoclinica (H) formada a temperaturas acima de 1000° C, sendo a estrutura mais termodinamicamente estável. Nas últimas décadas, o Nb_2O_5 vêm sendo estudado como catalisador para reações de fotodegradação e os trabalhos apresentaram bons resultados. ^[3]

Sendo assim, este trabalho tem como objetivo preparar e caracterizar espumas rígidas de poliuretano com adição de argila do tipo bentonita e poliuretano/argila/nióbio, visando fotodegradação do corante rodamina B, aplicando processo oxidativo avançado como a fotocatalise heterogênea, que consiste no uso de radiação UV e catalisadores para remediação de efluentes, seguindo também os Objetivos 6, 9 e 12 do

Desenvolvimento Sustentável, que dispõem sobre água potável e saneamento, indústria, inovação e infraestrutura, e consumo e produção responsáveis, respectivamente.^[4]

MATERIAIS E MÉTODOS

As espumas de PU foram sintetizadas a partir de poliálcool-poliéster e diisocianato de 4,4' difenilmetano (MDI), argila bentonita e Nb_2O_5 .

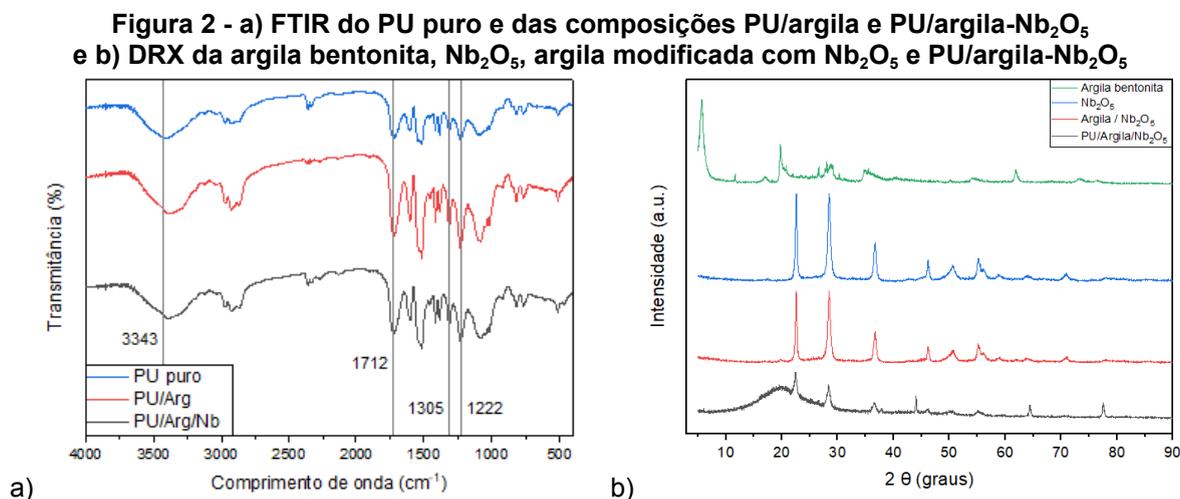
Foi preparada uma dispersão de argila bentonita em água, na proporção de 4,0% (m/V), por 24 horas para o inchamento da argila. Na sequência, foram adicionados 3,14 g de Nb_2O_5 e mantido sob agitação e aquecimento a 65°C por 72 horas. A mistura foi levada à estufa para secagem a 105°C por 24 horas. A quantidade de Nb_2O_5 foi determinada a partir da CTC da argila bentonita.^[3]

Foram sintetizadas espumas rígidas de PU utilizando método “one shot” com a adição de 5,0, 7,0 e 9,0 % de argila- Nb_2O_5 , sob a massa total dos reagentes, e ainda, PU puro, PU/9%argila e PU/9% Nb_2O_5 , para controle. As composições PU/argila- Nb_2O_5 foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura com dispersão de elétrons secundários (MEV-EDS). Os testes de fotodegradação foram realizados utilizando solução de 10 mg.L⁻¹ do corante rodamina B, em reator de 300 mL, lâmpada de vapor de mercúrio com bulbo de quartzo como fonte de radiação, e 0,10 g de espuma de cada composição. Foram coletadas alíquotas nos tempos de 5, 10, 15, 20, 30, 45 e 60 minutos, que foram analisadas por espectrofotometria UV visível.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES

Os espectros de FTIR (Figura 2.a) mostraram bandas na região de 3300 cm⁻¹ típicas de ligações NH, C=O em 1712 cm⁻¹, CN em 1305 cm⁻¹ e CO em 1222 cm⁻¹, características de ligações uretânicas, tanto para as amostras de PU puro quanto para as composições com argila/ Nb_2O_5 , indicando que os compostos não interferiram na reação de polimerização.^[2]

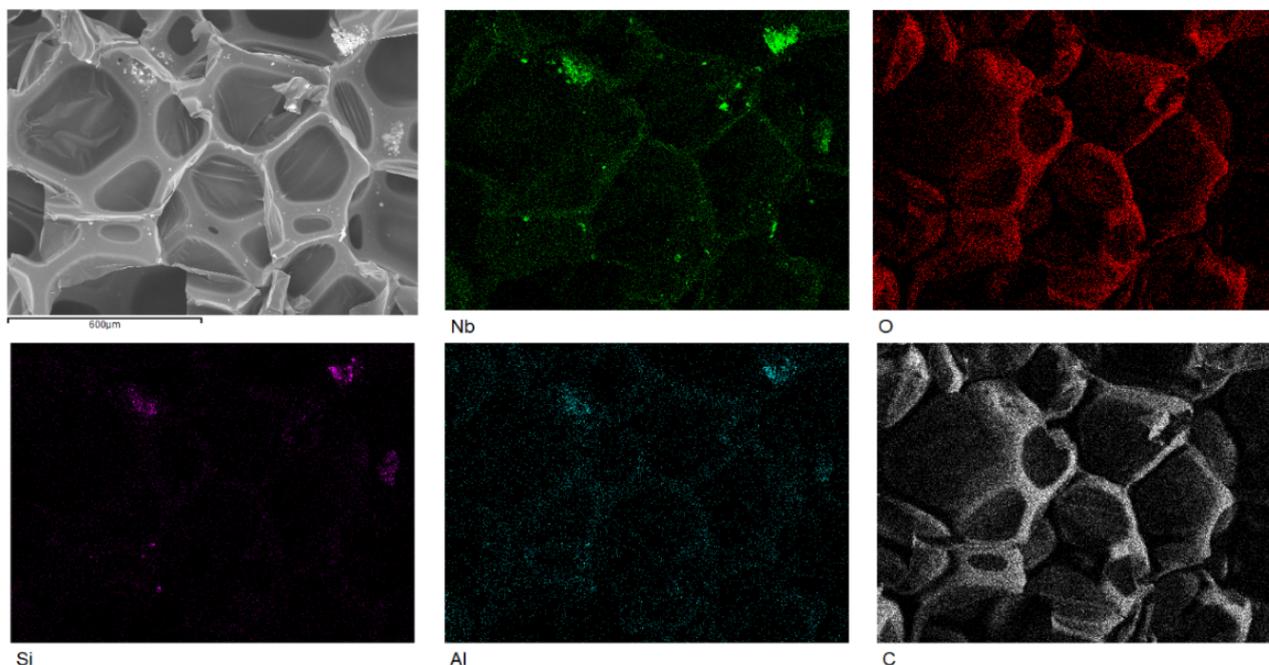


Fonte: autoria própria, 2023.

O difratograma de DRX das composições (Figura 2.b) mostra os picos de cristalinidade relativos aos minerais que compõem a argila bentonita, bem como os referentes à estrutura cristalina ortorrômbica do Nb_2O_5 . A argila modificada teve sua estrutura cristalina rearranjada, prevalecendo os picos do Nb_2O_5 . O DRX da composição PU/Argila- Nb_2O_5 apresenta a porção amorfa relacionada ao poliuretano e os picos condizentes com a argila modificada com nióbio. [3]

Na Figura 3, estão apresentadas as imagens de MEV-EDS, em que foi possível observar a estrutura porosa da espuma de PU, característica importante para futuros testes de adsorção. Quanto mais células unitárias, maior a área superficial de contato, consequentemente, maior a taxa de adsorção de contaminantes. [2]

Figura 3 – Fotomicrografias de MEV-EDS da espuma PU/Argila/ Nb_2O_5



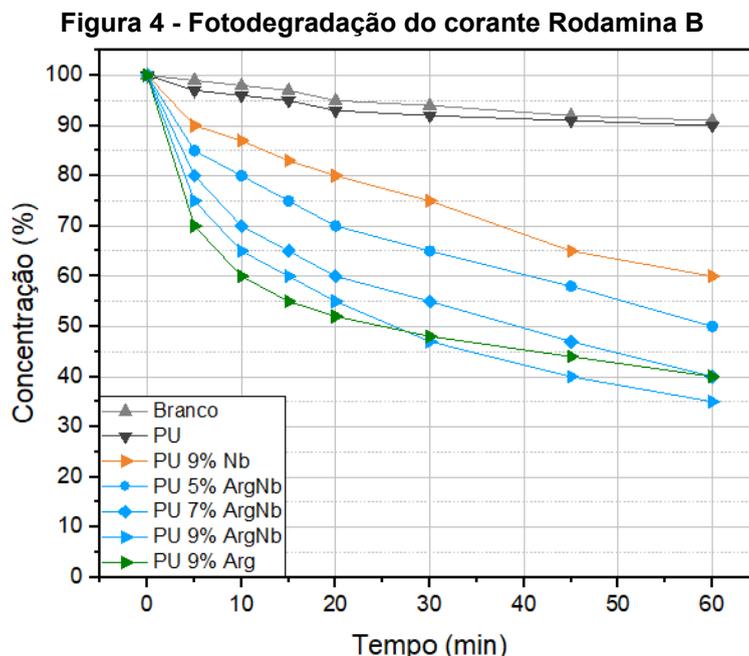
Fonte: autoria própria, 2023.

Através do mapeamento EDS, foram identificados os elementos presentes na amostra, destacando o silício e o alumínio, pertencentes aos argilominerais, e o nióbio, metal de condução adicionado ao sistema visando o uso de suas propriedades de condução. [3]

FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE RODAMINA B

Foram realizados testes de fotodegradação do corante rodamina B com as composições de PU/argila- Nb_2O_5 , bem como PU puro, PU/9% Nb_2O_5 e PU/9%argila, para comparação. Os resultados obtidos estão apresentados na figura 4. Pôde-se observar que, nos testes realizados apenas com a radiação emitida pela lâmpada (branco) e com as espumas de PU puro, a porcentagem de descoloração foi de cerca de 10%, ou seja, não houve descoloração significativa.

Para os testes utilizando composições de PU com adição de 5,0, 7,0 e 9,0% de argila-Nb₂O₅, foram obtidos 50, 60 e 65% de descoloração, respectivamente. A composição PU/9%Nb₂O₅ atingiu 40% de descoloração e para a composição PU/9%argila o resultado foi de 60%.



Fonte: autoria própria, 2023.

De maneira geral, os testes mostraram bom desempenho de cada formulação, verificando que, onde há presença de nióbio, quanto maior a quantidade adicionada, maior foi o teor de remediação.

Para a espuma com argila, foi possível observar também que houve significativa redução na concentração da solução no início do processo; efeito este que pode ser associado à propriedade de adsorção do poliuretano e da argila, porém a reação tende a estabilizar no decorrer do processo. Percebeu-se também que para as argilas, mesmo tendo como principal propriedade a adsorção, existem elementos em sua composição passíveis de atuarem como catalisadores nos sistemas de fotocatalise heterogênea. [4,5]

Vale ressaltar que foram utilizadas 0,10 g de espuma de cada composição para 300 mL da solução do corante, viabilizando possíveis aplicações em maior escala.

CONCLUSÃO

A caracterização estrutural e morfológica da espuma de poliuretano pura e das composições produzidas mostrou que a argila modificada com Nb₂O₅ não interferiu na no processo de polimerização, demonstrando compatibilidade entre os materiais e boa dispersão do sólido na espuma.

Os testes de fotocatalise heterogênea para remediação do corante orgânico rodamina B, apresentaram até 65% de redução na coloração da solução, demonstrando boa associação das propriedades de adsorção do poliuretano e da argila e de condução/catalise do Nb₂O₅.

Os resultados ressaltam grande potencial para aplicação industrial, visando a redução de prejuízos para o meio ambiente, empregando técnicas para o tratamento de seus efluentes, bem como a possibilidade de recuperação e reuso dos recursos hídricos, unindo o viés sustentável e econômico, estando também em conformidade com os Objetivos do Desenvolvimento Sustentável.

Agradecimentos

À Fundação Araucária pelo suporte financeiro através do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) Edital InovaNióbio – Processo 408396/2022-9, à Universidade Tecnológica Federal do Paraná, ao Laboratório de Materiais Poliméricos (LaMaPo), ao Laboratório de Análises Ambientais, ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) e ao Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) e à Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

- [1] SHINDHAL, T.; RAKHOLIYA, P.; VARJANI, S.; PANDEY, A.; NGO, H. H.; GUO, W.; YONG NG, H.; TAHERZADEH, M. J. A critical review on advances in the practices and perspectives for the treatment of dye industry wastewater. **Bioengineered**, 12:1, 70-87, 2021. <https://doi.org/10.1080/21655979.2020.1863034>
- [2] RABELLO, M. S. **Estrutura e propriedades dos polímeros** [livro eletrônico], 1ª edição, 2021. ISBN: 978-65-00-19354-1
- [3] LACERDA, E. H. C.; MONTEIRO, F. C.; KLOSS, J. R.; FUJIWARA, S. T. Bentonite clay modified with Nb2O5: An efficient and reused photocatalyst for the degradation of reactive textile dye. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. Vol. 388, n. 112084, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112084>
- [4] ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **Objetivos do Desenvolvimento Sustentável**. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>. Acesso em: 18/09/2023.