

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS DE POLI-  
HIDROXIBUTIRATO COM ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA**

**LUCAS CAPELLO**

Porto Alegre

Abril de 2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS DE POLI-  
HIDROXIBUTIRATO COM ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA**

**LUCAS CAPELLO**

Dissertação de Mestrado apresentada como  
requisito parcial para a obtenção do título de  
Mestre em Engenharia Química

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marla Azário Lansarin

Porto Alegre

2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação “Desenvolvimento De Filmes Compósitos Biodegradáveis De Poli-Hidroxibutirato Com Atividade Fotocatalítica” elaborada pelo Eng. Lucas Capello como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

---

Prof. Dr<sup>a</sup>. Liliana Amaral Féris

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Tiele Caprioli Machado

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Jordana Corralo Spado

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço o apoio e incentivo aos estudos por parte de minha mãe, uma mulher forte e guerreira, uma professora e diretora que a muitos ensinou e serve como fonte de inspiração e de resistência para mim. Agradeço a ela pelo incentivo financeiro, por ter me ensinado a ler e escrever aos cinco anos de idade, por nunca ter desacreditado de mim e peço minhas sinceras desculpas pelo mal que possa ter feito devido aos meus surtos, ansiedades e lamentações. Agradeço também a Deus e ao meu pai (*in memoriam*).

Do mesmo modo, quero deixar aqui descrito minha enorme gratidão e consideração a todos os educadores que fizeram parte da minha trajetória de aprendizagem e, que com seus conhecimentos, me fizeram chegar até aqui e despertar em mim uma paixão pela arte de estudar, pesquisar e ensinar. Reverencio aqui a grande oportunidade que tive de cursar este curso maravilhoso em uma universidade pública e de qualidade, tanto na graduação como na pós. Agradeço a minha orientadora Marla pelas dicas e ajudas nas correções textuais e compra de materiais. Além disso, quero expressar minha gratidão aos ensinamentos, ajudas e momentos de lazer aos membros do LARET, Fernanda, Ana e Júlia; e à professora Isabel e seus orientandos e co-orientandos, em especial ao Guilherme e à Andressa; e também ao Lucas e à Dirléia.

Parabenizo meu companheiro por ser esse ser humano e jornalista exemplar e agradeço por todo crescimento, conversas, momentos e realizações que compartilhamos. Além disso, sou grato pelos amigos, colegas e companheiros de profissão que conheci e convivi e por ter tios empáticos, ativos e cooperativos, que foram fundamentais durante esta etapa da minha vida.

## RESUMO

O estudo teve como objetivo desenvolver filmes compósitos biodegradáveis de polihidroxibutirato (PHB) auto-limpantes e com propriedade fotocatalítica para uso como revestimentos a fim de prevenir sujidades e microorganismos. A solubilização tradicional do PHB, em clorofórmio, tem potenciais efeitos toxicológicos, levando à investigação de solventes alternativos como acetona, acetato de etila e anilina. Enquanto o acetato de etila não permitiu a completa solubilização dos grânulos de PHB, acetona e anilina o fizeram, porém não produziram filmes homogêneos e viáveis. Portanto, apesar de suas desvantagens, o clorofórmio teve que ser utilizado. A incorporação de Dióxido de Titânio ( $\text{TiO}_2$ ), o fotocatalisador mais comumente utilizado, foi então avaliada. O método tradicional de *Casting* em placas de Petri resultou em materiais insatisfatórios para a aplicação pretendida, levando ao uso do método de espalhamento com espessura controlada por extensor em placas de vidro, seguido por Separação de Fase Induzida por Evaporação (EIPS) ou Separação de Fase Induzida por Não-solvente (NIPS). Apesar da diferença morfológica confirmada entre os filmes NIPS, em etanol, e EIPS, ambos exibiram a mesma constante cinética observada ( $k_{\text{obs}}$ ), de  $(3,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{min}^{-1}$  sob simulação solar (faixa UV-Vis) para o filme de 100  $\mu\text{m}$  com uma proporção de 9%  $m_{\text{PHB}}/m_{\text{CHCl}_3}$  e 12%  $m_{\text{TiO}_2}/m_{\text{PHB}}$ . Este resultado indica que a irradiação não alcança os poros internos, e somente o catalisador presente na superfície do material está disponível para a fotocatalise. Isso foi confirmado durante o estudo do impacto da concentração do catalisador, pois o aumento da massa de  $\text{TiO}_2$  (de 3 a 20%  $m_{\text{TiO}_2}/m_{\text{PHB}}$ ) não aumentou o valor de  $k_{\text{obs}}$ . Além disso, micrografias de MEV mostraram que a distribuição superficial do titânio era a mesma para materiais com 7% e 20%  $m_{\text{TiO}_2}/m_{\text{PHB}}$ . Portanto, o método EIPS foi escolhido assim como a menor concentração de  $\text{TiO}_2$  analisada. O impacto da concentração do polímero também foi avaliado, e entre a faixa viável para a formação do material (5 a 11%  $m_{\text{PHB}}/m_{\text{CHCl}_3}$  com espessura de 100  $\mu\text{m}$ ), o melhor resultado foi alcançado com o limite inferior, 5%. Assim, o melhor resultado possível foi obtido com a menor concentração de PHB e  $\text{TiO}_2$  estudada, 5%  $m_{\text{PHB}}/m_{\text{CHCl}_3}$  e 3%  $m_{\text{TiO}_2}/m_{\text{PHB}}$ , com um  $k_{\text{obs}}/m_{\text{TiO}_2}$  de  $0,1468 \pm 0,0015 \text{min}^{-1}\text{g}^{-1}$ . Para permitir uma maior concentração de catalisador na superfície e assim aumentar o valor de  $k_{\text{obs}}$ , foi criado um filme de dupla camada (bicamada) com a mesma massa de  $\text{TiO}_2$  que o monocamada, que mostrou um valor de  $k_{\text{obs}}/m_{\text{TiO}_2}$  70% maior que o monocamada nas mesmas condições ( $0,2506 \pm 0,0019 \text{min}^{-1}\text{g}^{-1}$ ). Sabe-se que o  $\text{TiO}_2$  não exibe fotoatividade na faixa do visível, limitando seu uso em ambientes internos. Para superar esse problema, os fotocatalisadores Iodeto de Bismuto ( $\text{BiOI}$ ) e sua heterojunção com alfa-hematita ( $\text{BiOI}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) foram sintetizados. Consequentemente, foram desenvolvidos filmes compósitos bicamada com esses catalisadores, mostrando resultados próximos ao  $\text{TiO}_2$  sob simulação solar, com  $k_{\text{obs}}/m_{\text{BiOI}}$  de  $0,2045 \pm 0,0102 \text{min}^{-1}\text{g}^{-1}$  e  $k_{\text{obs}}/m_{\text{BiOI}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3}$  de  $0,2699 \pm 0,0130 \text{min}^{-1}\text{g}^{-1}$ . Sob irradiação visível, sem UV, os valores obtidos foram de  $0,0837 \pm 0,060 \text{min}^{-1}\text{g}^{-1}$  para o  $\text{BiOI}$  e  $0,1038 \pm 0,065 \text{min}^{-1}\text{g}^{-1}$  para a heterojunção com  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Isso confirma a atividade fotocatalítica desses catalisadores sob luz visível, contrastando com o resultado negligenciável do  $\text{TiO}_2$  na ausência de UV, marcando um avanço significativo na fotocatalise heterogênea. Vale ressaltar que não foram encontrados estudos sobre a incorporação de  $\text{BiOI}$  e  $\text{BiOI}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  em PHB, bem como a investigação da atividade fotocatalítica de filmes auto-limpantes apenas no espectro visível.

Palavras-chave:  $\text{TiO}_2$ ;  $\text{BiOI}$ ; Heterojunção; Simulação Solar; Luz Visível.

## ABSTRACT

The study aimed to develop biodegradable composite films of self-cleaning and photocatalytic polyhydroxybutyrate (PHB) to use as coatings to prevent dirt and microorganisms. Traditional solubilization of PHB in chloroform has potential toxicological effects, leading to the investigation of alternative solvents such as acetone, ethyl acetate, and aniline. While ethyl acetate did not allow complete solubilization of PHB granules, acetone, and aniline did, but they did not produce homogeneous and viable films. Therefore, despite its disadvantages, chloroform had to be used. The incorporation of Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>), the most commonly used photocatalyst, was then evaluated. The traditional casting method in Petri dishes resulted in unsatisfactory materials for the intended application, leading to the use of the spreading method with controlled thickness (casting knife) using a glass plate, followed by Evaporation Induced Phase Separation (EIPS) or Non-solvent Induced Phase Separation (NIPS). Despite confirmed morphological differences between the NIPS films in ethanol and EIPS, both exhibited the same observed kinetic constant ( $k_{\text{obs}}$ ) of  $(3.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  under solar simulation (UV-Vis range) for the 100  $\mu\text{m}$  film with a ratio of 9%  $m_{\text{PHB}}/m_{\text{CHCl}_3}$  and 12%  $m_{\text{TiO}_2}/m_{\text{PHB}}$ . This result indicates that the irradiation does not reach the internal pores, and only the catalyst present on the material's surface is available for photocatalysis. This was confirmed during the study of the catalyst concentration impact, as an increase in the mass of TiO<sub>2</sub> (from 3 to 20%  $m_{\text{TiO}_2}/m_{\text{PHB}}$ ) did not increase the value of  $k_{\text{obs}}$ . Additionally, scanning electron microscope (SEM) images showed that the surface distribution of titanium was the same for materials with 7% and 20%  $m_{\text{TiO}_2}/m_{\text{PHB}}$ . Therefore, the EIPS method was chosen, as well as the lowest concentration of TiO<sub>2</sub> analyzed. The impact of the polymer concentration was also evaluated, and among the viable range for material formation (5 to 11%  $m_{\text{PHB}}/m_{\text{CHCl}_3}$  with a thickness of 100  $\mu\text{m}$ ), the best result was achieved with the lower limit, 5%. Thus, the best possible result was obtained with the lowest concentration of PHB and TiO<sub>2</sub> studied, 5%  $m_{\text{PHB}}/m_{\text{CHCl}_3}$  and 3%  $m_{\text{TiO}_2}/m_{\text{PHB}}$ , with a  $k_{\text{obs}}/m_{\text{TiO}_2}$  of  $0.1468 \pm 0.0015 \text{ min}^{-1}\text{g}^{-1}$ . To allow a higher concentration of the catalyst on the surface and thus increase the value of  $k_{\text{obs}}$ , a double-layer film was created, with the same mass of TiO<sub>2</sub> as the monolayer, which showed a  $k_{\text{obs}}/m_{\text{TiO}_2}$  value 70% higher than the monolayer under the same conditions ( $0.2506 \pm 0.0019 \text{ min}^{-1}\text{g}^{-1}$ ). It is known that TiO<sub>2</sub> does not exhibit photoactivity in the visible range, limiting its use in indoor environments. To overcome this problem, the photocatalysts Bismuth Iodide (BiOI) and its heterojunction with alpha-hematite (BiOI/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) were synthesized. Consequently, double layer composite films with these catalysts were developed, showing results close to TiO<sub>2</sub> under solar simulation, with  $k_{\text{obs}}/m_{\text{BiOI}}$  of  $0.2045 \pm 0.0102 \text{ min}^{-1}\text{g}^{-1}$  and  $k_{\text{obs}}/m_{\text{BiOI}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3}$  of  $0.2699 \pm 0.0130 \text{ min}^{-1}\text{g}^{-1}$ . Under visible irradiation, without UV, the obtained values were  $0.0837 \pm 0.060 \text{ min}^{-1}\text{g}^{-1}$  for BiOI and  $0.1038 \pm 0.065 \text{ min}^{-1}\text{g}^{-1}$  for the heterojunction with  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. This confirms the photocatalytic activity of these catalysts under visible light, contrasting with the negligible result of TiO<sub>2</sub> in the absence of UV, marking a significant advancement in heterogeneous photocatalysis. It is worth pointing out that no studies were found on the incorporation of BiOI and BiOI/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in PHB, as well as the investigation of the photocatalytic activity of self-cleaning films only in the visible spectrum.

Keywords: TiO<sub>2</sub>; BiOI; Heterojunction; Solar Simulation; Visible Light.

# 1 INTRODUÇÃO

Os custos associados a lavagem e a repintura dos monumentos e do mobiliário urbano podem ser reduzidos se esses apresentarem propriedades autolimpantes. Além disso, as consequências da pandemia causada pelo SARS-CoV-2 deixaram clara a necessidade de higienizar constantemente superfícies de uso comum, tais como tampos de mesas e, também, objetos de uso compartilhado, como canetas disponibilizadas para o público, capas para documentos e outros tantos. Essa tarefa seria facilitada com o uso de materiais com propriedades antimicrobianas. Uma maneira de conferir propriedades de autolimpeza e/ou antimicrobianas, é revestir móveis e objetos com um material que as possua, no qual a incorporação da camada protetora pode ser realizada como parte do processo produtivo. Revestimentos autolimpantes têm aplicações potenciais em setores importantes, como a indústria médica, alimentícia, óptica, civil, automobilística, etc (MITTAL, 2023).

Esses revestimentos podem ser obtidos através da incorporação de fotocatalisadores em materiais como sílica, quartzo, vidro, zeólitas e polímeros (WOOD et al., 2020, AHMAD, et al., 2016). Os fotocatalisadores são protagonistas de um Processo Avançado de Oxidação, chamado Fotocatálise Heterogênea. Na fotocatálise ocorrem reações redox na superfície de semicondutores, os quais atuam como catalisadores quando iluminados por radiação com comprimento de onda adequado e na presença de umidade, gerando radicais com alto potencial oxidante.

Dentre os fotocatalisadores, o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é um dos mais utilizados. Entretanto, apresenta um band-gap de 3,2 eV, o que faz com que tenha boa atividade fotocatalítica apenas sob luz ultravioleta (LU et al., 2020; CHEN et al., 2018). Isso é um problema quando se deseja promover reações em locais onde não há incidência solar. Assim, semicondutores que possam ter boa atividade sob luz visível vêm sendo estudados, como os oxi-halogenetos de bismuto,  $\text{BiOX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) (GHOSH, 2018). Dentre eles, o oxi-iodeto de bismuto ( $\text{BiOI}$ ) vem ganhando notoriedade por apresentar boa estabilidade química e capacidade de reuso, baixa toxicidade e um band-gap estreito (1,77 eV) (ARUMUGAM; CHOI, 2020; AHMAD, et al., 2022).

Concomitantemente, algumas estratégias têm sido usadas para permitir maior captação de luz solar, como modulação de microestrutura, composição de materiais carbonáceos e construção de heterojunções (YANG et al., 2018). Heterojunções são a combinação de dois ou mais semicondutores, de modo que a interface entre as bandas eletrônicas de ambos resulte em uma nova configuração eletrônica, com atividades superiores às aquelas conseguidas

separadamente (BUENO et al., 2019). A alfa-hematita é um semicondutor abundante, barato, estável e ativo no visível, mas que apresenta baixa difusividade mássica, sendo por isso muito aplicada em heterojunções (MAYER, 2013; TANG, ARBIOL, 2019).

Para que se obtenha um material para revestimento, é necessário imobilizar o fotocatalisador. Os polímeros são suportes para catalisadores muito promissores, pois apresentam baixo custo, são transparentes e não absorvem significativamente a radiação utilizada na fotocatalise, além de poderem ser moldados em geometrias diversas (SINGH; MAHALINGAM; SINGH, 2013). Adicionalmente, para evitar os problemas ambientais associados aos plásticos de origem petroquímica, podem ser utilizadas matrizes biodegradáveis, como a quitosana, acetato de celulose, polihidroxialcanoatos e ácido polilático.

Um exemplo de polihidroxialcanatos é o poli-hidroxi-butilato (PHB), um biopolímero que pode ser produzido nas células dos micro-organismos em condições de estresse metabólico ou em um ambiente não favorável (BHARTY; SWETHA, 2016). O PHB apresenta propriedades que o equiparam aos polímeros que se originam do petróleo (MCADAM et al., 2020), mas é necessário separá-lo do material celular (BRAUNEGG, LEFEBVRE, GENSER, 1998). Isso é realizado, usualmente, por extração por solvente, sendo os melhores resultados obtidos com orgânicos clorados, como o clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ) (LAWLEY et al., 2022). Lamentavelmente, o  $\text{CHCl}_3$  é tóxico para o ser humano e para o meio ambiente.

Na literatura, é possível encontrar estudos que incorporaram  $\text{TiO}_2$  no PHB. Eles foram aplicados para degradar compostos poluentes presentes na água, e não para o desenvolvimento de filmes autolimpantes. Em todos os casos, o cloroformio foi usado para solubilizar o polímero, e as amostras foram formadas por *casting* em placas de Petri. Além disso, nenhum deles verificou a fotoatividade dos materiais resultantes sob luz visível. Apenas um trabalho no qual a incorporação do BiOI foi realizada em um polímero biodegradável, Poliacrilonitrila (PAN), foi localizado (GUO et al., 2022).

Nesse contexto, o presente trabalho objetivou a elaboração de um filme compósito de PHB e diferentes fotocatalisadores:  $\text{TiO}_2$ , BiOI e sua heterojunção com alfa-hematita (BiOI/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Além disso, buscou-se estudar a solubilização do PHB em solventes alternativos ao cloroformio e a elaboração de filmes compostos por metodologias diferentes: *Casting* em placa de Petri e espalhamento com espessura controlada por extensor, seguida por EIPS e NIPS. Ainda, buscou-se investigar a atividade fotocatalítica dos filmes compostos sob irradiação visível e UV-Visível (simulação solar) e caracteriza-los por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Dispersão de Elétrons (EDS); além da espessura, propriedades mecânicas e ângulo de contato.



Esta dissertação está dividida em cinco capítulos. No Capítulo 2 é apresentada uma revisão da literatura contendo os principais aspectos sobre fotocatalise heterogênea, semicondutores, preparação de compósitos poliméricos, PHB e sua aplicação como suporte para fotocalisadores e superfícies autolimpantes. O Capítulo 3 é dedicado à descrição da metodologia de obtenção dos compósitos, realização dos ensaios fotocatalíticos e procura por solventes alternativos frente ao clorofórmio. O Capítulo 4 trata da discussão dos resultados obtidos nesse trabalho, bem como a caracterização dos compósitos sintetizados. E, por último, no Capítulo 5, são apresentadas as principais conclusões e sugestões para a continuidade da pesquisa.