POTENCIAL DE MEMBRANAS DE PVDF/ZnO PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO SOB RADIAÇÃO UVA: ESTUDO BASEADO NA LITERATURA

Ligia Mayer Rodrigues (PIC/UEM)[1], Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante (Orientador)[1], Daiane Marques de Oliveira (Coorientadora)[1], mhnoscaliante2@uem.br.

[1]Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Maringá, PR.

Área e subárea do conhecimento: Engenharia Química/Tecnologia Química.

Palavras-chave: Fotocatálise; Eletrofiação; Fotorredução.

RESUMO

A produção sustentável de hidrogênio (H_2) por fotorredução de CO_2 tem incentivado o desenvolvimento de processos fotocatalíticos. Este trabalho avaliou o potencial de estruturas de poli(fluoreto de vinilideno) e óxido de zinco (PVDF/ZnO), obtidas por eletrofiação, para a produção fotocatalítica de H_2. As fibras foram produzidas com vazão de 1 mL/h, tensão de 20 kV e distância agulha-coletor de 10 cm. A reação foi planejada em reator de quartzo com lâmpadas UVA, solução aquosa de etanol a 10% como agente de sacrifício, atmosfera de CO_2, 25 °C e 6 horas. Devido a dificuldades técnicas, os ensaios fotocatalíticos não foram realizados, e a discussão baseou-se em pesquisa bibliográfica na base ScienceDirect. A revisão da literatura indica que a produção de H_2 depende das características do semicondutor e das condições do processo. Concluiu-se que há poucos trabalhos sobre PVDF/ZnO aplicados à fotorredução de CO_2, sendo necessários ensaios experimentais para verificar o desempenho do material.

INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e das atividades econômicas tem aumentado a demanda mundial por energia, impulsionando a busca por fontes alternativas e renováveis. Nesse contexto, o hidrogênio destaca-se como alternativa para a transição energética. Entre as rotas investigadas, a produção fotocatalítica de H_2 apresenta potencial por utilizar energia luminosa para promover reações de oxirredução em materiais semicondutores (LAKHERA *et al.*, 2021). Neste trabalho, o CO_2 é considerado como componente do meio reacional, enquanto a variável de interesse é a evolução de H_2 (LAKHERA *et al.*, 2021).

A eficiência da fotocatálise está relacionada às características do fotocatalisador. O óxido de zinco (ZnO), por apresentar comportamento semicondutor e *band gap* de aproximadamente 3,2 eV, permite a formação de pares elétron-lacuna sob irradiação (ESPINDOLA, 2010).

A incorporação do ZnO em uma matriz de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) por eletrofiação constitui uma estratégia para obtenção de materiais nanoestruturados com elevada área superficial e imobilização do semicondutor. Membranas eletrofiadas de PVDF contendo ZnO já foram investigadas em aplicações fotocatalíticas, demonstrando a viabilidade da incorporação do óxido à matriz polimérica (PASCARIU *et al.*, 2021). Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial de membranas PVDF/ZnO eletrofiadas para a produção fotocatalítica de H_2, com base nas condições preliminares de preparação e na literatura.

MATERIAIS E MÉTODOS

Eletrofiação na obtenção de estruturas PVDF/ZnO

A eletrofiação foi utilizada para produzir fibras nanométricas de PVDF/ZnO, empregando uma fonte de alta tensão, uma bomba de seringa e um coletor. Foram utilizadas vazão de 1 mL/h e tensão de 20 kV, e a distância agulha-coletor foi definida em 10 cm com base nos testes realizados, que indicaram essa condição como a mais adequada para a finalidade do material. Esses parâmetros, assim como a concentração de PVDF, os solventes e o teor de ZnO, influenciam a morfologia das fibras e devem ser otimizados para o sistema polimérico utilizado (ABDULHUSSAIN *et al.*, 2023).

Reação de produção de hidrogênio

Para avaliar a produção fotocatalítica de hidrogênio, foi planejado um sistema reacional constituído por um cilindro de vidro de quartzo acoplado a três lâmpadas UVA. No reator, seriam adicionados 150 mg dos eletrofios dopados com catalisador em solução aquosa de etanol a 10%, na concentração de 1 g L^{-1}, utilizada como agente de sacrifício.

O meio reacional seria previamente purgado com CO_2 por aproximadamente 20 minutos para remoção do oxigênio e, posteriormente, pressurizado a 1 bar. A reação seria conduzida a 25 °C durante 6 horas. Os produtos seriam quantificados por alíquotas de 1 mL, retiradas em intervalos regulares e analisadas em cromatógrafo a gás Trace GC, equipado com coluna Carboxen™ 1000 e detector de condutividade térmica (TCD), utilizando argônio como gás de arraste.

Entretanto, devido a dificuldades técnicas na aquisição das lâmpadas e ao funcionamento inadequado do reator, a reação não foi realizada e não foram obtidos dados experimentais de produção de H_2.

RESULTADOS E DISCUSSÃO / REVISÃO

Como os ensaios experimentais não puderam ser realizados, esta seção discute, com base na literatura, o uso do ZnO e de matrizes poliméricas na produção fotocatalítica de H_2.

Aplicação do PVDF/ZnO na fotocatálise

A associação do ZnO a uma matriz polimérica modifica as características do fotocatalisador. A eletrofiação do PVDF contendo ZnO gera uma estrutura fibrosa que pode favorecer a exposição do semicondutor ao meio reacional. Com base na literatura, discute-se o potencial desse material para a fotorredução de CO_2 e a produção de H_2.

Influência das condições do processo

A eficiência da produção de H_2 não depende somente do semicondutor, mas também de parâmetros como a concentração do fotocatalisador, a fonte e o tempo de irradiação e o agente de sacrifício. O etanol foi escolhido como agente de sacrifício com base em Sathiyan *et al.* (2021), que compararam diferentes álcoois na produção fotocatalítica de H_2.

Dessa forma, a literatura permitiu estabelecer as condições preliminares do sistema proposto (Tabela 1). A quantidade de PVDF/ZnO será definida conforme o volume efetivo do reator.

Tabela 1 – Condições preliminares do ensaio fotocatalítico e respectivas fontes.

Parâmetro	**Valor**	**Fonte**
Etanol (agente de sacrifício)	10% (v/v), valor preliminar	Espindola (2010); Sathiyan *et al.* (2021)
Radiação e tempo	UVA, 365 nm; 6 h	Espindola (2010)
Atmosfera, temperatura e pressão	CO_2; 25 °C; 1 bar	Condições planejadas pelo grupo

Fonte: elaborada pelos autores com base em Espindola (2010) e Sathiyan *et al.* (2021).

Produção fotocatalítica de hidrogênio

A análise dos estudos encontrados na literatura demonstra que a produção fotocatalítica de H_2 é influenciada pelas características do semicondutor e pela composição do material. No estudo de Suo *et al.* (2024), o nanocompósito PAN/ZnO apresentou taxa de evolução de H_2 de 7530 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$ com lâmpada de Xe de 300 W, o que indica que a associação do ZnO com outros materiais pode favorecer a produção de H_2.

Espindola (2010) avaliou catalisadores de ZnO na produção de H_2 a partir de solução de etanol a 60% (v/v), sob radiação UV de 365 nm. O ZnO comercial produziu 10,7 µmol de H_2 em 6 h, valor inferior ao do TiO_2 P25 (45,4 µmol em 5 h), e

os ZnO sintetizados produziram menos de 10 µmol. A autora associou esse desempenho à menor área superficial do ZnO (5 m^2 g^{-1} contra 50 m^2 g^{-1} do TiO_2) e à fotocorrosão sob irradiação. A imobilização do ZnO em PVDF é, portanto, uma hipótese a testar. Sem etanol, não houve produção detectável de H_2, e com TiO_2 ela aumentou de 12,1 µmol (2% de etanol) para 47,9 µmol (95%), com saturação acima de 60%; assim, os 10% planejados são preliminares.

CONCLUSÕES

O levantamento bibliográfico mostrou que o desempenho da produção fotocatalítica de H_2 com ZnO depende do semicondutor e das condições do processo. Há poucos trabalhos sobre PVDF/ZnO na fotorredução de CO_2, o que indica uma lacuna na literatura, e os resultados com ZnO em soluções de etanol foram modestos (ESPINDOLA, 2010). Ensaios experimentais são necessários para verificar o desempenho do material.

REFERÊNCIAS

ABDULHUSSAIN, R. *et al.* Electrospun nanofibers: exploring process parameters, polymer selection, and recent applications in pharmaceuticals and drug delivery. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, Amsterdam, v. 90, p. 105156, 2023.

ESPINDOLA, J. D. S. **Produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de soluções de etanol em água**. 2010. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Porto Alegre, 2010.

LAKHERA, S. K. *et al.* A review on particulate photocatalytic hydrogen production system: progress made in achieving high energy conversion efficiency and key challenges ahead. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 152, art. 111694, 2021. DOI: 10.1016/J.RSER.2021.111694.

PASCARIU, P. *et al.* Novel electrospun membranes based on PVDF fibers embedding lanthanide doped ZnO for adsorption and photocatalytic degradation of dye organic pollutants. **Materials Research Bulletin**, Oxford, v. 141, art. 111376, 2021. DOI: 10.1016/j.materresbull.2021.111376.

SATHIYAN, K. *et al.* The role of common alcoholic sacrificial agents in photocatalysis: is it always trivial? **Chemistry – A European Journal**, Weinheim, v. 27, n. 64, p. 15936-15943, 2021. DOI: 10.1002/chem.202103040.

SUO, R. *et al.* Enhanced charge separation in a PAN/ZnO nanocomposite for promoted photocatalytic hydrogen evolution. **ACS Applied Energy Materials**, Washington, v. 7, n. 14, p. 5668-5678, 2024. DOI: 10.1021/acsami.4c00521.