



Encontro Internacional
de Produção Científica
24 a 26 de outubro de 2017

ISBN 978-85-459-0773-2

ANÁLISE DE PARÂMETROS NA IMPREGNAÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO COMERCIAL EM TELA DE NYLON PARA FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTE

Daiane Marques de Oliveira¹, Patrícia Hissae Yassue Cordeiro², Joelma Ribeiro de Melo³, Heveline Enzweiler⁴, Marcos de Souza⁵, Nádia Regina Camargo Fernandes⁶

¹Mestranda em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá-PR. Bolsista CAPES-UEM.daiane.marques20@gmail.com

²Doutoranda em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá-PR. Bolsista CAPES-UEM

³Doutoranda em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá-PR. Bolsista CAPES-UEM

⁴Doutoranda em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá-PR. Bolsista CAPES-UEM

⁵Orientador, Doutor, Departamento de Engenharia Química – UEM, Maringá-PR.

⁶Coorientadora, Doutora, Departamento de Engenharia Química – UEM, Maringá-PR.

RESUMO

A crescente preocupação com questões ambientais, principalmente no que tange os recursos hídricos, vem impulsionando o surgimento de novas tecnologias para o tratamento de águas poluídas, dentre as quais a fotocatalise é conhecida por ser uma das melhores opções para mitigar este problema, devido à sua eficiência de degradação. O objetivo deste trabalho é impregnar dióxido de titânio (TiO_2) em uma tela de nylon para facilitar a sua recuperação, encontrando uma alternativa para o tratamento de efluente baseada na fotocatalise com TiO_2 imobilizado, pois sua utilização em suspensão acarreta em perda contínua do catalisador, pela dificuldade de remoção do mesmo. Os resultados obtidos foram satisfatórios, obteve-se uma boa impregnação, sem perdas significativas, confirmada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por espectroscopia por energia dispersiva (EDS). Para confirmar a possibilidade de utilização em reação, testes fotocatalíticos foram realizados usando a degradação do corante alaranjado de metila (AM). Foi observada uma degradação significativa do mesmo, 95,63% em 6 horas de reação, o que confirma a eficiência do método.

PALAVRAS-CHAVE: Imobilização; TiO_2 ; Tela de nylon, Fotocatalise.

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial tem proporcionado uma série de benefícios, entretanto, é acompanhado por efeitos adversos como a produção de resíduos industriais. A poluição da água tornou-se um problema ambiental grave, efluentes industriais contendo poluentes orgânicos e inorgânicos são constantemente descarregados nos corpos hídricos. Como tentativa de amenizar esses problemas, novas normas, legislações e tratamentos cada vez mais efetivos têm sido adotados a fim de minimizar os impactos ambientais. (LUDWICHK, 2014)

A remoção dos poluentes tem sido um grande desafio, pois, inúmeras vezes, tecnologias de tratamentos convencionais e tradicionais não são capazes de removê-los de forma eficiente. Os tratamentos físicos, como precipitação e floculação, os mais utilizados atualmente, não resolvem o problema como no caso de corantes. Neste caso, a carga tóxica é simplesmente retirada do efluente, formando um novo efluente quase sempre mais concentrado, gerando a necessidade de tratar esse novo resíduo.

Por este motivo tem-se intensificado a busca por tecnologias efetivas para degradar esses resíduos. Embora existam vários métodos de tratamento de efluentes aquosos a fotocatalise é conhecida por ser uma das melhores opções para mitigar este problema (HIR et al., 2017). O processo fotocatalítico resulta em mineralização da matéria orgânica, ou seja, transforma composto orgânico em CO_2 e H_2O e sais inorgânicos, possibilitando a degradação total do efluente. Isso significa que, após o tratamento, o efluente pode ser lançado diretamente num corpo receptor, sem prejuízo ao mesmo.

A fotocatalise já é amplamente estudada no tratamento de águas residuais. O fotocatalisador mais utilizado é o dióxido de titânio, por ser de baixo custo, possuir alta atividade, ser estável em sistemas aquosos, por sua disponibilidade comercial e por ser de baixa toxicidade (OLA e [MAROTO-](#)



VALER, 2015). A maioria dos estudos utilizando TiO_2 como fotocatalisador são realizados com o mesmo em suspensão e sob mistura completa, o que confere vantagens como maior área superficial disponível para reação e minimização de resistências de transferência de massa.

Por outro lado, a principal desvantagem deste método relaciona-se à perda contínua do fotocatalisador e a elevação dos custos operacionais, dada a dificuldade de recuperação do TiO_2 da água tratada, uma vez que, sua forma comercial assemelha-se a um talco fino com baixa velocidade de sedimentação (STROYUK et al, 2015), pode ainda ocorrer aglomeração do fotocatalisador que leva a uma diminuição na atividade. Estes problemas podem ser suavizados por meio da imobilização das partículas do catalisador sobre um suporte ou película fina e, ao mesmo tempo, melhorar a capacidade de reciclagem dos fotocatalisadores (RAZAK et al., 2014, FAN et al., 2011).

Vários materiais vêm sendo avaliados no intuito de imobilizar TiO_2 sobre suportes inertes, tais como vidro, sílica, quartzo, argila, cerâmica e metal (CHEN; DIONYSIOU, 2006). Esses meios suportes devem garantir uma velocidade adequada da solução no reator, devem ser estáveis no meio reacional. O catalisador deve ter uma boa aderência no suporte e por fim, esse não comprometer a atividade do catalisador durante o processo de fixação/cobertura (BORGESA et al., 2016). Um bom exemplo de suporte são telas comerciais de nylon, além de possuir todas as características acima é um material barato, leve, de fácil manuseio e muito resistente e, que a partir de uma boa funcionalização, nos permite inúmeras reutilizações.

Embora haja diversas técnicas para imobilizar o fotocatalisador sobre o suporte, na maioria dos casos, têm-se usado ligação térmica e métodos de recobrimento por sol-gel. Ainda que diversos fatores influenciem diretamente na efetividade da imobilização, as características da suspensão e o método de recobrimento são considerados os mais relevantes, pois eles devem garantir que o revestimento seja formado por uma película fina para se alcançar uma boa atividade fotocatalítica. Além disso, a aderência do revestimento de TiO_2 tem de ser elevada de modo que ele possa ser utilizado repetidamente sem perdas significativas ao longo do processo (BORGESA et al, 2016).

O processo sol-gel inclui etapas como a revestimento e tratamento térmico que garante aderência da solução no suporte, funcionando assim como um tratamento final (SHAN et al. 2010, CHEN et al. 2006).

O presente estudo centrou-se no desenvolvimento de um método de imobilização de partículas de TiO_2 em uma tela de nylon comercial, a partir de uma solução sol-gel como aderente. Foram avaliados como parâmetros de síntese o tempo do tratamento térmico (12, 24 e 36 horas) a natureza dióxido de titânio (AEROXIDE(R) TiO_2 P25, titanium dioxide KRONOS® 1171 e o dióxido de titânio Anatase 99.5%, Sigma Aldrich)

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Catálise (LabCat) e no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá – Campus sede Maringá.

2.1 SÍNTESE DA SOLUÇÃO SOL-GEL

A metodologia utilizada foi adaptada do procedimento proposto por JO e TAYADE (2016). Inicialmente 2,5 mL de tetraisopropóxido de titânio $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ (97%, Sigma Aldrich) foram adicionados a 0,5 mL de ácido acético glacial sob agitação (atmosfera inerte), após a homogeneização foi adicionado em seguida 50 ml de água destilada, gota a gota, sob agitação. Na sequência foram adicionados 0,3 mL de ácido nítrico até se obter um gel branco, mantendo agitação por 30 min. Este gel foi aquecido, sob refluxo, a 80°C durante 3h. O Sol resultante foi agitado até



voltar à temperatura ambiente. Após arrefecimento, adiciona-se 1 g de catalisador comercial de TiO_2 à solução. Na avaliação do melhor catalisador para esse tipo de revestimento, assim foram utilizados AEROXIDE(R) TiO_2 P25, titanium dioxide KRONOS® 1171 e o dióxido de titânio comercial - Anatase 99.5%, Sigma Aldrich. A suspensão resultante foi agitada e banho ultrassom durante 30 min, para garantir a suspensão das partículas de catalisador. Após a agitação, a mistura foi deixada em repouso para que as partículas maiores de TiO_2 decantassem. Utilizou-se o sobrenadante do Sol para o revestimento.

2.2 IMOBILIZAÇÃO DO CATALISADOR NA TELA

A imobilização foi realizada por *wash-coating*. A tela, com massa aferida, ficou submersa verticalmente na solução por 10 min. A tela é retirada da solução e colocada em estufa a 80 °C por 30 min, em posição vertical. Esse procedimento foi repetido por três vezes. Após essa funcionalização, a tela foi mantida em estufa por 12 h, 24 h ou 36 h, a fim de avaliar a influência do tratamento térmico na formação do revestimento uniforme. Após esse período a tela impregnada foi lavada e colocada em banho ultrassom por 30 min, mergulhada em água, para que as partículas não agregadas se lixiviassem. A tela foi então seca novamente por 2h e sua massa aferida novamente para confirmar o aumento de massa com a formação do revestimento. As telas impregnadas foram então chamadas de Catalisador/Tempo de tratamento térmico, como por exemplo, P25/12h para as telas impregnadas com catalisador da AEROXIDE(R) TiO_2 P25 e com 12 h de tratamento térmico.

2.3 REAÇÃO FOTOCATALÍTICA

A reação foi conduzida em um reator de vidro borossilicato, onde uma tela de 8X8 cm impregnada ficou totalmente imersa em solução de azo-corante modelo (0,5 cm de altura), o alaranjado de metila, concentração de 5 ppm (50 ml). A fonte de radiação foi posicionada a 27 cm acima da solução. O módulo do reator é composto de um sistema de arrefecimento, utilizando uma camisa com circulação de água, a fim de manter o meio reacional a uma temperatura constante de 25°C durante a reação fotocatalítica. O meio reacional ficou 1 h no escuro para avaliar a adsorção do corante na superfície da tela, retirou-se uma alíquota (3 mL) com uma seringa, essa alíquota foi filtrada através de um filtro de membrana de acetato de celulose de 0,22 μm , para remover quaisquer resquícios que contaminem a amostra. Ao final das seis horas de teste, foi retirada mais uma alíquota da solução, seguindo o mesmo procedimento anterior. As mesmas foram analisadas utilizando um espectrofotômetro UV-Visível de varredura (Cary 50 Scan), para confirmar a degradação do corante através da relação da sua absorbância com a concentração de corante.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 IMOBILIZAÇÃO DO CATALISADOR NA TELA

Quando se trata de imobilização de catalisador, um revestimento uniforme é importante para uma boa atividade fotocatalítica e garante a aderência do fotocatalisador no suporte, tornando possível assim a sua reutilização das telas catalíticas. Vários métodos podem ser aplicados para revestir o fotocatalisador sobre o suporte, o método de revestimento por imersão de sol-gel é simples, de baixo custo, proporciona uma superfície uniforme e uma forte aderência do catalisador sobre o suporte.



A impregnação da tela foi eficiente para todos os testes realizados, com variação da natureza do catalisador e o tempo do tratamento térmico, que foi confirmado pelo EDS, em todos os casos, como por exemplo, na amostra da tela P25/36h representada pela imagem de MEV (Figura 1a) e seu EDS (Figura 1b) onde os picos característicos de titânio e oxigênio encontrado na tela indicam que a impregnação foi eficaz. A média de acúmulo de massa de catalisador na tela após a impregnação foi de 0,24 mg/cm².

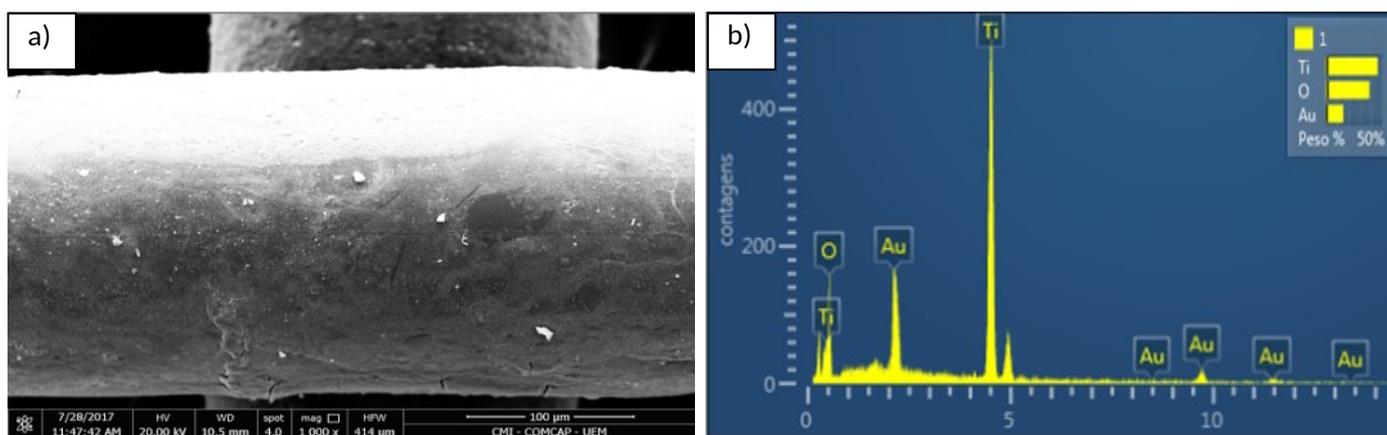
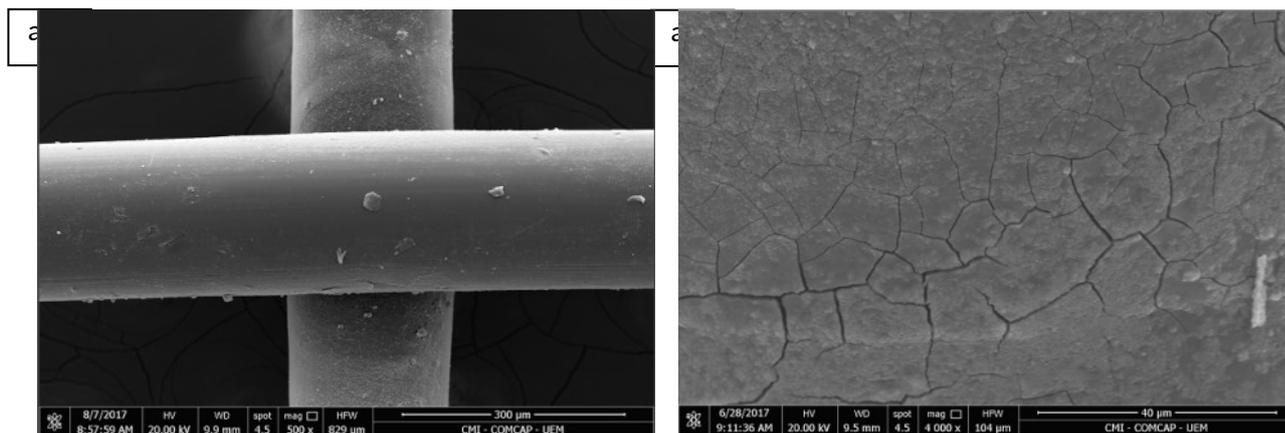


Figura 1: Imagem da tela revestida P25 com 36h de tratamento térmico a)MEV com aumento de 1000X e b)EDS

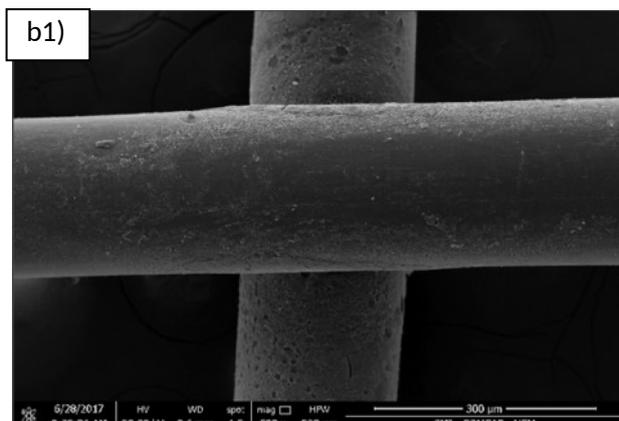
3.1.1 Efeito da natureza do catalisador

Avaliamos ainda diferentes marcas comerciais de catalisador de TiO₂. Foi avaliado o catalisador AEROXIDE(R) TiO₂ P25 (cerca de 80% anatase, 20% rutile), titanium dioxide KRONOS® 1171 (100% anatase) e o dióxido de titânio - Sigma Aldrich (95% anatase, 5% rutile). Todos os catalisadores foram peneirados a fim de se obter um diâmetro de partículas menores que 0,150 mm para garantir um revestimento mais uniforme possível. Na Figura 2 a partir de imagens de MEV, observou-se a diferença na utilização desses três catalisadores como revestimento, com 24h de tratamento térmico. Nas Figuras 2a temos as telas impregnadas com P25, nas Figuras 2b as telas impregnadas com Sigma e Figuras 2c, as telas impregnadas com Kronos, todas com aumento de 500X e 4000X, 1 e 2 respectivamente.

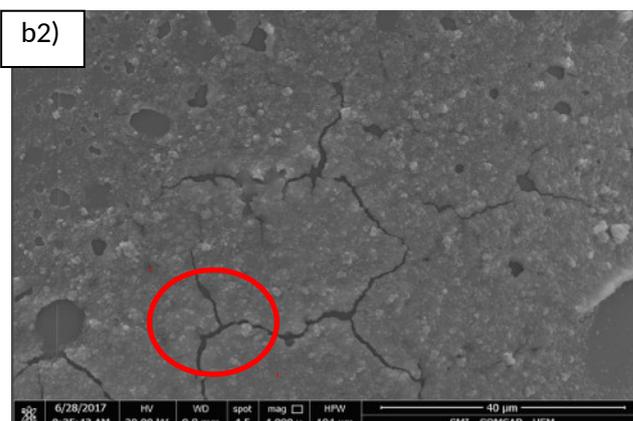


a1) P25/24h – com aumento de 500X

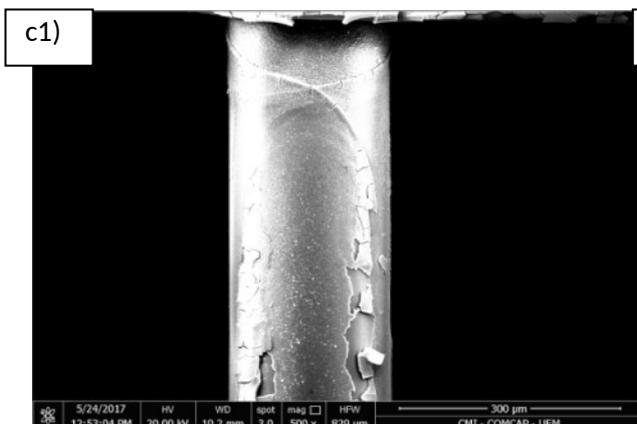
a2) P25/24h – com aumento de 4000X



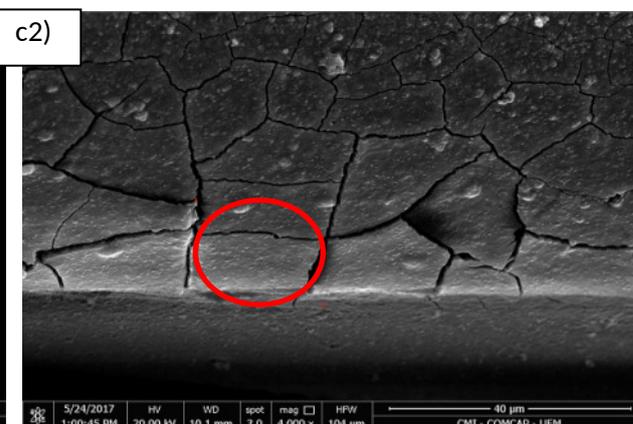
b1) Sigma/24h – com aumento de 500X



b2) Sigma/24h – com aumento de 4000X



c1) Kronos/24h – com aumento de 500X



c2) Kronos/24h – com aumento de 4000X

Figura 2: Imagem de MEV da tela impregnada com a) P25, b)Sigma c)Kronos, com aumento de 500x (1) e 4000X (2).

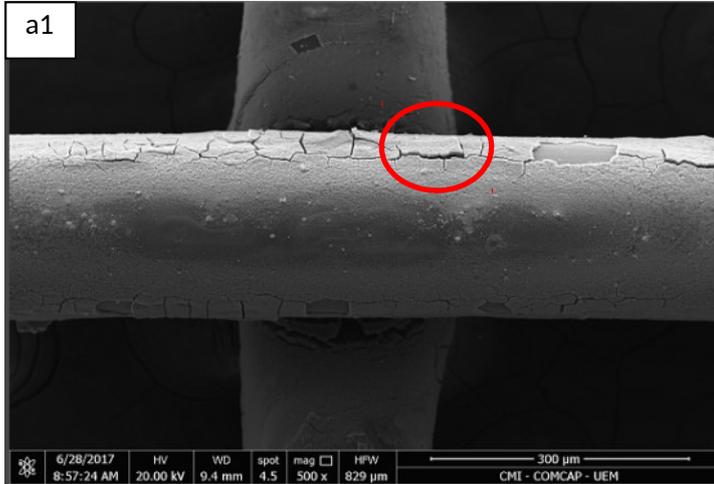
Observou-se que as telas impregnadas com os catalisadores P25 e Sigma Aldrich apresentaram revestimento homogêneo quando comparado com o da Kronos, tanto nos aumentos de 500X como de 4000X, mas ainda foram encontradas fissuras em todas as imagens com ampliação de 4000X, destacadas em vermelho. Dentre as marcas de TiO₂ comercial testadas, P25/24h apresentou as menores fissuras (Figura a2), devido à diferença entre os tamanhos de partículas. P25 possui 92,46% das suas partículas possuíam tamanho menor que 0,075mm, enquanto que nas demais marcas, Sigma Aldrich e Kronos possuíam apenas 29,02% e 25,32%, respectivamente. Assim, observou-se que, para um revestimento liso e fino, o tamanho de partículas é um parâmetro de extrema relevância, ou seja, quanto menor for o tamanho das partículas, mais uniforme será o revestimento obtido. O melhor catalisador para a funcionalização foi a P25, então, este foi escolhido para ser estudado o efeito do tratamento térmico. Escolheu-se um tempo menor, 12h, e um tempo maior, 36h.

3.1.2 Efeito do tratamento térmico

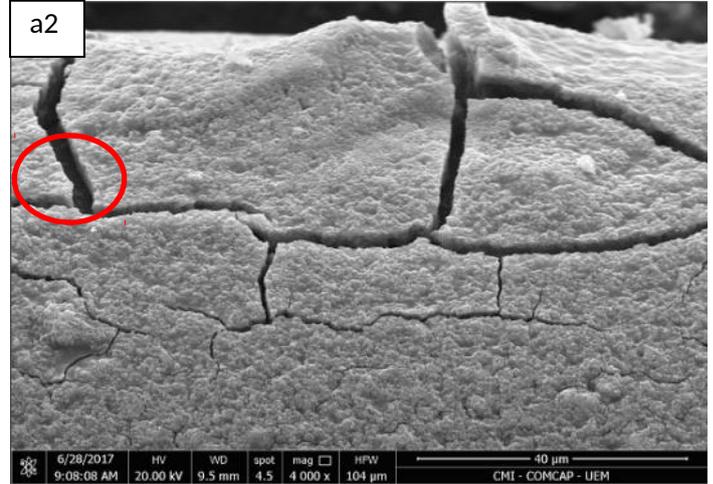
Os resultados confirmaram uma imobilização uniforme, portanto a partir de análises de MEV como podemos observar na Figura 3, onde a)P25/12h e b) P25/24h, ambas com aumento de 500X 4000X. Nota-se que com tempo de 12h houve rachaduras no revestimento, destacadas em vermelho, que causam uma maior lixiviação das partículas, durante o processo de degradação e



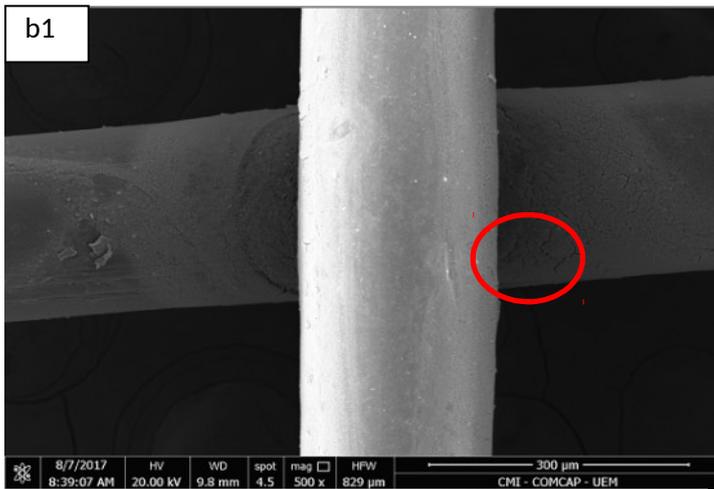
minimiza as chances de reutilização da tela, pois ao colocá-la em contato com a solução a ser degradada, o revestimento torna-se quebradiço e se desprende com maior facilidade da mesma.



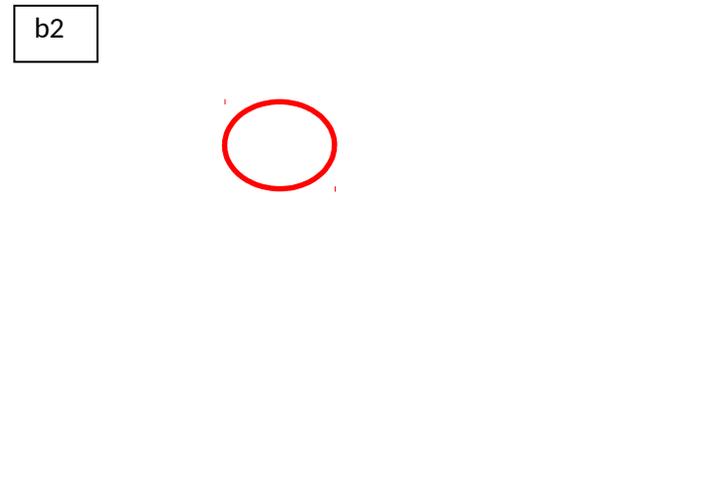
a1) P25/12h – com aumento de 500X



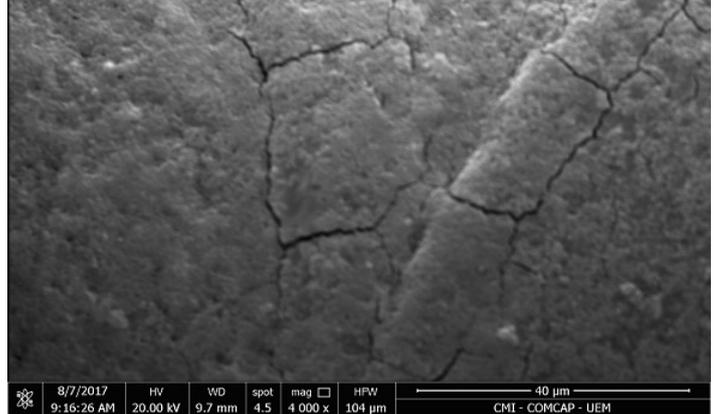
a2) P25/12h – com aumento de 4000X



b1) P25/24h – com aumento de 500X



b2) P25/24h – com aumento de 4000X



b1) P25/24h – com aumento de 500X

Figura 3: Imagem de MEV da tela impregnada com P25 a) 12h, b) 24h, com aumento de 500x (1) e 4000X (2).



Aumentando-se o tempo de tratamento térmico para 36h, conseguimos um revestimento sem rachaduras e uniforme que irá auxiliar na reutilização da tela impregnada. Os resultados comprovam a importância do tratamento térmico. O maior tempo em estufa estudado, 36h, apresentou uma cobertura quase perfeita, sendo promissora para uma menor perda de catalisador da tela e experimentos fotocatalíticos de reuso.

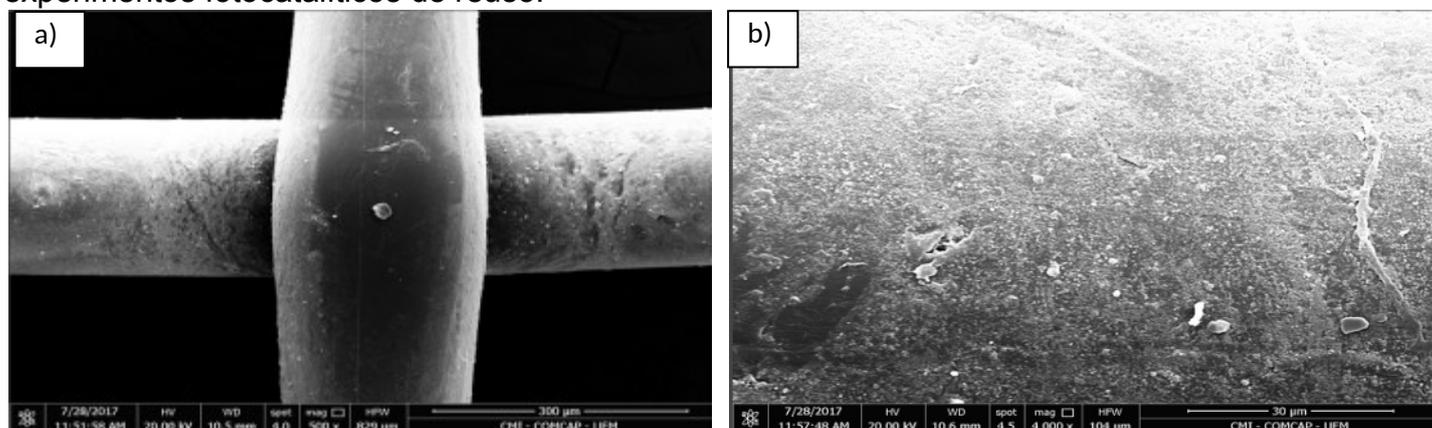


Figura 4: Imagem de MEV da tela P25/36h com aumento de a) 500X e b) 4000X

3.2 TESTES FOTOCATALÍTICOS

Para os testes fotocatalíticos, além da tela P-25/36h, foram realizados testes com telas Kronos/36h e Sigma/36h para confirmar se o tempo de tratamento mais longo exerce influência no desempenho fotocatalítico e se há influência do tamanho dos grãos das amostras utilizadas. Com a tela P-25/36h foi realizado um teste sem irradiação para verificar possível adsorção do corante. Os resultados demonstraram que a adsorção do corante na tela é mínima comparada com a degradação e que pode ser desprezada, confirmando assim que a redução de cor é devida apenas à fotocatalise. Foi realizada a degradação do AM para as telas impregnadas com os três catalisadores, todos com tratamento térmico de 36h, tempo ótimo de tratamento para o P25, confirmado pela Figura 4.

Como esperado, a degradação fotocatalítica foi maior para o revestimento com o catalisador P25, onde após 6 horas de reação degradação foi de 95,63%, ratificando assim a degradação total do corante, como observado na Figura 5. Após o teste, a tela utilizada foi seca, massa aferida e reutilizada em um novo teste. Observou-se nesse caso, uma redução da degradação alcançada de 10,46%. Valor considerado baixo para uma reutilização de catalisador.

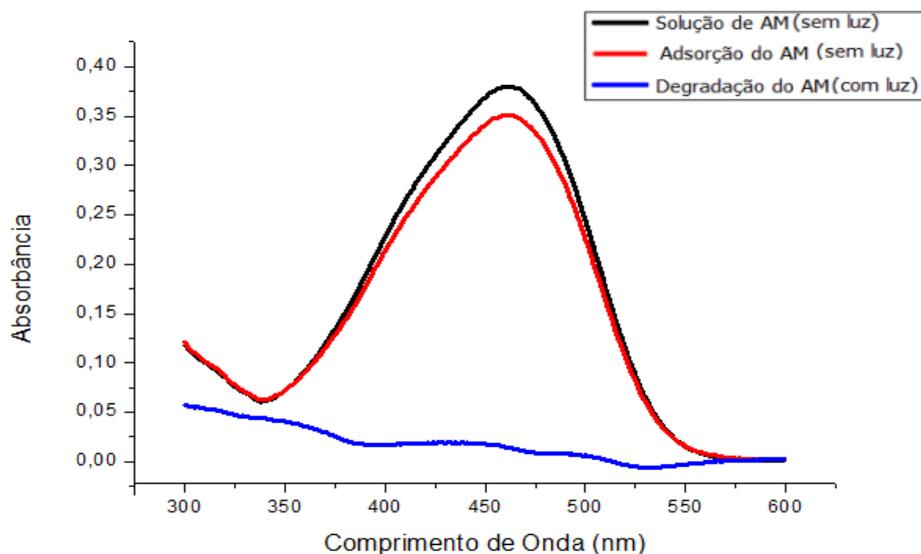


Figura 5: Absorvância emitida na reação de degradação do corante de AM (5ppm) utilizando a tela revestida com P25/36h.

O mesmo não aconteceu com as telas Kronos/36h e Sigma/36h. Como pode ser observado na Figura 6, temos o decaimento da banda correspondente ao corante nos dois casos. Com o catalisador Kronos a degradação foi de 31,11%, melhor que com o catalisador Sigma que foi de 23,01%, entretanto a degradação da P25/36h foi mais eficiente.

Outro problema da utilização das telas impregnadas com Kronos e Sigma, foi a perda de massa de catalisador do revestimento, que foi de 9,2 mg e 1,6 mg respectivamente. Já com a tela de P25/36h a perda foi de 0,4 mg, o que ratifica a escolha desse catalisador.

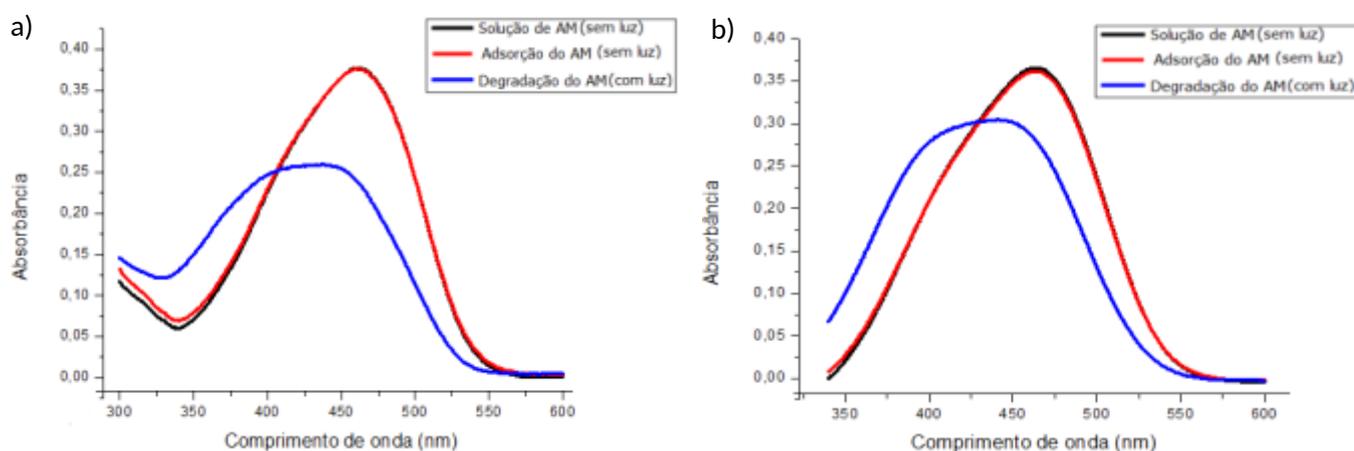


Figura 6: Absorvância emitida na reação de degradação do corante de AM (5ppm) utilizando a tela revestida com a) Kronos e b) Sigma.

4 CONCLUSÃO

O presente estudo demonstrou que a tela de nylon foi revestida com êxito com TiO_2 , que o melhor catalisador para esse revestimento é o AEROXIDE(R) TiO_2 P25 e que o tempo ideal de tratamento térmico é de 36 horas, assim obteve-se um revestimento uniforme e com poucas



imperfeições. Foi confirmado ainda a estabilidade da impregnação por meio de lavagem, sonicação, e utilização da tela, que não sofreu mudanças consideráveis, ratificando a ideia de reutilização da tela que nesse processo não demonstrou lixiviação das partículas de TiO_2 da superfície e apresentou pouca diminuição no desempenho fotocatalítico

A degradação do AM foi confirmada pela degradação total do corante, o que indica que a tela pode ser efetivamente utilizada para esse fim. Estes resultados demonstraram claramente que um suporte de material barato, pode ser utilizado para purificação o tratamento de águas residuais.

REFERÊNCIAS

BORGESA, S. S.; XAVIER, L. P. S.; SILVA, A. C da.; Aquino, S. F. de; **Imobilização de Dióxido de Titânio em Diferentes Materiais Suporte para o Emprego em Fotocatálise Heterogênea**. Química Nova, v. XY, p. 1-9, 2016.

CHEN, Y.; DIONYSIOU, D. D. **TiO₂ photocatalytic films on stainless steel: The role of Degussa P-25 in modified sol-gel methods**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 62, n. 3, p. 255–264, 2006.

FAN, H.; LI, G.; YANG, F.; YANG, L.; ZHANG, S.; **Photodegradation of cellulose under UV light catalysed by TiO₂**. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. V. 86, p. 1107–1112, 2011.

HIR, Z. A. M.; MORADIHAMEDANI, P.; ABDULLAH, A. H.; MOHAMED, M. A.; **Immobilization of TiO₂ into polyethersulfone matrix as hybrid film photocatalyst for effective degradation of methyl orange dye**. Materials Science in Semiconductor Processing, v. 37, p. 157-165, 2017.

JO, W.-K.; TAYADE, R. J. **Facile photocatalytic reactor development using nano-TiO₂ immobilized mosquito net and energy efficient UVLED for industrial dyes effluent treatment**. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 4, n. 1, p. 319–327, 2016.

LUDWICHK, Raquel.; **SÍNTESE, PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FOTOCATALISADORES A BASE DE TiO₂ IMOBILIZADOS EM VIDRO BOROSILICATO**. 2017. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2014.

OLA, O.; MAROTO-VALER, M. M.; **Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction**, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, V. 24, p 16-42, 2015.

RAZAK, S.; NAWI, M.A.; HAITHAM, K. **Fabrication, characterization and application of a reusable immobilized TiO₂-PANI photocatalyst plate for the removal of reactive red 4 dye**. Applied Surface Science. v. 319, p. 90–98, 2014.

SHAN A.Y.; GHAZI T.; RASHID, S. A, **Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: a review**. Applied Catalysis A, v. 389, p. 1-8, 2010.



X
EPCC

Encontro Internacional
de Produção Científica
24 a 26 de outubro de 2017

ISBN 978-85-459-0773-2

STROYUK; A.L., ERMOKHINA; N.I., KORZHAK; A.V., ANDRYUSHINA; N.S., KOZITSKIY; A.V., MANORIK; P.A., ILYIN; V.G., PUZIY; A.M., SAPSA; V.I. i, SHERBATYUK; N.N.; **Photocatalytic and photoelectrochemical characteristics of mesoporous titanium dioxide microspheres**, theoretical experimental chemistry, v 51, p. 183-190, 2015.