

IMOBILIZAÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO EM ESFERAS DE ALUMINA (TiO₂/ALUMINA) PARA UTILIZAÇÃO EM REAÇÕES FOTOCALÍTICAS NO TRATAMENTO DE ÁGUA

Ediano Duarte de Lima¹
Maria Virgínia da Conceição Albuquerque²
Railson de Oliveira Ramos³
Wilton Silva Lopes⁴

RESUMO

Com o aumento da poluição dos corpos hídricos, a qualidade das águas vem sendo cada vez mais discutida por pesquisadores de todo o mundo, uma vez que os tratamentos convencionais não removem substâncias de difícil degradação descartadas todos os dias de forma descontrolada e sem nenhuma preocupação. Neste trabalho, o Dióxido de Titânio (TiO₂) foi imobilizado em esferas de alumina (TiO₂/Alumina), que foram produzidas através do método por geração de gotas para sua utilização em Processos Oxidativos Avançados (POA), em especial a fotocatalise heterogênea com TiO₂, que mostra-se como uma excelente alternativa para o tratamento de resíduos e substâncias orgânicas recalcitrantes, presentes em efluentes aquosos em baixas concentrações, principalmente em razão da sua elevada eficiência na degradação química frente a substratos resistentes. Os resultados obtidos, mostraram que esferas possuem diâmetro médio de 2 mm, e quando submetidas a alguns testes, apresentaram bons indícios quanto ao reuso, separação e resistência para uma posterior utilização em POA. Dessa forma, o uso de fotocatalisadores imobilizados mostra-se como estratégia preferencial na fotocatalise heterogênea, uma vez que a separação do material fotoativo do meio reacional é difícil e dispendiosa, e o formato esférico é preferencialmente desejado por apresentar a vantagem de uma melhor caracterização superficial, permitindo o estabelecimento de parâmetros geométricos úteis para reprodutibilidade do processo e para comparações.

Palavras-chave: POA, Fotocatalisador, Suporte, Método, Geração de Gotas.

INTRODUÇÃO

As questões relacionadas à qualidade das águas vêm sendo bastante discutidas, tendo em vista que se trata de um recurso natural imprescindível nas mais diversas atividades humanas e da natureza. Porém, com a grande poluição causada pelo o homem e a deficiências

¹ Doutorando em Engenharia Ambiental pela Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, ediano_duarte@hotmail.com;

² Doutoranda em Engenharia Ambiental pela Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, virginia.albuquerque@yahoo.com.br;

³ Doutorando em Química pela Universidade Federal da Paraíba - UFPB, railson_uepb@outlook.com;

⁴ Prof. Dr. do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, wiltonuepb@gmail.com;

nos processos convencionais de tratamento de água de abastecimento, novas tecnologias estão sendo cada vez mais estudadas (BORGES et al., 2016). Os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm aparecido como uma excelente alternativa para o tratamento de resíduos e substâncias orgânicas recalcitrantes (HUANG et al., 1993; MIHAYLOV, 1993).

O Dióxido de Titânio (TiO_2) é atualmente um dos principais fotocatalisadores heterogêneos utilizados nos POA, esse fotocatalisador é importante na formação do radical hidroxila, oxidante forte e bastante utilizado no tratamento de água (FAN et al., 2011). Porém, o TiO_2 apresenta algumas desvantagens por ser vendido na sua forma comercial como pó extremamente fino, o que faz com que a recuperação do mesmo frente as reações fotocatalíticas tenha um elevado custo, devido a sua recuperação que encarece bastante o processo, o tornando quase que inviável. Uma alternativa para recuperação do TiO_2 é a sua imobilização em outro material. A alumina tem grande importância na imobilização e no suporte catalítico de vários catalisadores por causa da sua elevada área superficial, volume dos poros e atividade catalítica. Assim como a quitosana, que vem sendo usada como suporte e molde de diversos materiais. Porém, pouco tem se estudado a imobilização de TiO_2 em esferas para uso em fotocatalise (SUWANCHAWALIT et al., 2009).

Devido a todas as propriedades atrativas, a junção desses materiais utilizando a alumina como suporte, quitosana como molde e o TiO_2 como fotocatalisador, no formato esférico, mostra-se promissor para a aplicação na fotocatalise heterogênea em meio aquoso. Este material demonstra um potencial elevado na degradação de micropoluentes orgânicos de difícil degradação, presentes em efluentes aquosos que mesmo em baixas concentrações apresentam potenciais riscos à saúde humana e graves impactos a natureza (ANDREOZZI et al., 1999). Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo produzir esferas de TiO_2 /Alumina que possam ser empregadas no tratamento de água através da fotocatalise heterogênea.

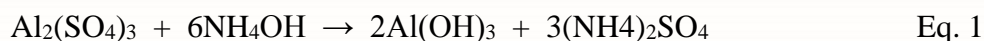
METODOLOGIA

Produção das esferas de TiO_2 /Alumina

Para a produção das esferas de TiO_2 suportadas em alumina foram necessárias seis etapas, o processo é descrito a seguir:

Etapa 1: Preparo do gel

Para o preparo do gel, o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) foi dissolvido em água destilada. Em seguida, o hidróxido de amônio (NH_4OH) foi adicionado a esta solução que então é centrifugada. Depois de centrifugada, foram obtidas duas fases: um sobrenadante líquido e um concentrado na forma de gel (Eq. 1), o sobrenadante composto por sulfato de amônio é descartado, e o gel que correspondente ao hidróxido de alumínio passa por um processo de lavagem.



Etapa 2: Lavagem do gel

O gel obtido foi misturado com água destilada e centrifugado, o sobrenadante é novamente desprezado. Este processo corresponde à lavagem do gel para retirar o excesso de hidróxido de amônio, sendo executado mais três vezes.

Etapa 3: Preparo da solução viscosa

A preparação da solução viscosa foi necessária, pois a mesma foi responsável por auxiliar na mistura entre o gel e o TiO_2 . O preparo compreende na adição de quitosana (molde) em ácido acético (CH_3COOH). Esta mistura permaneceu sob homogeneização de um agitador magnético, o que possibilitou a obtenção de uma solução viscosa.

Etapa 4: Preparo da solução precursora de TiO_2 /Alumina para esferas

Ao gel obtido foram misturados TiO_2 e ácido nítrico (PA), e então a solução viscosa foi adicionada até a obtenção de um volume final de 30 mL. Esta nova mistura é a solução precursora para obtenção das esferas de TiO_2 suportado em alumina.

Etapa 5: Preparo da solução amortecimento/coagulação para conformação das esferas

Para obtenção das esferas, a solução precursora TiO_2 /Alumina foi gotejada em uma mistura que permite o amortecimento da gota e em seguida coagulação para formação da esfera. A solução de amortecimento/coagulação foi preparada em um béquer de 500 mL e compreende uma mistura heterogênea de duas fases: uma fina camada formada por cicloexano, que promove o amortecimento das esferas, e a fase de coagulação formada uma solução de hidróxido de amônio e água destilada.

Etapa 6: Conformação, secagem e calcinação das esferas

O gotejamento foi realizado conforme a Figura 1, em que é mostrado o processo de conformação das esferas a partir da solução base.

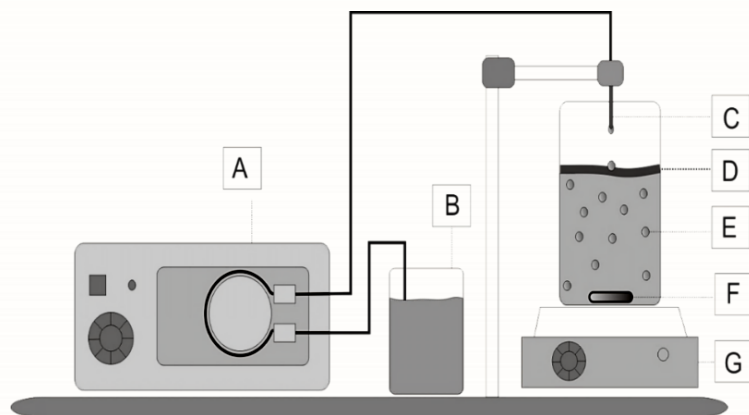


Figura 1: Estrutura montada para a conformação das esferas. (A) Bomba Peristáltica (B) Solução Precursora (C) Mangueira Siliconada (D) Solução de Amortecimento (E) Solução de coagulação (F) Barra Magnética (G) Agitador Magnético.

A figura (1A) representa a bomba peristáltica, que bombeia a solução precursora de TiO_2 /Alumina (Figura 1B), através de uma mangueira siliconada de 1,1 mm de diâmetro (Figura 1C), a uma distância de 3 cm da superfície da mistura de amortecimento/coagulação como são mostradas nas figuras 1D e 1E respectivamente. Ao caírem na mistura de amortecimento/coagulação, são utilizados uma barra magnética (Figura 1F) e um agitador magnético (Figura 1G), para auxiliarem no processo de conformação das esferas, mantendo a mistura em constante movimento e evitando que as esferas caiam uma sobre as outras. Após gotejamento de toda solução base, as esferas foram recolhidas através de uma peneira, dispostas em placas de Petri, e levadas para estufa a 100 °C por 24 horas. Decorrido o tempo de secagem, as esferas seguiram para mufla, onde foram calcinadas a 700 °C por 2 horas.

Avaliação da solubilidade e efeito do pH nas esferas

As esferas foram submetidas a um teste para avaliação da perda de massa, em meio aquoso e sob agitação, em diferentes valores de pH. Para isso, 0,5 g de esferas foram dispostos em tubos falcon contendo 50 ml de água destilada. Foram testados os valores de pH 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9 para água destilada. Para equalização do meio reacional empregou-se homogeneizador de soluções por inversão, modelo HM01 da marca Kacil a 25 rpm com rotação de 360° em torno do eixo horizontal. Após as 08 horas, as amostras foram secas, calcinadas e novamente pesadas.

DESENVOLVIMENTO

Com o desenvolvimento industrial, a poluição da água tem se tornado cada vez maior, a composição da água residual das indústrias tem se tornado cada vez mais complexa com o aumento da diversidade dos produtos manufaturados, e estes são, frequentemente, poluentes biorecalcitrantes, substâncias sintéticas, poluentes orgânicos, solventes industriais, metais e corantes têxteis cujo a concentração e o tipo variam em grande extensão em função da demanda de consumo. A existência de poluentes pode causar alterações das propriedades físicas e químicas da água. Os problemas ambientais relacionados com contaminantes presentes nos recursos hídricos têm merecido muita atenção, já que estes podem causar problemas para vida aquática e humana (BORGES et al., 2016).

Processos Oxidativos Avançados (POA)

Nos últimos anos, os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm aparecido como uma excelente alternativa para o tratamento de resíduos e substâncias orgânicas recalcitrantes, presentes em efluentes aquosos em baixas concentrações (ng.L^{-1} e $\mu\text{g.L}^{-1}$), principalmente em razão da sua elevada eficiência de degradação frente a substratos resistentes. (HUANG et al., 1993; SURI et al., 1993; TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Tais Processos, caracterizam-se por reações de oxidação química que utilizam o radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$) como agente oxidante para o tratamento de efluentes. O potencial padrão de redução do radical hidroxila ($E^0 = 2,80$ V), muito superior ao dos oxidantes convencionais como ozônio, peróxido de hidrogênio, dióxido de cloro e cloro. Os radicais hidroxila podem ser gerados através de reações

envolvendo oxidantes fortes, como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), semicondutores, como dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO) e irradiação ultravioleta (UV) (DURIGAN et al., 2012; FAN et al., 2011).

Um dos caminhos para se produzir radicais hidroxila ($OH\bullet$) é através das reações com uma partícula de semicondutor. Na literatura são mencionados diversos trabalhos envolvendo vários catalisadores semicondutores, como TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , SiO_2 e Al_2O_3 (TANAKA e HIRANAGA, 1994) ou CdS , ZnS e V_2O_5 (MIHAYLOV et al., 1993). Entretanto, de todos eles, o dióxido de titânio é o fotocatalisador mais ativo e mais utilizado na fotocatalise heterogênea para a degradação de compostos orgânicos presentes em águas e efluentes (WATTS et al., 1995; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Fotocatalisador Dióxido de Titânio (TiO_2)

O TiO_2 é encontrado na forma de um pó ultrafino, com variação nos tamanhos das partículas de 50 a 100 nm. Levando em consideração a estrutura cristalina do TiO_2 , o mesmo pode se apresentar em três formas: anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e brookita (ortorrômbica). Podem ser minerais naturais ou podem ser sintetizadas comercialmente. No entanto, somente as fases anatase e rutilo são produzidas na forma comercial. A forma anatase e brookita são fases metaestáveis que se transformam exotermicamente e irreversivelmente para o rutilo (fase estável). A forma anatase é a que mais produz radicais hidroxila ($OH\bullet$), devido ao fato de essa configuração eletrônica ser capaz de adsorver o oxigênio, levando assim a uma alta taxa de recombinação de elétrons e a vacância (CANDAL et al., 2001; ISECKE, 2015).

Esse fotocatalisador é o mais ativo e mais utilizado na fotocatalise heterogênea para a degradação de compostos orgânicos presentes em águas e efluentes. Isso se deve ao seu baixo custo, foto-estabilidade, não toxicidade, insolubilidade em água, estabilidade química em uma ampla faixa de pH, a possibilidade de sua imobilização em alguns suportes e sua ativação através da luz solar (ANDREOZZI et al., 1999). Entretanto a recuperação do TiO_2 após as reações é um dos grandes desafios da sua utilização em suspensão no tratamento fotocatalítico de efluentes, isso pelo fato do mesmo ser um pó muito fino (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Imobilização do TiO_2

A imobilização do TiO_2 num suporte é uma forma de superar este problema, pois oferece facilidade de recuperação e reutilização (CRISTINO, 2011). O uso do fotocatalisador suportado, por sua vez, apresenta algumas vantagens, como não precisar ser recuperado no final do processo, além de um manuseio mais fácil, uma vez que sua forma comercial se assemelha a um talco branco e fino (TEA e LEE, 2005).

Na imobilização do TiO_2 , inúmeros tipos de nanocompósitos de polímero/ TiO_2 têm sido preparados pela simples mistura das nanopartículas de TiO_2 na matriz polimérica. A alumina tem grande importância na imobilização e no suporte catalítico de vários catalizadores por causa da sua elevada área superficial, volume dos poros e atividade catalítica. Assim como a quitosana, que vem sendo usada como suporte e molde de diversos materiais. Porém, pouco tem se estudado a imobilização de TiO_2 em esferas para uso em fotocatalise (SUWANCHAWALIT et al., 2009; RAZAK et al., 2014).

O formato esférico é preferencialmente desejado por apresentar a vantagem de uma melhor caracterização superficial, permitindo o estabelecimento de parâmetros geométricos úteis para reprodutibilidade do processo e para comparações, além de aspectos como otimização de empacotamento em reatores e dispositivos de filtração. Para a produção de esferas, o principal método utilizado é por geração de gotas. Nesta técnica uma solução aquosa de algum precursor metálico e um polímero ou surfactante catiônicos são previamente preparados e misturados. As gotas podem ser geradas com um auxílio de uma seringa, uma bureta, conta gotas ou uma bomba peristáltica (RAJENDRAN e BHATTACHARYA, 1999; NASCIMENTO et al., 2008).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fase experimental foi voltada para a produção das esferas. Alguns parâmetros, como viscosidade e proporção de TiO_2 /Alumina foram avaliados na otimização do processo de produção das esferas. Em relação ao teste de degaste das esferas, foi avaliado como o pH e a solubilidade influenciam na perda de massa da esfera durante o uso.

Produção das esferas de TiO_2 /Alumina

O método desenvolvido, para suporte do catalizador inorgânico, possibilitou a obtenção de esferas compósitas de TiO_2 /Alumina. As esferas obtidas, após a etapa de gotejamento e

coagulação, apresentaram diâmetro médio de 3,2 mm. Após a etapa de secagem, em que a água livre é evaporada, o diâmetro foi reduzido para 2,5 mm, chegando a aproximadamente 2 mm após a calcinação, no qual a água combinada é removida. Após vários testes foi observada a consistência ótima para a solução de gotejamento, no qual verificou-se que na viscosidade de 513 cP foram obtidas as melhores conformações esféricas. Verificou-se também que 25 mL da solução de gotejamento possibilita a obtenção de cerca de 250 esferas, que são conduzidas para secagem em placas de petri de 9 cm. A Figura 2 apresenta a imagem das esferas obtidas após a calcinação. A massa e o volume médio das esferas foram calculados a partir de 40 esferas selecionadas aleatoriamente. Os valores médios medidos para massa e volume da esfera foram 0,0093 g e 4,1888 mm³ respectivamente.

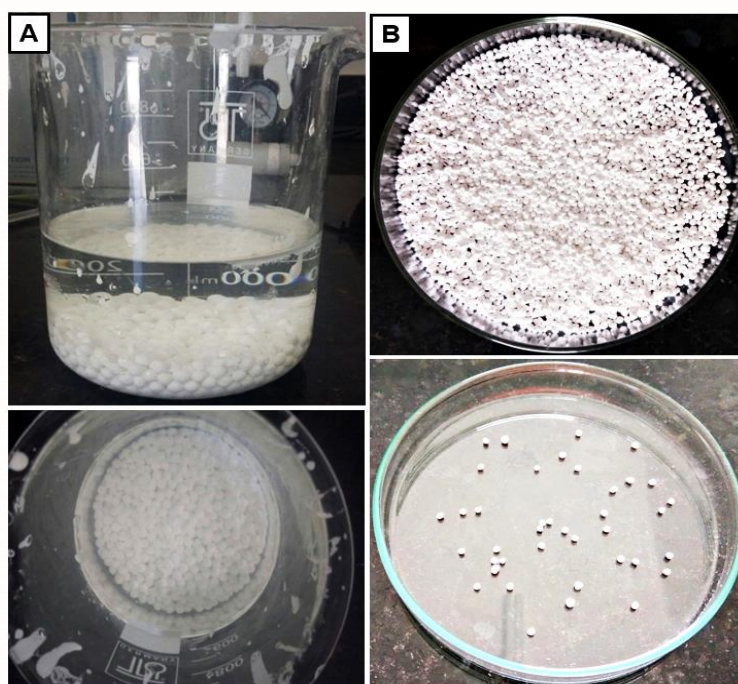


Figura 2: Esferas de TiO₂/Alumina após a conformação imagem (A) e calcinação imagem (B).

Durante o preparo da solução precursora, diferentes proporções da solução viscosa foram adicionadas, até que a mistura obtida possibilitasse uma viscosidade ótima para o gotejamento. As medidas de viscosidade foram feitas em temperatura ambiente através de um Viscosímetro Rotativo Microprocessado - Modelo Q860M21 da marca QUIMIS®. Verificou-se que em baixa viscosidade, a colisão entre a gota formada e a superfície da solução de amortecimento geravam partículas achatadas, com formatos de discos. Já em valores elevados de viscosidade, o baixo escoamento produziu um fio de fluido entre a ponta do capilar

gotejador e a superfície da solução de amortecimento, que coagulavam permanecendo no formato de fio. Após vários testes foi observada a consistência ótima para a solução de gotejamento, no qual se verificou que na viscosidade de 513 cP foram obtidas as melhores conformações esféricas.

Avaliação da solubilidade e efeito do pH nas esferas

O teste para a avaliar a solubilização e efeito do pH foi importante para uma melhor compreensão do comportamento das esferas. Na Figura 3 são apresentados os valores da massa final dividida pela massa inicial das esferas em função do pH.

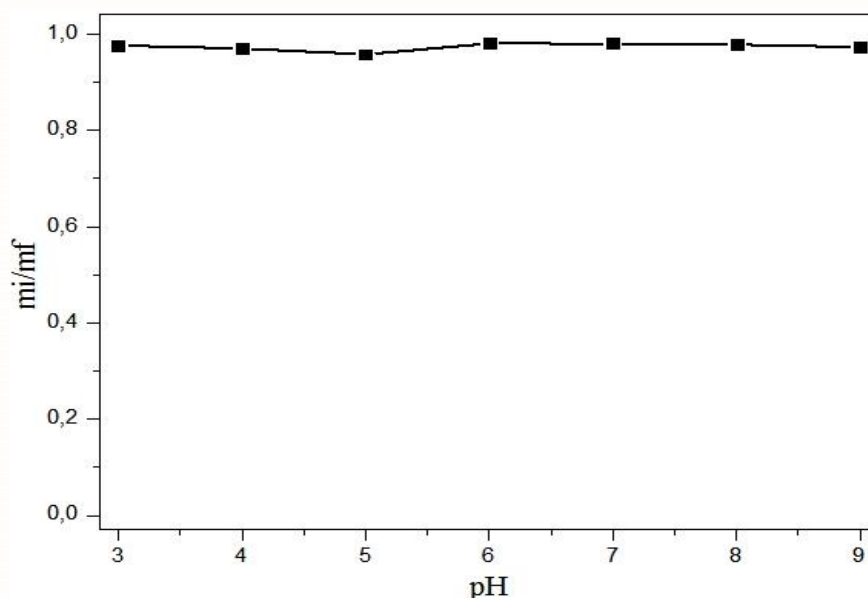


Figura 3: Valores de mi/mf em função do pH.

Foi observado que a maior perda de massa ocorreu no pH 5, em que foi encontrado o menor valor de mf/mi (0,96). A menor solubilização da esfera ocorreu entre os valores de pH 6 e 7 onde a perda de massa foi de apenas 2%. A solubilização das esferas no meio reacional promoveu alterações nos valores de pH, indicando que esta perda de massa pode estar relacionada com o deslocamento do equilíbrio iônico no meio reacional, que é alcançado sob condições de neutralidade (pH próximo de 7). A menor perda de massa ocorreu entre o pH 6 e 7, evidenciando que uma menor massa é solubilizada próximo ao pH neutro.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A obtenção das esferas de TiO_2 /Alumina foram preparadas usando a quitosana como molde e a alumina como suporte. O método por geração de gotas usado para a obtenção das esferas mostrou-se eficiente, e nos permitiu concluir que a viscosidade da solução precursora, concentração da solução viscosa, composição da solução coagulante e proporção dos precursores foram requisitos de grande importância na formação das esferas. O controle desses parâmetros permitiu obter esferas com valores de massas e volumes bastante próximos.

As esferas quando submetidas a uma variação do pH em solução, por um longo período de tempo, apresentaram perdas de massa muito baixas. Esse teste, forneceu bons indícios sobre a possibilidade do reuso das esferas.

REFERÊNCIAS

ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A., MAROTTA, R. (1999). Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery. **Catalysis Today**, v. 53, p. 51-59, 1999.

BORGES, S. S., XAVIER, L. P. S., SILVA, A. C., AQUINO, S. F. Imobilização de Dióxido de Titânio em Diferentes Materiais Suporte para o Emprego em Fotocatálise Heterogênea. **Química Nova**, v. 39, n. 7, p. 836-844, 2016.

CANDAL, R. J., BILMES, S. A., BLESÁ, M. A. **Semicondutores con actividad fotocatalítica. In: Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogênea.** Cap.4, p.79-101, 2001.

CRISTINO, A. L. S., COSTA, L. P., EGUES, S. M. S., CARDOSO, J. C. (2011). Preparo de esferas de quitosana contendo TiO_2 . 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Florianópolis-SC, 2011.

DURIGAN, M. A. B., VAZ, S. R., PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de poluentes emergentes por processos Fenton e Foto-fenton. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1381-1387, 2012.

FAN, H., LI, G., YANG, F., YANG, L., ZHANG, S. Photodegradation of cellulose under UV light catalysed by TiO_2 . **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. V. 86, p. 1107–1112, 2011.

HUANG, C. P., DONG, C., TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Manage**, v. 13, p. 361- 377, 1993.

MIHAYLOV, B. V., HENDRIX, J. L., NELSON, J. H. Comparative catalytic activity of selected metal oxides and sulfides for the photo-oxidation of cyanide. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, v. 72, p. 173-177, 1993.

NASCIMENTO, E. A., CHANG, R., PILÓ-VELOSO, D., MORAIS, S. A. L. Analysis of a Brazilian green propolis from *Baccharis dracunculifolia* by HPLC-APCI-MS and GC-MS. **Braz J. Pharmacogn.**, v. 18, n. 4, p. 549-556, 2008.

RAJENDRAN, M., BHATTACHARYA, A. K. (1999). A process for the production of sub-micron to millimetre sized thermal/y stable [alpha]-alumina spheres. **Materials Science and Engineering B**, v. 60, n. 3, p. 217-222, 1999.

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.

SURI, R. P. S., LIU, J., HAND, D. W., CRITTENDEN, J. C., PERRAM, D. L., MULLINS, M. E. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. **Water Environ. Res.**, v. 65, n. 5, p. 665-673, 1993.

SUWANCAHALIT, C., PATIL, A. J., KUMAR, R. K., WONGNAWA, S., MANN, S. Fabrication of ice-templated macroporous TiO₂-chitosan scaffolds for photocatalytic applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, p. 8478-8483, 2009.

TANAKA, K., HISANAGA, T. Photodegradation of chlorofluorocarbon alternatives on metal oxide. **Sol. Energy**, v. 52, n. 5, p. 447-450, 1994.

TEA, Y. K., LEE, Y-H. A study of photocatalysis of TiO₂ coated onto chitosan beads and activated carbon. **Res. Chem. Intermed.**, v. 31, n. 4-6, p. 343-358, 2005.

TEIXEIRA, C.P.A.B., JARDIM, W.F. Processos Oxidativos Avançados. Conceitos teóricos. **Caderno Temático**, v. 3, 2004.

WATTS, R. J., KONG, S., ORR, M. P., MILLER, G. C., HENRY, B. E. Photocatalytic inactivation of coliform bacteria and viruses in secondary wastewater effluent. **Water Research**, v. 29, n. 1, p. 95-100, 1995.