



PRODUÇÃO DE ESFERAS DE TiO_2 /ALUMINA UTILIZADAS NA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA PARA TRATAMENTO DE ÁGUA

Ediano Duarte de Lima⁽¹⁾

Químico Industrial. Mestrando em Ciência e Tecnologia Ambiental – UEPB.

Anna Paula Ramos Barros

Química Industrial. Mestranda em Ciência e Tecnologia Ambiental – UEPB.

Amanda da Silva Barbosa

Bióloga. Especialista em Etnobiologia. Mestranda em Ciência e Tecnologia Ambiental – UEPB.

Maria Virgínia da Conceição Albuquerque

Bióloga. Especialista em Gestão Ambiental e Desenvolvimento Sustentável. Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental. Doutoranda em Engenharia Ambiental – UEPB.

Josivaldo Rodrigues Sátiro

Graduando em Engenharia Sanitária e Ambiental – UEPB.

Wilton Silva Lopes

Prof. Dr. Do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UEPB.

Endereço⁽¹⁾: Rua Vereador Arrojado Lisboa, 121 - Bairro Monte Santo - Campina Grande - Paraíba - CEP: 58400-640 - Brasil - Tel: +55 (83) 99971-6534 - e-mail: ediano_duarte@hotmail.com.

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. Dessa forma, os Processos Oxidativos Avançados (POA), em especial a fotocatalise heterogênea com TiO_2 , têm aparecido 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. O uso de fotocatalisadores suportados tem sido a 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. Neste trabalho, foram produzidas esferas de TiO_2 suportado em alumina ($\text{TiO}_2/\text{Alumina}$) através do método por geração de gotas para sua utilização em fotocatalise heterogênea.

Palavras-chave: Processos Oxidativos Avançados, catalisador, suporte e quitosana.

INTRODUÇÃO/OBJETIVOS

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 nos processos convencionais de tratamento de água de abastecimento, novas tecnologias estão sendo cada vez mais estudadas (SOUZA, 2009). 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 na degradação química frente a substratos resistentes (HUANG et al., 1993; MIHAYLOV, 1993).

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. 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). 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 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). 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).

Devido a todas as propriedades atrativas desses materiais, a utilização da alumina como suporte, quitosana como molde e o TiO_2 como fotocatalisador, a junção desses três materiais na forma esférica se torna promissor para uso em 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 tem como objetivo principal produzir esferas de TiO_2 /Alumina que possam ser empregadas no tratamento de água através da fotocatalise heterogênea.

MATERIAL E MÉTODOS

Os reagentes usados na pesquisa foram adquiridos de diferentes fabricantes, sendo utilizados sem prévia purificação (Tabela 1).

Tabela 1: Relação dos reagentes usados na pesquisa.

Fórmulas	Nome	Fabricante
NH_4OH	Hidróxido de Amônio	Vetec
HNO_3	Ácido Nítrico	Quimex
$Al_2(SO_4)_3$	Sulfato de Alumínio	Sigma-Aldrich
$(C_6H_{11}O_4N)_n$	Quitosana	Sigma-Aldrich
CH_3COOH	Ácido Acético	Quimex
TiO_2	Dióxido de Titânio	Sigma-Aldrich
C_6H_{12}	Cicloexano	Vetec
$C_8H_5KO_4$	Biftalato de Potássio	Vetec

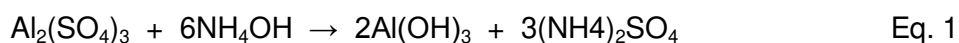
Produção das esferas de TiO_2 /Alumina

Para a produção das esferas de TiO_2 suportadas em alumina foram necessárias seis etapas, o processo é descrito nos parágrafos 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 corresponde 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 9, em que é mostrado o processo de conformação das esferas a partir da solução base.

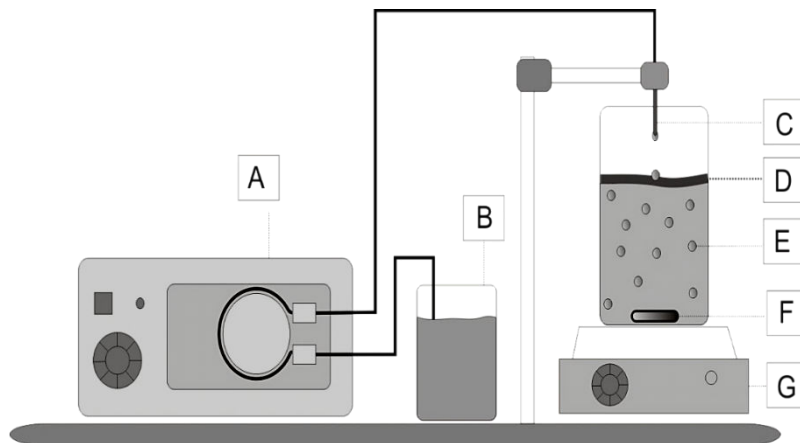


Figura 1: Estrutura montada para a conformação das esferas. (A) Bomba Peristáltica (B) Solução Precursora (C) Mangueira Siliconada (D) Solução de Amortecimento (E) Solução de coagulação (F) Barra Magnética (G) Agitador Magnético.

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 360º em torno do eixo horizontal. Após as 08 horas, as amostras foram secas, calcinadas e novamente pesadas.

Ensaio teste de degradação do Biftalato de Potássio utilizando esferas de $TiO_2/Alumina$

No ensaio teste com as esferas de $TiO_2/Alumina$ para a degradação do Biftalato de Potássio foi utilizado um reator do tipo tanque composto por uma câmara de madeira com volume de 0,39 m³,



sendo 0,65 m de altura, 1 m de comprimento e 0,60 m de largura. Esta câmara possui três lâmpadas germicidas acopladas (tipo FL T8 de 15 W cada, que emitem radiação UV no comprimento de onda de 254 nm). Uma mesa agitadora da Tecnal TE-141 foi usada no interior da câmara com o objetivo de homogeneizar as esferas do catalisador e manter o meio reacional oxigenado. O pH da água de estudo foi ajustado para 6,5 e a concentração do Biftalato de Potássio para 30 mg/L. Também foram utilizadas diferentes concentrações de esferas de $\text{TiO}_2/\text{Alumina}$ (10, 20, 30, 40 e 50 g/L) para os tempos de 20, 40 e 60 minutos.

O volume de água de estudo tratado foi de 50 ml, sendo o mesmo colocado em placas de Petri abertas, dispostas sob a mesa agitadora. A distância entre as lâmpadas e as placas foi de 10 cm. Para cada tempo da cinética de degradação foi preparada uma placa com o meio reacional, e no momento da coleta, a placa foi retirada do interior da câmara, e a água tratada passou por uma peneira para retirada das esferas, e então seguiu para análises de COT utilizando um analisador de Carbono Orgânico Total por química úmida e UV, modelo Multi N/C UV HS da ANALYTIC JENA.

RESULTADOS/DISCUSSÃO

A fase experimental foi voltada para a produção das esferas e realização de alguns testes de degradação e avaliação do desgaste das esferas após o uso. Alguns parâmetros, como viscosidade e proporção de $\text{TiO}_2/\text{Alumina}$ foram avaliados na otimização do processo de produção das esferas. Em relação ao teste de desgaste das esferas, foi avaliado como o pH e a solubilidade influenciam na perda de massa da esfera durante o uso.

Produção das esferas de $\text{TiO}_2/\text{Alumina}$

O método desenvolvido, para suporte do catalizador inorgânico, possibilitou a obtenção de esferas compósitas de $\text{TiO}_2/\text{Alumina}$. 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 2,4-2,6 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.

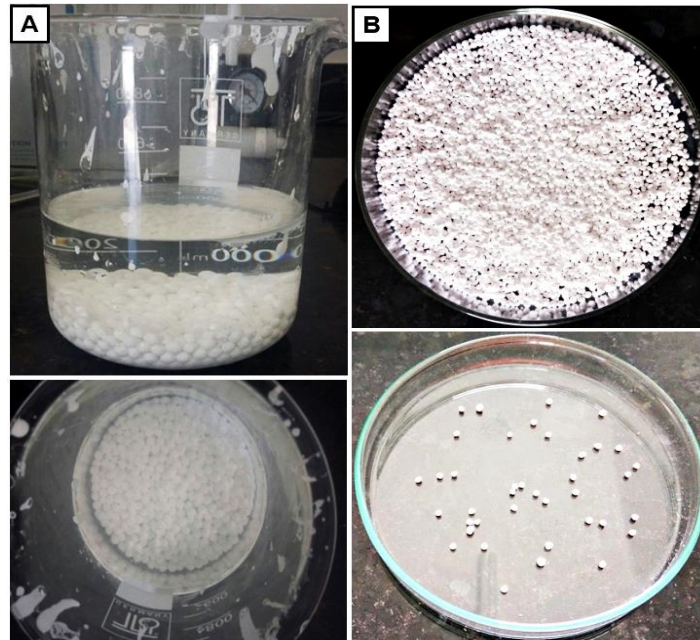


Figura 2: Esferas de TiO₂/Alumina após a conformação imagem (A) e calcinação imagem (B).

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 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.

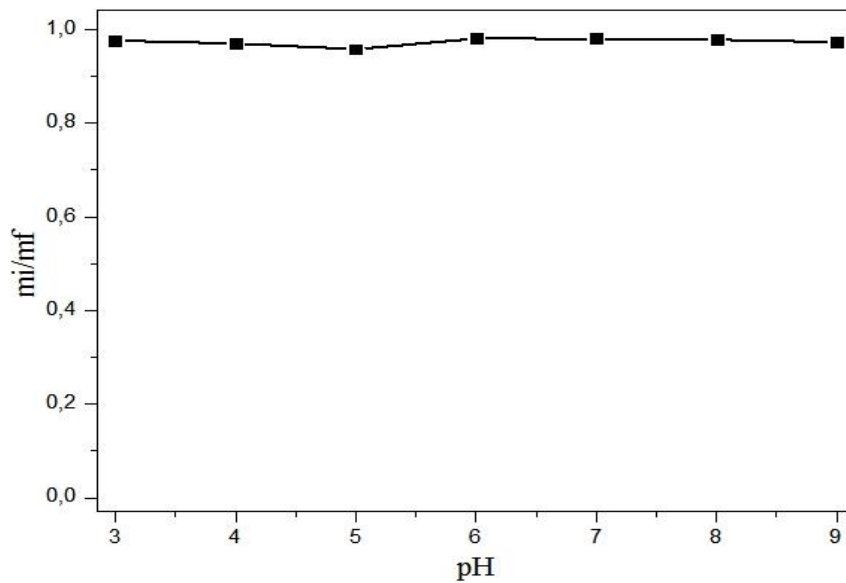


Figura 3: Valores de mi/mf em função do pH.

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.

Ensaio teste de degradação do Biftalato de Potássio utilizando esferas de TiO_2 /Alumina

O Biftalato de Potássio foi utilizado devido ao seu alto grau de estabilidade, sendo bastante utilizado como padrão primário ácido-base titrimétrico. Essa estabilidade fornece um bom teste para que a utilização das esferas em micropoluentes persistentes no meio ambiente sejam feitos posteriormente. Neste ensaio, a análise de COT permitiu avaliar a oxidação da matéria orgânica, através da Fotocatálise Heterogênea. A Figura 4 apresenta a cinética de degradação de COT do Biftalato do Potássio utilizando diferentes concentrações de esferas com radiação.

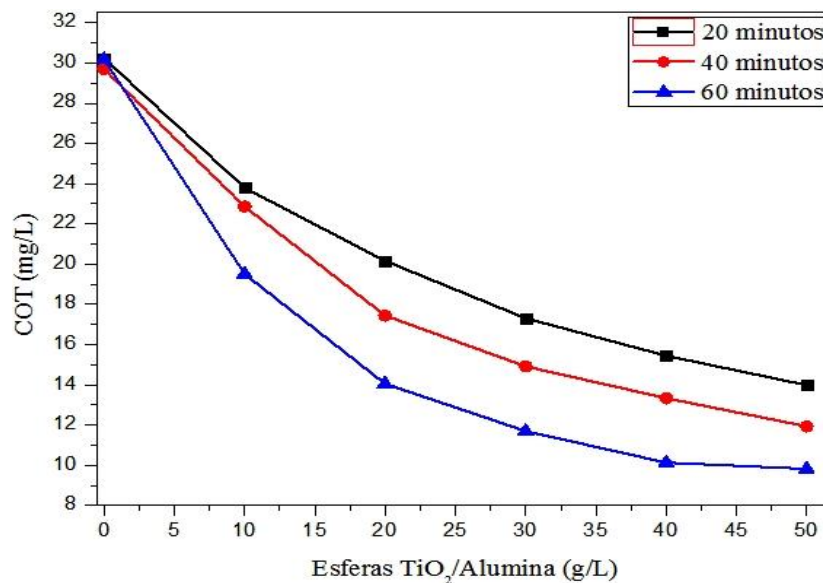


Figura 4: Cinética de degradação do COT de Biftalato de Potássio utilizando diferentes concentrações de esferas de TiO₂/Alumina com e sem radiação.

Foi obtida degradação máxima de COT de 67,27% como observada na Figura 4. A variação da quantidade do catalisador e do tempo, foram importantes para uma melhor compreensão do comportamento das esferas. Foi possível observar também que, a radiação teve influência na degradação do Biftalato de Potássio, mostrando que a ativação do TiO₂ presente na superfície das esferas de fato ocorreu na presença de radiação UV. Pois quando submetido apenas a radiação sem a presença de esferas e nos mesmo tempos, a concentração de Biftalato de Potássio se manteve constante.

CONCLUSÃO

A obtenção das esferas de TiO₂/Alumina foram preparadas usando a quitosana como molde. 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. A atividade fotocatalítica das esferas foi comprovada na degradação do biftalato de potássio utilizando a fotocatalise heterogênea, obtendo degradações



máximas de 67,27% monitoradas através do COT, mostrando que o emprego das mesmas na remoção de micropoluentes persistentes no meio ambiente é bastante promissor.

REFERÊNCIAS

- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. (1999). Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery. *Catalysis Today*, v. 53, 1999, p. 51-59.
- 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.
- HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. (1993). Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Manage*, v. 13, 1993, p. 361- 377.
- MIHAYLOV, B. V.; HENDRIX, J. L.; NELSON, J. H. (1993). Comparative catalytic activity of selected metal oxides and sulfides for the photo-oxidation of cyanide. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v. 72, 1993, p. 173-177.
- NASCIMENTO, E. A.; CHANG, R.; PILÓ-VELOSO, D.; MORAIS, S. A. L. (2008). Analysis of a Brazilian green propolis from *Baccharis dracunculifolia* by HPLC-APCI-MS and GC-MS. *Braz J. Pharmacogn.*, v. 18, n. 4, 2008, p. 549-556.
- RAJENDRAN, M.; BHATTACHARYA, A. K. (1999). A process for the production of sub-micron to millimetre sized thermal/y stable $[\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]$ alumina spheres. *Materials Science and Engineering B*, v. 60, n. 3, 1999, p. 217-222.
- SOUZA, B. M. (2009). Avaliação de Processos Oxidativos Avançados acoplados com carvão ativado granulado com biofilme para reúso de efluentes de refinaria de petróleo. (2009) 160 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 2009.
- SUWANCHAWALIT, C.; PATIL, A. J.; KUMAR, R. K.; WONGNAWA, S.; MANN, S. (2005). Fabrication of ice-templated macroporous TiO_2 -chitosan scaffolds for photocatalytic applications. *Journal of Materials Chemistry*, v. 19, 2009, p. 8478-8483.
- TEA, Y. K.; LEE, Y-H. (2005). A study of photocatalysis of TiO_2 coated onto chitosan beads and activated carbon. *Res. Chem. Intermed.*, v. 31, n. 4-6, 2005, p. 343–358.
- TEIXEIRA, C.P.A.B.; JARDIM, W.F. (2004). Processos Oxidativos Avançados. Conceitos teóricos. Caderno Temático, v. 3, 2004.