

**329 - OBTENÇÃO E TESTES DE ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE RECHEIOS CERÂMICOS DE TiO<sub>2</sub> RECOBERTOS COM WO<sub>3</sub>:g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> PARA A DEGRADAÇÃO DE BISFENOL A**

**Fellipe Magioli Cadan** <sup>(1)</sup>

Químico pela Universidade de São Paulo. Mestre em Ciências pela Universidade de São Paulo. Doutorando em Ciências pela Universidade de São Paulo.

**Eduardo Bessa Azevedo**

Engenheiro Químico e Licenciado em Química pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Mestre em Engenharia Química pelo Universidade Federal do Rio de Janeiro. Doutor em Engenharia Química pelo Universidade Federal do Rio de Janeiro. Professor Doutor pela Universidade de São Paulo.

**Cleyryson de Sousa Lima**

Químico pela Universidade Federal do Piauí. Especialista em Perícia Criminal e Ciências Forenses pelo Instituto de Pós Graduação e Graduação. Mestrando em Ciências pela Universidade de São Paulo.

**Endereço**<sup>(1)</sup>: Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais (LDTAmb – USP), Av. Trab. São Carlsense, 400 - Parque Arnold Schimidt, São Carlos - SP, 13566-590 - Brasil - Tel: (16) 3373 9978 - e-mail: [fellipecadan@usp.br](mailto:fellipecadan@usp.br)

**RESUMO**

Os processos oxidativos avançados (POAs) são uma alternativa para o tratamento e desconta-minação de águas, valendo-se do alto potencial oxidante do radical hidroxila. Dentre as metodologias mais comuns, pode-se destacar a fotocatalise. Apesar de suas qualidades, a fotocatalise enfrenta uma série de fatores que dificultam seu aumento de escala, principalmente relacionados ao caráter heterogêneo e à garantia de iluminação homogênea. Uma das alternativas para a solução destes problemas é a imobilização do fotocatalisador em superfícies porosas. Neste trabalho, avalia-se a possibilidade da formação de cerâmicas fotoativas com estrutura porosa de TiO<sub>2</sub> a partir da metodologia da réplica, utilizando-se de moldes sintéticos. O passo inicial para formação destas cerâmicas foi a seleção dos materiais sólidos formadores de suspensão. Para tanto, tomou-se três fases comerciais (rutilo, anatásio e AEROXIDE P25) e realizou-se caracterização da dispersão do tamanho de partículas. Sendo o ajuste deste parâmetro crucial para qualidade estrutural da cerâmica sintetizada, utilizou-se de um modelo teórico para a criação de uma distribuição ideal. Na sequência avaliou-se a composição e os aditivos necessários para formação de suspensão cerâmica de alto teor mássico e viscosidade apropriada para impregnação de moldes. As etapas seguintes incluíram a otimização do recobrimento destas cerâmicas com heteroestruturas de nitreto de carbono grafitico e dióxido de tungstênio e a degradação fotocatalítica de contaminantes emergentes, a partir da remoção de poluente modelo bisfenol A.

**PALAVRAS-CHAVE:** fotocatalise; cerâmica; bisfenol A; POA.

**INTRODUÇÃO**

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são uma série de metodologias de degradação de poluentes orgânicos via oxidantes fortes, geralmente utilizando radiações de alta energia como promotoras de reações de oxidação (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993). Suas principais aplicações são relacionadas à melhoria da qualidade de águas, à desinfecção e ao tratamento químico de efluentes. Têm por característica principal a geração in situ de radicais hidroxila.

Em um sistema fotocatalítico heterogêneo, estas transformações ocorrem na superfície de um catalisador sólido, ou seja, na sua interface com o meio (BYRNE et al., 2015). No caso do fotocatalisador ser um semiconductor, a absorção de energia gera uma separação de cargas capaz de promover reações de oxirredução nos compostos adsorvidos.

Apesar das qualidades associadas à fotocatalise, uma série de fatores dificultam o aumento de escala, fatores esses principalmente relacionados ao fato de se tratar de uma catálise heterogênea. Dentre estes fatores, podem-se listar: necessidade de se ter um contato eficiente entre o fotocatalisador e o(s) poluente(s), garantir

que o volume do reator empregado seja completamente iluminado, garantir que o reator esteja em controle cinético (e não difusivo), tipos de recheio e envenenamento/recuperação do catalisador (MUKHERJEE; RAY, 1999; PAN et al., 2010).

Recomenda-se, assim, o uso de reatores nos quais o fotocatalisador encontre-se imobilizado em algum tipo de matriz. A utilização de catalisadores em leitos porosos pode ser uma boa alternativa (PAN et al., 2010). Estes sistemas oferecem alta densidade de centros ativos para as reações fotocatalíticas, elevada eficiência de absorção luminosa devido à reflexão e espalhamento pelos poros presentes e facilidade de recuperação do semicondutor (PAN et al., 2010).

Assim, uma estratégia interessante é produzir suportes fotoativos que possam aliar resistência mecânica à uma alta atividade catalítica. Uma aproximação adequada seria a criação de uma superfície cerâmica porosa constituída do próprio fotocatalisador ou recoberta com um outro fotocatalisador, com alta resistência mecânica, por meio de metodologia simples.

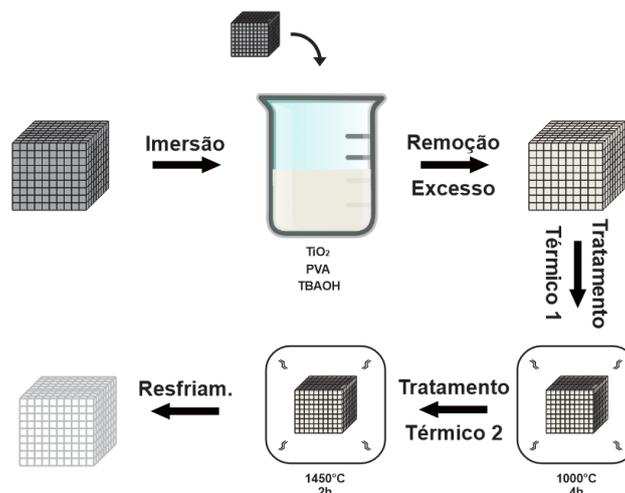
Este estudo propõe então a utilização de suportes esponjosos (a partir de matrizes sintéticas) para a formação de cerâmicas porosas de  $\text{TiO}_2$  pela metodologia da réplica e seu posterior recobrimento com  $\text{WO}_3\text{:g-C}_3\text{N}_4$ .

## MATERIAIS E MÉTODOS

O passo inicial para a formação de cerâmicas consiste na seleção dos precursores ou de uma mistura deles. As fases comerciais de  $\text{TiO}_2$  utilizadas foram: anatásio (Sigma-Aldrich,  $\geq 99\%$ ), AEROXIDE P25 (Evonik, 99%) e rutilo (DuPont, R-902+). A partir da distribuição do tamanho de partículas para cada um destes precursores, foram realizadas simulações de frações mássicas da mistura para que fosse atingido a melhor densidade de empacotamento entre as partículas, segundo o modelo de Alfred (FUNK; DINGER, 1992).

Selecionada a composição dos sólidos, foram analisadas as características das suspensões formadas. Durante as preparações de amostra, utilizou-se solução de hidróxido de tetrabutilamônio como dispersante e álcool polivinílico como ligante. Avaliaram-se composições com alto teor em massa de sólidos com relação às respectivas viscosidades.

Para a formação das cerâmicas foi utilizado o método da réplica, em que um molde esponjoso é impregnado com uma suspensão cerâmica e, após a queima, obtêm-se o reticulado cerâmico (Figura 1). Os moldes constituíam-se de cubos de 2 cm de espuma de poliuretano. Avaliou-se o comportamento térmico deste molde e definiu-se o ciclo térmico adequado para que houvesse tanto a remoção do mesmo quanto a sinterização da cerâmica.



**Figura 1: Passos do método da réplica empregados.**

Para o recobrimento com  $\text{WO}_3\text{:g-C}_3\text{N}_4$  foi utilizado uma adaptação do método dos precursores poliméricos (método Pechini). Especificamente, foi formada uma resina rica em tungstênio, a partir do ácido tungstíco, peróxido de hidrogênio, ácido cítrico e etileno glicol. A esta resina foi adicionada uma quantidade específica

de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pré-formado. As cerâmicas porosas então foram submersas nesta mistura e posteriormente calcinadas para formação do recobrimento de WO<sub>3</sub>:g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

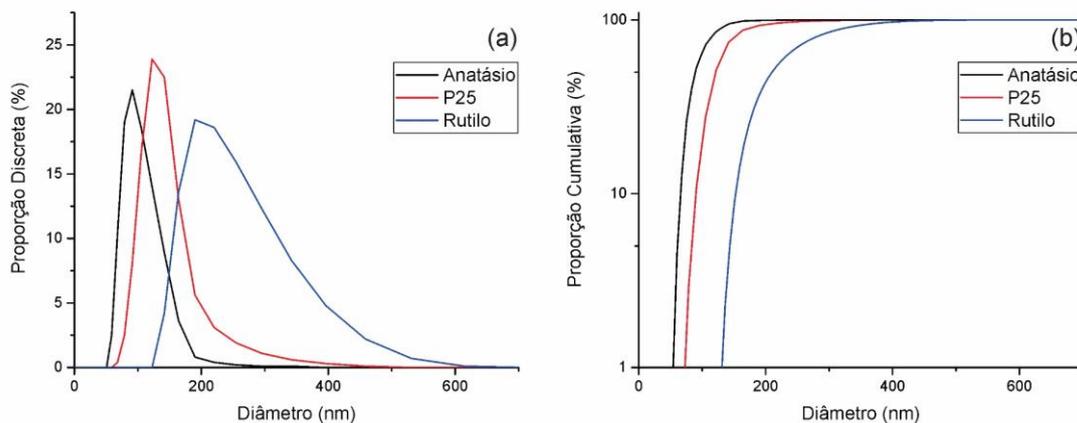
A atividade fotocatalítica das cerâmicas foi avaliada a partir da degradação em batelada do poluente-modelo (bisfenol A, BPA). Em uma reação típica, 50 mL de uma solução aquosa contaminada com 100 µg/L de BPA foi posta em contato com o suporte cerâmico e exposta à luz UV por um período de 2 h, em um reator de lâmpadas LED comercial. A degradação foi acompanhada por meio de um cromatógrafo líquido de alta eficiência.

Foi feita a otimização dos parâmetros de recobrimento a partir de um planejamento fatorial. Inicialmente, foram avaliados dois níveis de dois parâmetros (número de ciclos de recobrimento e fração mássica de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), sendo a resposta desejada uma maior fotodegradação.

## RESULTADOS

Em posse das distribuições de tamanho de partículas (Figura 2a e 2b), simulações foram realizadas a partir do método dos mínimos quadrados em relação a distribuição ideal do modelo de Alfred (Equação 1). No modelo de Alfred, P representa a proporção cumulativa de partículas; D o diâmetro das partículas; D<sub>men</sub> o diâmetro da menor partícula de toda a distribuição; D<sub>mai</sub> o diâmetro da maior partícula de toda a distribuição; e q um coeficiente de distribuição adimensional.

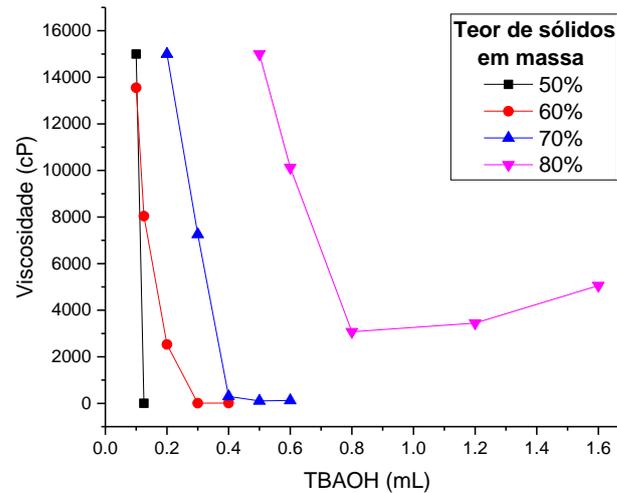
$$P(\%) = \left( \frac{D^q - D_{men}^q}{D_{mai}^q - D_{men}^q} \right) \times 100\% \quad (\text{Equação 1})$$



**Figura 2: Distribuições do tamanho de partículas (a) discreta; e (b) cumulativa para os precursores comerciais.**

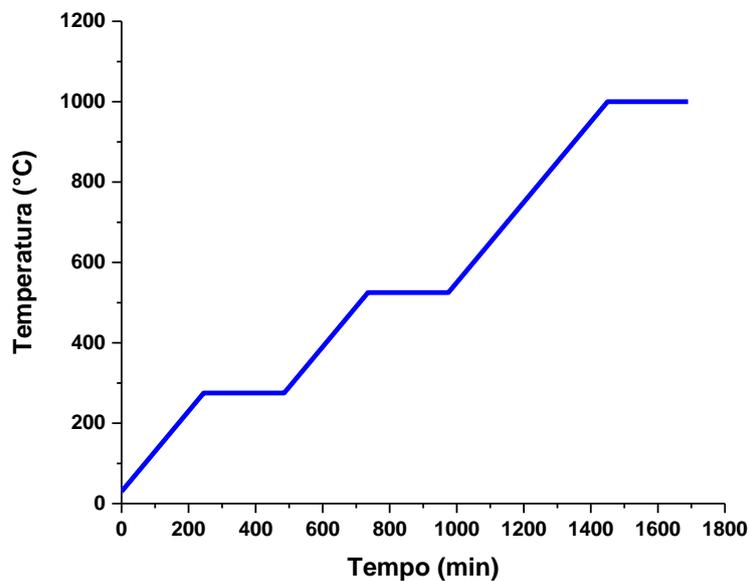
A proporção em relação ao número de partículas consiste em quatro vezes mais partículas do precursor rutilo do que anatásio, na ausência de P25. Devido a diferenças de densidade, a razão em massa obtida foi de aproximadamente 2,6% de anatásio e 97,4% de rutilo. A avaliação das condições necessárias para a criação da réplica cerâmica porosa são de suma importância para a sua produção. A seleção ideal dos precursores cerâmicos proporcionou uma elevada densidade de empacotamento com uma consequente elevada resistência mecânica (OLIVEIRA et al. 2000).

Durante o preparo inicial das suspensões cerâmicas observou-se que a viscosidade se tornava elevada já em torno de 50% em sólidos. A utilização do dispersante possibilitou a elevação deste limite para 80% de sólidos em suspensão, como visto na Figura 3. A utilização do dispersante e do ligante foram cruciais para se evitar a formação de aglomerados entre as partículas sólidas e melhorar o empacotamento das partículas durante a sinterização, resultando em uma possível melhora na resistência mecânica, além de proporcionar uma viscosidade adequada para a aglutinação no molde.



**Figura 3: Variação da viscosidade em relação à adição de dispersante para variados teores mássicos de sólidos, mantendo-se todas outras condições fixas.**

A análise térmica do molde indicou que em dois pontos há perda considerável de massa: aproximadamente, 250 e 500°C. Assim, o molde foi removido em uma mufla por meio da seguinte programação, partindo-se da temperatura ambiente: três rampas de 1°C/min com paradas nas temperaturas de 275, 525 e 1.000°C, cada uma mantida por 4 h (Figura 4). Para a sinterização da cerâmica resultante, aplicou-se um segundo tratamento térmico, novamente partindo-se da temperatura ambiente: rampa de 10°C/min até 1.450°C, mantida por 2 h.



**Figura 4: Programação térmica para remoção do molde.**

O ciclo térmico de sinterização utilizado permitiu a remoção do molde de forma amena, a partir da elevação lenta e constante da temperatura. De outro modo, a formação de gases e fuligem originários do molde poderiam desestabilizar a estrutura ainda não sinterizada, reduzindo a resistência mecânica e, em última instância, destruindo a estrutura da réplica, como pode ser observado na Figura 5.

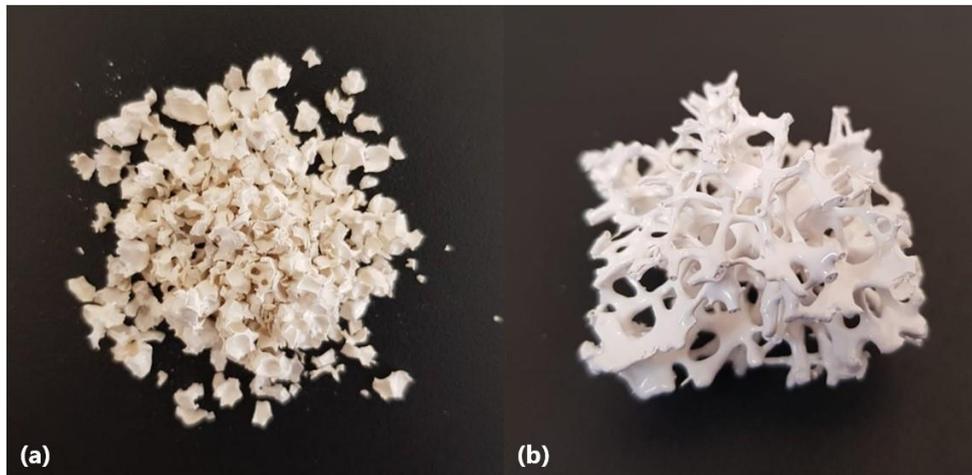


Figura 5: Réplicas cerâmicas quando o primeiro ciclo térmico (a) não é apropriado e (b) é apropriado.

O dióxido de titânio, na forma de réplicas cerâmicas e sem recobrimento, não foi capaz de realizar uma fotodegradação significativa frente aos níveis desejados neste estudo (Figura 6). Isto se deve primordialmente ao fato de a fase cristalina da cerâmica ser o rutilo, de conhecida menor atividade fotocatalítica em relação às demais. Desta forma, a etapa do recobrimento com outros fotocatalisadores se mostrou necessária.

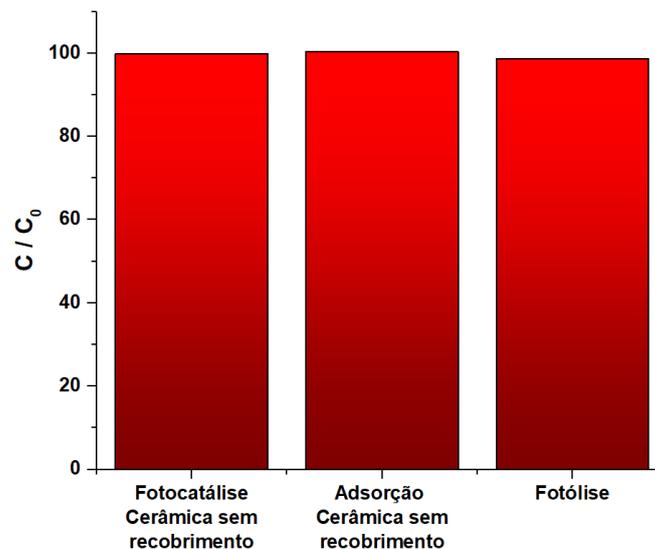
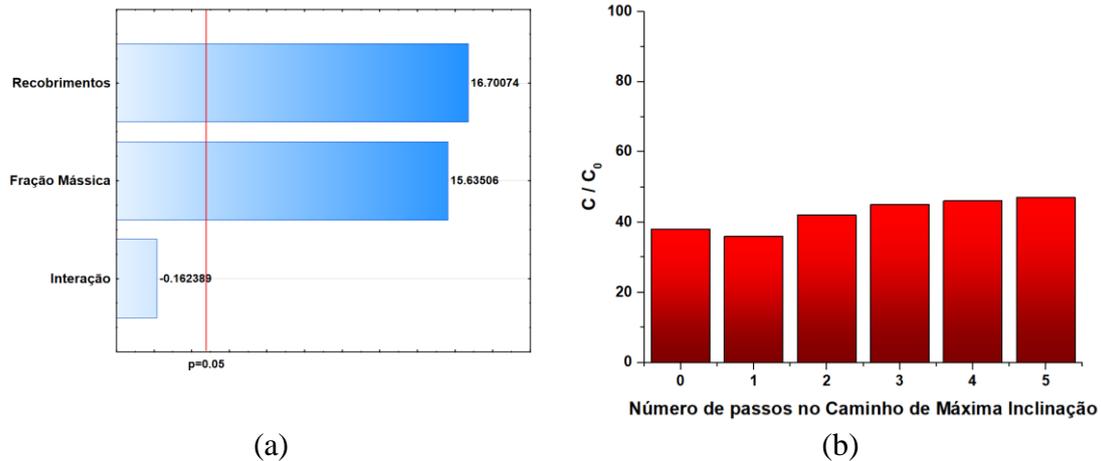


Figura 6: Resultados de fotocatalise e adsorção da cerâmica sem recobrimento e fotólise.

A utilização do composto  $WO_3:g-C_3N_4$  é adequada nesta situação, já que: (a) é um material com reconhecida atividade fotocatalítica (CADAN; RIBEIRO; AZEVEDO 2021); (b) sua síntese é passível de adequação para o recobrimento de moldes; e (c) pode ser ativado luz visível. A otimização deste recobrimento visou determinar a composição que proporcionasse a maior degradação do poluente-modelo.

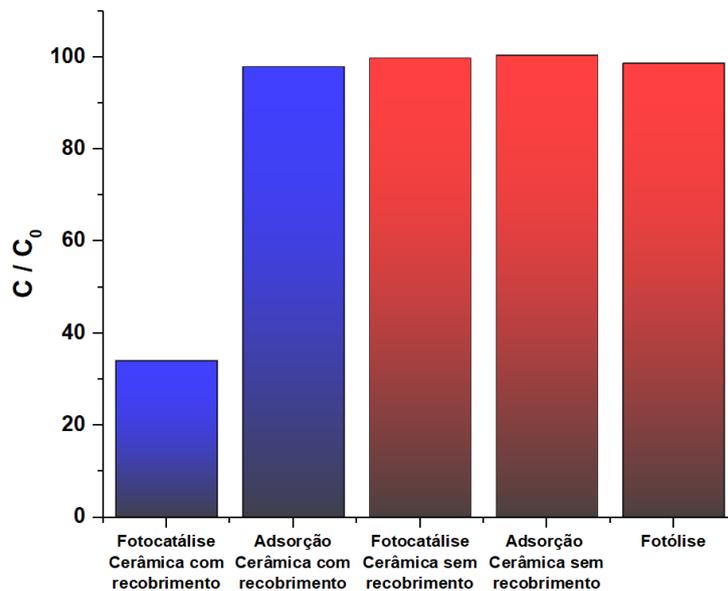
Os níveis avaliados inicialmente para o planejamento fatorial completo foram 2 e 4 ciclos de recobrimento, 10 e 30% de  $g-C_3N_4$ , em mássica. Ambos os fatores (número de ciclos de recobrimento e fração mássica de  $g-C_3N_4$ ) foram significativos para a resposta fotocatalítica da cerâmica porosa recoberta, sendo que a degradação aumenta conforme aumentam-se ambos os fatores, Figura 7a.

O passo seguinte foi a realização de experimentos ao longo do caminho de máxima inclinação da superfície-resposta inicial. Observou-se um platô nas respostas de degradação quando a partir de 5 ciclos de recobrimento e uma fração mássica de  $g-C_3N_4$  de 39% (Figura 7b).



**Figura 7: (a) Gráfico de Pareto para significância dos fatores e (b) resultados de fotocatalise para o caminho de máxima inclinação.**

Por fim, variou-se de forma univariada a fração mássica de  $g-C_3N_4$ , fixando-se em 5 o número de recobrimentos. Obteve-se, então, o ótimo operacional para a etapa de recobrimento, ou seja, 5 ciclos de recobrimento e aproximadamente 29% de  $g-C_3N_4$  na resina de Pechini. Nessas condições, a degradação fotocatalítica do poluente-modelo foi de 65% em 2 h, Figura 8.



**Figura 8: Resultados de fotocatalise e adsorção da cerâmica com o recobrimento otimizado (azul), além dos resultados prévios de fotólise, fotocatalise e adsorção da cerâmica sem o recobrimento (vermelho).**

Vale ressaltar que foi otimizado o recobrimento do molde. Numa próxima etapa, as cerâmicas fabricadas serão utilizadas como recheio de um reator operado no modo de batelada com reciclo. Aí então, os parâmetros operacionais do reator e a reação de degradação serão otimizadas, maximizando-se, assim, a remoção do poluente-modelo (bisfenol A).

## CONCLUSÕES

Este estudo obteve sucesso em selecionar a melhor combinação (em relação ao modelo de Alfred) de precursores cerâmicos de dióxido de titânio comerciais para formação das réplicas cerâmicas, tendo em vista o

melhor empacotamento de partículas e a consequente sinterização. É necessária a utilização de 2% em massa de anatásio e 98% de rutilo.

Conclui-se que há a necessidade da utilização do dispersante hidróxido de tetrabutilamônio e do ligante álcool polivinílico para a criação da suspensão cerâmica, ou seja, uma suspensão com alto teor de sólidos e viscosidade apropriada para a impregnação do molde.

A avaliação do comportamento térmico dos moldes se mostrou de alta relevância para o sucesso de sua formação. Houve necessidade de se utilizar um programa de aquecimento ameno, capaz de manter a estrutura intacta mesmo após a liberação de gases. De maneira geral, elevou-se a temperatura em 1°C/min até três patamares distintos (275, 525 e 1.000°C), nos quais permaneceu-se por 4 h. Um segundo aquecimento foi necessário para a completa sinterização das réplicas cerâmicas, levando-se as réplicas a 1.450°C (por meio de uma rampa de 1°C/min) e mantendo-as nesta temperatura por 2 h.

A otimização do recobrimento com  $WO_3:g-C_3N_4$  foi primordial para a seleção da melhor condição operacional, garantindo uma resposta fotocatalítica apropriada. Partindo-se de condições não otimizadas (com degradações de aproximadamente 20%), as cerâmicas foram capazes de degradar aproximadamente 65% do poluente-modelo. Estes resultados são promissores, sugerindo uma boa resposta a demais poluentes em ensaios futuros.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BYRNE, J. A.; DUNLOP, P. S. M.; HAMILTON, J. W. J.; FERNÁNDEZ-IBÁÑES, P.; PO-LO-LÓPEZ, I.; SHARMA, P. K.; VENNARD, A. S. M. A review of heterogeneous photocatalysis for water and surface disinfection. *Molecules*, v. 20, n. 4, p. 5574–5615, 2015.
2. CADAN, F. M.; RIBEIRO, C.; AZEVEDO, E. B. Improving  $g-C_3N_4:WO_3$  Z-scheme photocatalytic performance under visible light by multivariate optimization of  $g-C_3N_4$  synthesis. *Applied Surface Science*, v. 537, p. 147904.
3. FUNK, J.; DINGER, D. Particle packing, part II: review of packing of polydisperse particle systems. *Interferam*, v. 41, n. 2, p. 95-97, 1992.
4. LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, v. 93, n. 2, p. 671–698, 1993.
5. MUKHERJEE, P.; RAY, A. Major challenges in the design of a large-scale photocatalytic reactor for water treatment. *Chemical Engineering Technology*, v. 22, n. 3, p. 253-260, 1999.
6. OLIVEIRA, I.; STUDART, A.; PILEGGI, R.; PANDOLFELLI, V. Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico. São Paulo: Fazendo Arte, 2000. 224 p.
7. PAN, J.; DOU, H.; XIONG, Z.; XU, C.; MA, J.; ZHAO, X. Porous photocatalysts for advanced water purifications. *Journal of Materials Chemistry*, v. 20, p. 4512-4528, 2010.