

TiO₂ SUPORTADO EM ESPUMAS CERÂMICAS UTILIZADO PARA APLICAÇÕES FOTOCATALÍTICAS

G. S. Falk^[1]; E.L. Foletto^[2]; W. Acchar^[3]; A. L. Rodriguez^[4].

Universidade de Santa Cruz do Sul^[1-4], Universidade Federal de Santa Maria^[2],
Universidade Federal do Rio Grande do Norte^[3].

Rua Dez de Novembro 446, Bairro: Oliveira, CEP: 98.801-790, Santo Ângelo,
RS, Brasil. gilberto@falkconsultorias.com.br

RESUMO

O trabalho avaliou a atividade fotocatalítica do TiO₂ suportado em espumas cerâmicas. Para a obtenção dessas, foi utilizado à rota de processamento de esponjas polimérica, através do método da réplica, onde uma esponja de poliuretano com porosidade de 60 ppi foi mergulhada em uma suspensão de alumina, a fim de produzir uma cerâmica com a mesma morfologia que o material precursor. Foram obtidas espumas cerâmicas de alumina com estruturas celulares interligadas e abertas permitindo o acesso da luz por entre os poros do material. O fotocatalisador utilizado foi o TiO₂ comercial P25 da Degussa, sendo impregnado na espuma cerâmica pelo método de Dip-coating. Essas foram utilizadas na fotodegradação de corante orgânico em meio aquoso. Os ensaios fotocatalíticos demonstraram eficiência de 81% no descolorimento da solução de Rodamina B de 20 mg.L⁻¹, apresentando uma constante cinética de 9,6 x 10⁻³ min⁻¹.

Palavras-Chaves: espuma cerâmica, método da réplica, Dip-coating, TiO₂.

INTRODUÇÃO

A poluição ambiental aliada ao modelo econômico atual chamou a atenção para a necessidade do desenvolvimento de novos processos, novas

técnicas, novas tecnologias que permitam ao homem controlar e remediar de maneira mais eficaz os danos que o mesmo vem causando ao ecossistema. Nesse cenário, o estudo, o desenvolvimento e a aplicação de novos materiais como, os nanoestruturados, tornam-se fundamentais para não só o monitoramento como também para a remediação de ambientes contaminados.

O crescente interesse por esses materiais é por apresentarem uma elevada área superficial, ou seja, partículas e interfaces com dimensões extremamente pequenas de um a cem nanômetros, o que os torna, em muitos casos, mais seletivos e reativos com propriedades mecânicas, óticas, magnéticas e químicas distintas de outros materiais. Por essas propriedades esses vem sendo utilizados em Processos Oxidativos Avançados (POA's), para a prevenção, monitoramento, tratamento e remediação da poluição, como no caso de tratamento de águas residuais, tratamento de solos contaminados, tratamento de poluição atmosférica entre outros ^(1, 2).

Os POA's têm sido descrito como uma tecnologia limpa, por reduzirem moléculas orgânicas complexas a moléculas mais simples ou até mesmo mineralizar estas moléculas a CO₂ e H₂O, através do uso de radicais livres, como o radical hidroxila, sem gerar resíduos após o processo ⁽³⁾.

No trabalho foi utilizado fotocatalise heterogênea como sistema de POA's, utilizando como catalisador o TiO₂ P25 da Degussa suportado em espuma cerâmica de alumina, obtida pelo do método da réplica através de um molde de poliuretano de 60ppi.

A escolha da espuma cerâmica como meio suporte do catalisador ocorreu pelas suas propriedades específicas, como sua elevada área superficial, baixa densidade, baixa condutividade térmica, permeabilidade controlada aliada a suas propriedades mecânicas ⁽⁴⁾ que fazem desse material interessante para a utilização como meio filtrante, adsorvente e fotocatalítico para tratamento de água e ar.

Nesse contexto, o presente trabalho teve por objetivo desenvolver e avaliar o uso de espuma cerâmica como material suporte de fotocatalisador, verificando a atividade fotocatalítica do TiO₂ suportado na espuma cerâmica através do descolorimento da solução de 20 mg.L⁻¹ de Rodamina B.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação da espuma cerâmica

Esponjas de poliuretano, com concentração de poros linear de 60 ppi, da linha PentaCell, fabricada pela Koepf-Schaum GmbH (Alemanha), com densidade de 28 kg m^{-3} , resistência a tração de 100 kPa e um alongamento até a ruptura de 150% foram utilizadas para este estudo. O material cerâmico utilizado foi a Alumina Calcinada (Al_2O_3), fornecido pela empresa Alcoa, Brasil. Para distribuição das partículas foram utilizadas peneiras 200 mesh. Na preparação da suspensão de alumina, foi utilizado como solvente água destilada, como meio ligante solução de álcool polivinílico P.S. (PVA) - $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$, Cromoline – Química Fina, Brasil, como agente dispersante solução de silicato de sódio (dosagem (Na_2O) 20-30% e dosagem (SiO_2) 20-30%), VETEC, Brasil.

A rota de obtenção das espumas cerâmicas seguiu o procedimento descrito no trabalho de FALK, et al. ⁽⁵⁾.

Impregnação de TiO_2 por Dip-Coating

Foram utilizadas duas suspensões na impregnação do TiO_2 nas espumas cerâmicas, a primeira denominada impregnação 1 (com 5 g de catalisador suspenso em 100 mL de água destilada) e a segunda, denominada impregnação 2 (com 2,5 g catalisador suspenso em uma solução de 85 mL de água destilada com um adicional de 15 mL de uma solução polimérica álcool polivinílico), essa, com objetivo de aumentar a viscosidade da suspensão. Essas foram submetidas a uma vigorosa agitação magnética por 4 horas. A impregnação foi realizada através do método de *Dip-Coating*, sendo utilizado o protótipo feito no Laboratório de Propriedades Físicas de Matérias Cerâmicos (LaPFiMC) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). O equipamento foi programado com uma velocidade de descida/subida de 10 mm min^{-1} e um tempo de permanência submerso na suspensão de 1 min. Após as impregnações, as espumas cerâmicas passaram por um tratamento térmico de $600 \text{ }^\circ\text{C}$, em atmosfera oxidante (ar), para auxiliar a fixação dos catalisadores na

superfície do material cerâmico. O tratamento térmico de recozimento do filme de catalisador sobre o substrato foi realizado em um forno-mufla, a uma taxa de aquecimento e resfriamento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ durante 1 hora.

Análises de caracterização

A morfologia dos materiais preparados foi analisada por um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo SSX550 Superscan (Shimadzu), onde se observou a estrutura dos filamentos e o recobrimento do catalisador na superfície do suporte cerâmico.

A fase da espuma cerâmica e do catalisador impregnado foi avaliada através da difração de raios-X (DRX) em um difratômetro modelo XRD 6000 (Shimadzu), com o complemento de uma análise semiquantitativa de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), acoplado ao microscópio citado anteriormente.

Ensaio Fotocatalítico

O potencial fotocatalítico do TiO_2 P25 da Degussa suportado nas espumas cerâmicas foi avaliado através do descolorimento de 2 L de uma solução de Rodamina B de concentração de 20 mg L^{-1} . Os ensaios foram realizados em um reator de acrílico de fluxo contínuo, modelo de chicanas, composto de lâmpada UV (SCT – G13/T8/15W com comprimento de onda dentro da faixa de UV C - 200 a 280 nm).

Para a obtenção de uma condição de equilíbrio entre o suporte cerâmico com a solução de Rodamina B, a irradiação foi iniciada 10 minutos após de fluxo constante de solução no reator. O descolorimento da solução do corante foi analisado em um espectrofotômetro através dos diferentes resultados de absorbância obtidos durante o processo de fotocatalise.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A obtenção de suportes de espuma de alumina, utilizando esponjas de poliuretano como molde, leva a corpos cerâmicos com estruturas celulares

interligadas e abertas ⁽⁶⁾. As Figuras 1 e 2 mostram as macroestruturas das espumas cerâmicas obtidas pelo método da replica. Essas mostram uma estrutura celular aberta que permite um bom acesso da luz ao filme do fotocatalisador depositado sobre o substrato.

Para a obtenção de uma camada de TiO_2 de espessura adequada, com uma boa adesão, o processo de revestimento e a temperatura de recozimento foram otimizados. Assim, a viscosidade das suspensões foram ajustadas por adição de uma quantidade adequada de água destilada e ligante.

Pelas micografias é possível observar a distribuição do catalisador na superfície da espuma cerâmica. Na Figura 2, onde o TiO_2 foi depositado na espuma através da impregnação 2 (suspensão de catalisador em solução de água com ligante), houve um melhor recobrimento do catalisador na superfície da espuma cerâmica comparado com a Figura 1 (TiO_2 depositado pela impregnação 1). Este efeito pode ser explicado pelo fato de que, quanto maior a viscosidade da suspensão de impregnação maior será a camada de catalisador distribuída sobre o substrato ⁽⁷⁾.

O recozimento a 600°C conduz a uma película com aderência suficiente entre a camada de TiO_2 e o substrato de alumina ⁽⁸⁾. Assim, filmes de TiO_2 depositados na espuma cerâmica foram obtidos.

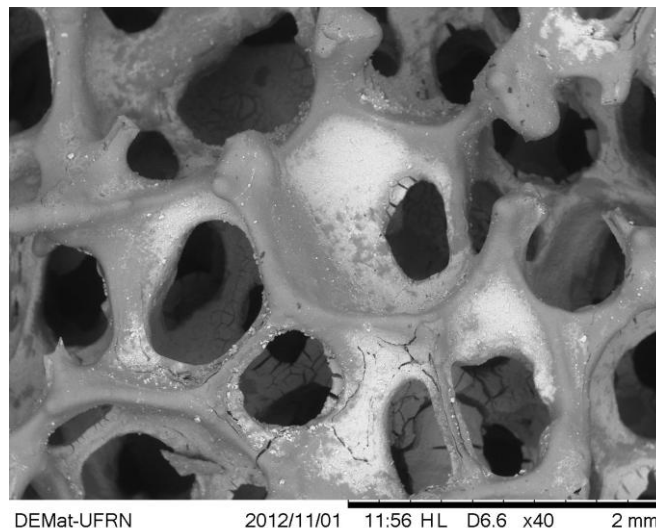


Figura 1: Micrografia da espumas cerâmica impregnada com (5 g de catalisador suspenso em 100 mL de água destilada). Ampliação de 40x.

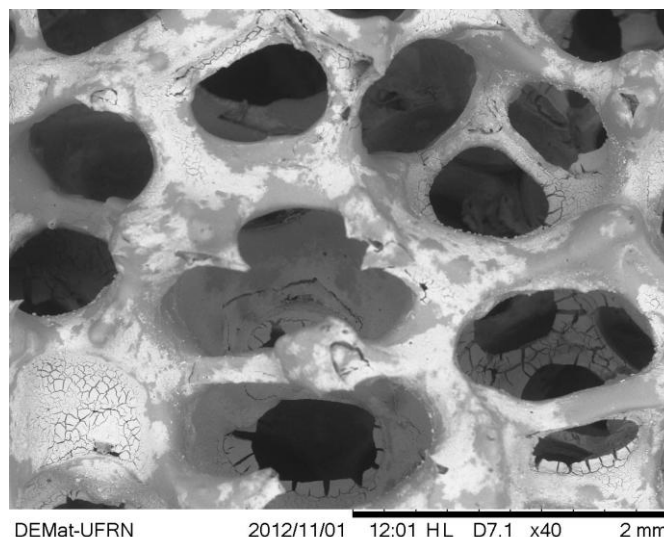


Figura 2: Micrografia da espumas cerâmica impregnada com (2,5 g catalisador suspenso em uma solução de 85 mL de água destilada com um adicional de 15 mL de uma solução polimérica álcool polivinílico). Ampliação de 40x.

O difratograma de raios-X da amostra de suporte cerâmico impregnada com os TiO_2 esta apresentado na Figura 3. Todos os picos dos difratogramas estão indexados a uma alumina de estrutura cúbica, o qual está em boa concordância com o valor da literatura (JCPDS card no. 81-1667). Os picos característicos a 2θ de $20,57^\circ$, $35,14^\circ$, $37,58^\circ$, $43,35^\circ$, $52,53^\circ$ e $57,50^\circ$ são correspondentes ao planos de difração da alumina a (012), (104), (110), (113), (024) e (116), respectivamente. Isso indica que a fase relativa ao catalisador não apareceu no difratograma. Isso está atribuído à baixa concentração do catalisador impregnado no suporte cerâmico, pois foi realizado apenas um fino recobrimento na superfície da espuma, não sendo assim, possível identificá-los por essa análise. Dessa forma, com o intuito de verificar se o catalisador foi impregnado na superfície da espuma cerâmica, foi realizada uma análise de EDS.

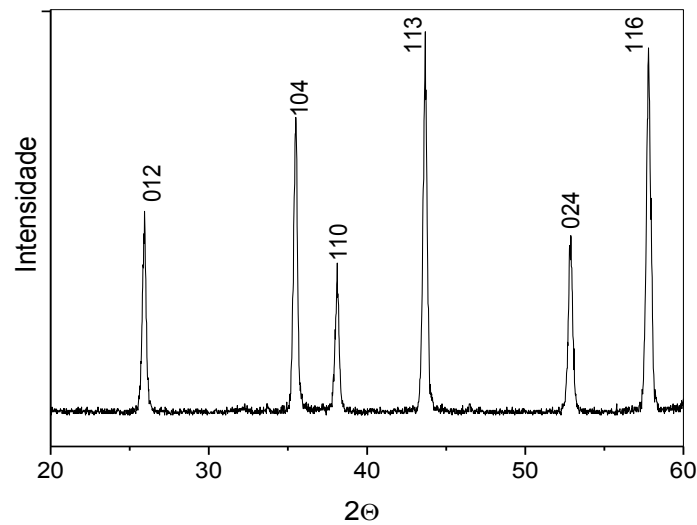


Figura 3: Análise de DRX da espuma cerâmica impregnadas com TiO_2 .

Através da análise de EDS, apresenta na Figura 4, foi possível observar os elementos presentes que forma o fotocatalisador (titânia), impregnado sobre a superfície da espuma cerâmica (alumina).

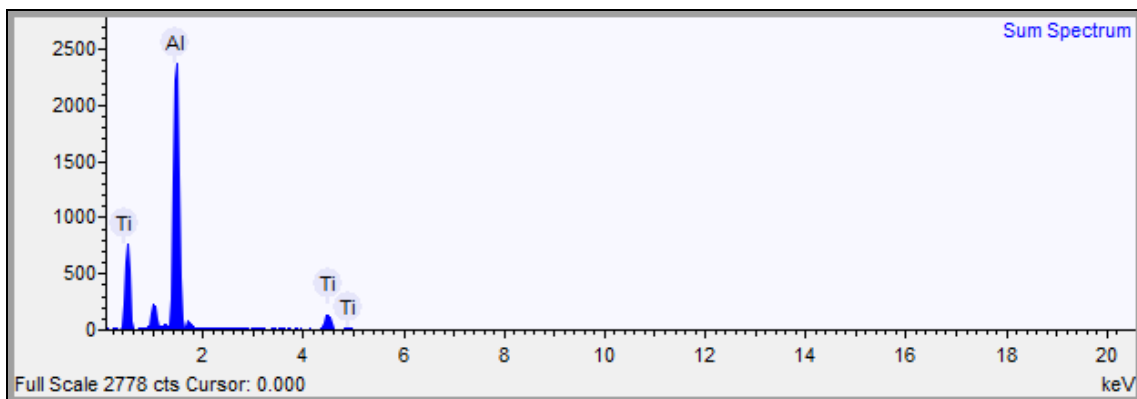


Figura 4: EDS das espumas cerâmicas impregnadas com TiO_2 .

Sabe-se que a atividade fotocatalítica do TiO_2 utilizado em suspensão ou impregnado sobre um substrato, aumenta proporcionalmente com a quantidade do catalisador, até atingir um planalto^(9, 10). Isto é causado pelos efeitos de absorção de luz e dispersão até que uma saturação seja atingida.

Na Figura 5 é possível observar a atividade fotocatalítica do TiO_2 suportado através das diferentes suspensões de impregnação. A melhor atividade foi obtida através da impregnação 2 (catalisador suspenso em solução de água com ligante). Os resultados demonstraram uma eficiência de

81% no descolorimento da solução de Rodamina B de 20 mg.L^{-1} , em um tempo de 180 min de processo. Este efeito pode ser explicado pelo fato de que, quanto maior a camada de catalisador distribuída sobre o substrato, maior atividade fotocatalítica do mesmo ⁽¹¹⁾.

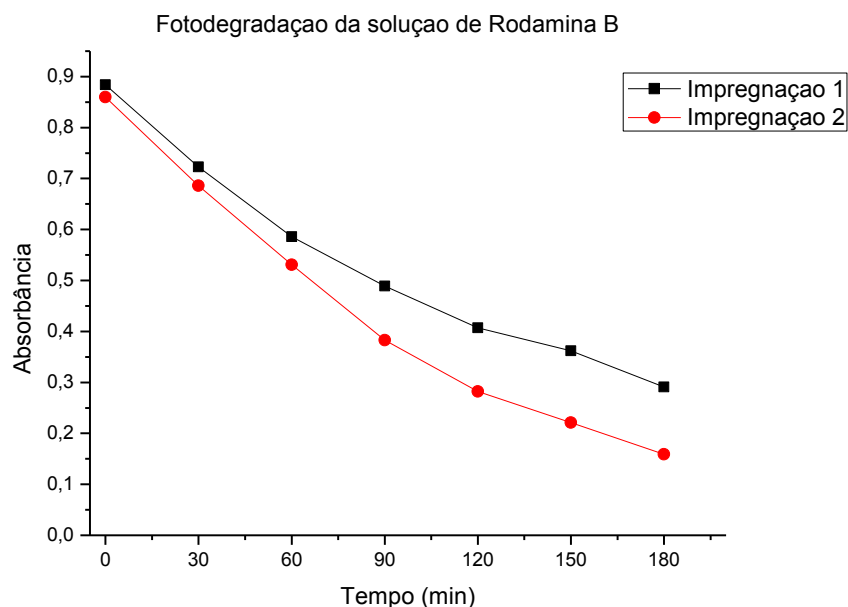


Figura 5: Fotodegradação da solução de Rodamina B.

Para comparar os resultados entre os sistemas testados (fotólise direta com UV; fotocatalítico com UV/TiO₂ depositado na superfície da esponja; e o efeito da adsorção da espuma cerâmica) foram observadas a taxa de degradação e a constante cinética de cada sistema. Através da Figura 6 é possível observar que o sistema integrado utilizando (UV/TiO₂ depositado na superfície da espuma), ou seja, um sistema de fotocatalise heterogênea, apresenta os melhores resultados, obtendo uma constante cinética de $9,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, evidenciando com isso a eficiência fotocatalítica do TiO₂ depositado sobre espumas cerâmicas.

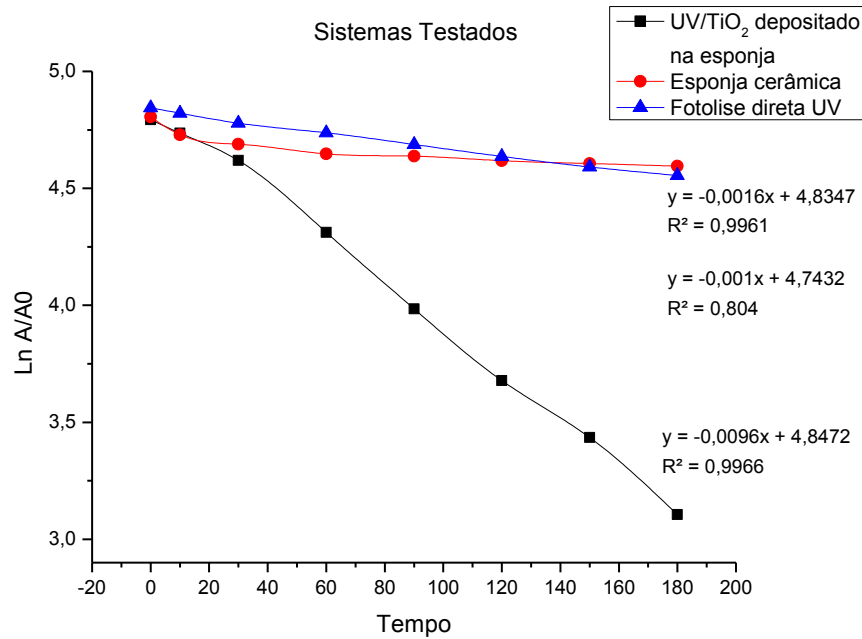


Figura 6: Taxa de degradação da solução de Rodamina B pelos diferentes sistemas testados. *Constante cinética (k) UV/ TiO₂ depositado na espuma: $9,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$; Espuma cerâmica $1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$; Fotólise direta com UV $1,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.*

Comparando a espuma cerâmica como material suporte de catalisadores com outros representados na literatura como placas de vidro ⁽¹²⁾, placa de polietileno ⁽¹³⁾, o sistema utilizando esponja apresenta-se como boa alternativa para ser utilizado como suporte de catalisadores em sistemas fotocatalíticos, devido as características únicas das esponjas cerâmicas, como elevada porosidade, permeabilidade controlada e elevada área superficial, podendo essas serem adaptadas para diferentes processos como para o tratamentos de água ou ar.

CONCLUSÕES

Foram obtidas espumas de alumina a partir de esponjas de poliuretano mediante a utilização do método da réplica, onde foi possível obter espumas cerâmicas com estrutura celular aberta o que permitiu um bom acesso da luz ao filme de catalisador depositado sobre o substrato cerâmico.

Obteve-se uma camada de TiO₂ com distribuição adequada e com uma boa adesão sobre o substrato através do método de *Dip-coating* com suspensão mais viscosa e com recozimento do filme de TiO₂ a 600°C.

Foi observada a atividade fotocatalítica do TiO₂ depositado sobre as esponjas cerâmicas pelo descolorimento solução sintética de 20 mg L⁻¹ Rodamina B. O melhor resultado foi de 81% no descolorimento da solução apresentando uma constante cinética de 9,6 x 10⁻³ min⁻¹.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho teve apoio financeiro do Procad 2007 CAPES.

REFERENCIAS

- (1) QUINA, F. Nanotecnologia e o meio ambiente: Perspectivas e riscos, Quim. Nova, Vol. 27, No. 6, 1028-1029, 2004.
- (2) NAKATA K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 13, 169– 189, 2012.
- (3) GLAZE, W.H.; KANG, J.W.; CHAPIN, D.H. Ozone: Sci. Eng.; 9; 335-352, 1987.
- (4) SCHEFFLER, M.; COLOMBO, P. Cellular ceramics: structure, manufacturing, properties and applications. Weinheim: Wiley- VCH, 645 p, 2004.
- (5) FALK, G. S.; RODRIGUEZ, A. L.; FOLETTO, E. L. Impregnação de catalisadores em suporte de espuma cerâmica de alumina. Cerâmica, vol. 60, n.353, 2014.
- (6)STUDART, A. R., GONZENBACH, U. T.; TERVOORT, E.; GAUCKLER, L. J. Processing routes to macroporous ceramics: A review. Journal of the American Ceramic Society, v. 89, n. 6, p. 1771-1789, jun. 2006.
- (7)PLESCH, G.; GORBÁR, M.; VOGT, U, F.; JESENÁK, K.; VARGOVÁ, M. Reticulated macroporous ceramic foam supported TiO₂ for photocatalytic applications. Materials Letters 63, 461–463, 2009.

- (8) VARGOVA, M.; PLESCHA, G.; VOGTB, U. F.; ZAHORAND, M.; GORBARA, M.; JESENKA, K. TiO₂ thick films supported on reticulated macroporous Al₂O₃ foams and their photoactivity in phenol mineralization. *Applied Surface Science* 257, 4678–4684, 2011.
- (9) PARRA, S.; STANCA, S. E.; GUASAQUILLO, I.; THAMPI K. R. Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 51, Issue 2, 30 July 2004, Pages 107–116.
- (10) VIONE, D.; MINERO, C.; MAURINO, V.; CARLOTTI, M. E.; PICATONOTTO V.; PELIZZETTI, E.; Degradation of phenol and benzoic acid in the presence of a TiO₂-based heterogeneous photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 58, Issues 1–2, 8 June 2005, Pages 79–88
- (11) MCMURRAY, T.A.; BYRNE, J.A.; DUNLOP, P.S.M.; WINKELMAN, J.G.M.; EGGINS, B.R.; MCADAMS, E.T. Intrinsic kinetics of photocatalytic oxidation of formic and oxalic acid on immobilised TiO₂ thin film. *Appl. Catal. A*, 262, 105–110, 2004.
- (12) RODRIGUES, M. M. Preparação e Caracterização de Fotocatalisadores Imobilizados em Vidro. UFRGS – Porto Alegre Dissertação de Mestrado, 2007.
- (13) MAGALHAES, F. et al. TiO₂/LDPE composites: A new floating photocatalyst for solar degradation of organic contaminants, *Science Direct, Desalination* 276) 266–271, 2011.

TiO₂ SUPPORTED ON CERAMIC FOAMS USED FOR PHOTOCATALYTIC APPLICATIONS

ABSTRACT

The work evaluated the photocatalytic activity of TiO₂ supported on ceramic foams. To obtain these foams it was used the polymeric sponges

process, through the replica method, where a polyurethane foam with a porosity of 60 ppi was dipped in a suspension of alumina route, to produce a ceramic with the same morphology of the precursor material. Alumina ceramic foams were obtained with interconnected and open cellular structures allowing access of light through the pores of the material. The photocatalyst used was the commercial TiO₂ P25 Degussa, being impregnated into the ceramic foam by dip-coating method. These were used in the photodegradation of organic dye in an aqueous system. The photocatalytic tests showed 81 % efficiency in decolorizing the solution of Rhodamine B 20 mg l⁻¹, with a rate constant of 9.6 x 10⁻³ min⁻¹.

Key Words: ceramic foam, replica method, dip-coating, TiO₂.