



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Seminário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



V-OKTOBER FÓRUM – PPGEQ

17, 18 E 19 DE OUTUBRO DE 2006

## PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FOTOCALISADORES IMOBILIZADOS EM VIDRO

Melissa M. Rodrigues<sup>1</sup>, Celso Camilo Moro<sup>2</sup>, Marla Azário Lansarin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Reatores, Cinética e Catálise, (LA RET)  
Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)  
R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,  
E-MAIL: melrodrigues1807@yahoo.com.br

<sup>2</sup>Laboratório de sólidos e superfícies,  
Instituto de Química (IQ), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)  
Av. Bento Gonçalves, 9500, CEP: 91501-970 – Porto Alegre – RS - BRASIL,  
E-MAIL: celso@iq.ufrgs.br

**Palavras Chaves:** Fotocatálise, catalisador imobilizado, dióxido de titânio.

**Resumo:** Neste trabalho é proposto o estudo da imobilização de fotocatalisadores em vidro, utilizando duas técnicas de impregnação: a partir de uma suspensão aquosa e na forma de sol-gel. Os catalisadores estudados foram o TiO<sub>2</sub> (P-25 Degussa) isoladamente ou dopado com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, na forma de suspensão e, para o método sol-gel o TiO<sub>2</sub> obtido a partir do isopropóxido de titânio. Esses materiais foram impregnados em placas de vidro comum e borossilicato. A atividade catalítica foi avaliada usando como reação teste a degradação fotocatalítica da Rodamina B, irradiada por lâmpada de UV de 28 W, e por lâmpada de vapor de mercúrio de 150 W em reator batelada. Para testar a desativação do catalisador usou-se um reator de vidro, operando de forma contínua, também na decomposição da Rodamina B. Os métodos de deposição foram comparados quanto à eficiência na degradação do composto teste; aderência ao suporte e desativação.

### 1 INTRODUÇÃO

Os problemas ambientais têm aumentado nos últimos tempos, tornando-se cada vez mais críticos e frequentes. A poluição causada pelo lançamento de resíduos no meio ambiente, de uma forma geral, causa preocupação e muitas soluções têm sido propostas<sup>1,2</sup>.

Dentre elas, a fotocatalise heterogênea é uma tecnologia promissora para o tratamento de efluentes industriais e para a descontaminação ambiental. É um processo que envolve reações redox induzidas pela radiação, na superfície de semicondutores minerais (catalisadores) como, por exemplo, TiO<sub>2</sub>, CdS, ZnO, WO<sub>3</sub>, ZnS, BiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>3,4,5,6,7</sup>.

A maioria dos estudos relacionados à fotootidação de soluções aquosas poluídas foi realizada empregando o TiO<sub>2</sub> (normalmente Degussa P-25) na forma de suspensão, devido às propriedades desse material, tais como a habilidade para provocar fotootidação da água e alta atividade fotocatalítica para decomposição de substâncias orgânicas<sup>5,8</sup>. Entretanto, o uso de TiO<sub>2</sub> na forma de suspensão apresenta como desvantagem a perda de uma grande quantidade de catalisador no final de cada reação. Além disso, existe a necessidade de separar o TiO<sub>2</sub> da água após o tratamento, acarretando uma etapa adicional e, conseqüentemente, um aumento no custo do processo.

A fim de evitar os custos associados à recuperação, foram estudados muitos processos de



imobilização do catalisador em suportes estáveis, tais como vidro, metais, concreto e polímeros<sup>9,10,5,11,12</sup>.

O vidro foi escolhido como suporte por ser um material estável, de baixo custo, podendo ser considerado inerte<sup>13</sup>.

Para aumentar a atividade catalítica pode-se adicionar à formulação do catalisador outros materiais tais como Cr, Fe, V, Nb, Sb, Sn, P, Si, Al, S, N, etc<sup>13</sup>. Especificamente, o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pode ser aplicado em dispositivos eletrônicos e óticos, superligas, supercondutores e catalisadores. Nesta última, o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pode ser utilizado como suporte, como fase suportada ou associado a outros metais, melhorando a sua seletividade em diversas reações. Atribui-se esta melhoria do aumento na dispersão das fases ativas, a interação mais adequada entre a fase ativa e o suporte, efeitos de acidez e efeitos geométricos resultantes em maior exposição dos sítios ativos<sup>14, 15</sup>.

O objetivo central desse trabalho é o estudo das variáveis de preparação de um fotocatalisador suportado em vidro a fim de se obter um reator de leito fixo para a degradação de substâncias orgânicas poluentes. As variáveis estudadas são as composições do catalisador e da solução de impregnação, além do tipo e o tratamento do suporte de vidro. Os resultados são avaliados em termos de eficiência na fotodegradação do composto teste, da aderência do catalisador ao suporte e sua desativação.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Reagentes e suporte

Foram utilizados como reagentes o dióxido de titânio P-25, fabricado pela Degussa, que possui tamanho de partícula 30 nm e área superficial de 50 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, com uma relação anatase:rutilo de 80:20, o pentóxido hidratado de nióbio (HY-340), fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, com 120 m<sup>2</sup>g de área superficial e partículas de cerca de 1 µm de diâmetro; a Rodamina B (RB, C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl, Grupo Química) em solução de 20 mg L<sup>-1</sup> em água deionizada.

Foram utilizadas placas de vidro comum e borossilicato de 4,5 cm x 4,5 cm como suporte para o catalisador. A metodologia utilizada nesse trabalho é apresentada na Figura 1.

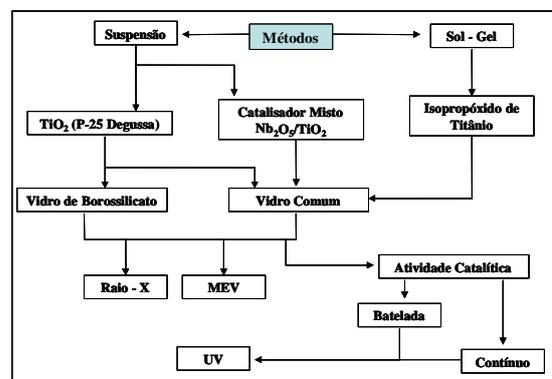


Figura 1: Fluxograma da metodologia utilizada nesse trabalho.

### 2.2 Preparação de TiO<sub>2</sub> suportado em vidro comum e borossilicato.

O primeiro método estudado foi a deposição, utilizando TiO<sub>2</sub> (P-25 Degussa) em pó diluído em água deionizada. Foram utilizadas suspensões de TiO<sub>2</sub> de 0,5; 1,5; 3,0 e 6 g em 100 mL de solução.

As placas de suporte utilizadas no processo foram inicialmente lavadas com água e detergente, tratadas com solução de NaOH 4 mol L<sup>-1</sup> (24 horas), HCl 2 mol L<sup>-1</sup> (2 horas) e enxaguadas com água deionizada.

Na seqüência, foram deixadas na suspensão de TiO<sub>2</sub> por cerca de 30 min, levadas à estufa (60°C) por 30 min para secar e à mufla (450°C) por 30 min para calcinar.

Para estudar o efeito do número de camadas de TiO<sub>2</sub> impregnadas na superfície do vidro, foram feitas impregnações sucessivas de TiO<sub>2</sub> sobre a superfície do vidro, empregando-se sempre a solução de 3% de TiO<sub>2</sub>. Entre duas impregnações a placa de vidro era seca em estufa e levada à mufla para calcinar o material depositado. Testaram-se impregnações com 3, 5 e 7 camadas do catalisador.

Também foi estudado o efeito do aumento da rugosidade da superfície do vidro por meio de jateamento com partículas de vidro.

### 2.3 Preparação do catalisador Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> suportado em vidro comum.

Numa segunda etapa do trabalho foi estudada a atividade catalítica do catalisador misto Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>, suportado em vidro comum, pelo método da suspensão.

O catalisador misto foi preparado adicionando-se, à suspensão de TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de modo a obter-se relações (em massa) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:TiO<sub>2</sub>



de 3:97, 10:90, 20:80 e 30:70, mantendo-se sempre a concentração da suspensão em 3%.

As placas de vidro comum (jateadas) empregadas neste processo foram lavadas com água e detergente, tratadas com solução de NaOH 4 mol L<sup>-1</sup> (24 horas), HCl 2 mol L<sup>-1</sup> (2 horas) e enxaguadas com água deionizada.

Foram feitas 3 impregnações sucessivas em cada placa e, após a impregnação sofreram o mesmo tratamento descrito em 2.2.

#### 2.4 Avaliação da atividade catalítica

A atividade catalítica do TiO<sub>2</sub> foi avaliada usando como reação teste a degradação fotocatalítica de 100 mL de solução de Rodamina B, 20 mgL<sup>-1</sup>, pH=8, na temperatura de 20 °C, irradiada por lâmpada de UV de 28 W da marca Trilux G-Light, em reator batelada de forma cilíndrica feito de vidro, medindo 13 cm de altura e 10 cm de diâmetro. Para a colocação da lâmpada, o reator contou com um suporte, onde foi fixada uma cobertura na forma cônica feita de folha de alumínio. As laterais e o fundo do reator também foram isolados com a mesma folha de papel alumínio, com o objetivo de evitar a entrada de luz externa.

Todos os ensaios foram realizados em triplicata, mostrando boa reprodutibilidade, tendo sido encontrado, no máximo, um desvio em relação a média de 5,8%.

As placas impregnadas foram colocadas no fundo do reator de modo que ficasse coberta por 1 cm de solução de RB. A agitação da solução foi realizada por borbulhamento de ar.

As amostras foram coletadas do reator por um sistema de seringa e catéter, em intervalos de 10 min, durante o tempo de reação de 1 hora. Após serem coletadas, as amostras (2 mL) foram diluídas em um balão volumétrico de 10 mL, sendo realizadas medidas de absorbância em 553 nm por um espectrofotômetro de feixe duplo Varian, modelo Carry 300.

Para avaliar a desativação do catalisador suportado sobre a placa montou-se o aparato experimental que pode ser visto na Figura 2. Foram utilizados tubos de ¼", de mangueira trançada pabovi, conectando um tanque de armazenamento de Rodamina ao reator e passando por um rotâmetro (0 e 500 mL / min). Uma bomba de duplo fole succiona a Rodamina do reator de volta para o tanque de armazenamento.

Usou-se o mesmo reator de vidro, onde a solução de RB (20 mg L<sup>-1</sup>) era recirculada constantemente sobre a superfície do catalisador. O fluxo de Rodamina foi mantido constante, de modo a se ter uma camada de 1,5 cm de altura sobre a placa. Procurou-se manter a vazão em torno de 0,130 mL / min. A concentração da Rodamina no tanque foi tal que a quantidade degradada pelo catalisador não afetava significativamente a concentração final deste corante.

De duas em duas horas a placa era retirada do reator contínuo, lavada com água deionizada, seca e pesada. Em seguida era colocada no reator em batelada para avaliar atividade do catalisador com o mesmo procedimento descrito anteriormente.

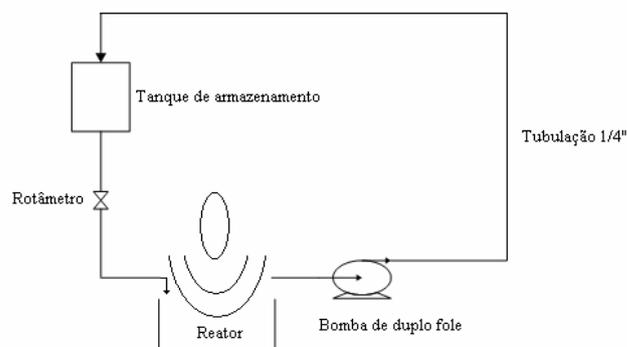


Figura 2: Esquema do aparato experimental que foi construído

Devido à falta de lâmpadas de UV de 28 W da marca Trilux G-Light no mercado, foi necessário mudar o sistema. Para os ensaios com o catalisador misto Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> optou-se pela utilização de lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão do tipo HPL-N, de 125 W (Philips). O bulbo da lâmpada foi separado para retirar o pó de fósforo que filtra as radiações UV e, em seguida, recolocado. Utilizou-se o mesmo reator de vidro, porém todo o sistema teve que ser isolado dentro de uma caixa de madeira para impedir a emissão de radiação ultravioleta para o ambiente exterior. Também foi colocado um ventilador arrefecimento da lâmpada.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A reação de degradação da Rodamina B obedece a uma cinética de pseudoprimeira ordem, cuja taxa de degradação é mostrada nas equações 1 e 2, para temperatura, volume e pressão constantes,



onde “C” representa a concentração do corante e “t” o tempo em minutos<sup>16</sup>.

$$-dC/dt = kC \quad (1)$$

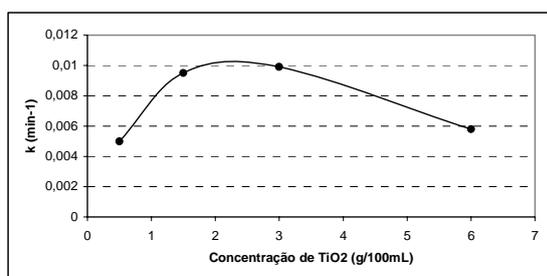
$$\ln(C_0/C) = kt \quad (2)$$

Sabe-se, através da lei de Beer, que  $\ln(C_0/C)$  equivale a  $\ln(A_0/A)$ , onde  $A_0$  é a absorbância da solução no instante zero e  $A$  em um instante “t” qualquer, após o acionamento da lâmpada. Com base nessa relação foi construído o gráfico de  $\ln(A_0/A)$  versus o tempo, onde o valor de  $k$  (constante de taxa aparente de reação) foi obtido através do coeficiente angular da reta. A veracidade da aproximação por uma cinética de pseudoprimeira ordem pode ser verificada pelo coeficiente de correlação da reta e a comparação entre as atividades dos catalisadores pode ser feita usando-se os valores de  $k$ <sup>16</sup>.

### 3.1 TiO<sub>2</sub> suportado em vidro comum e borossilicato.

#### 3.1.1 Efeito da concentração de TiO<sub>2</sub> na suspensão

A Figura 3 apresenta a variação da taxa aparente de reação em função da concentração de TiO<sub>2</sub> na solução de impregnação.



**Figura 3.** Taxa aparente de reação de degradação da Rodamina B em função da concentração TiO<sub>2</sub> na solução de impregnação.

Observa-se que, com concentrações muito baixas de TiO<sub>2</sub> na solução de impregnação, ocorre uma redução da taxa de reação devido à diminuição do número de sítios ativos. À medida que aumenta a quantidade de catalisador na suspensão, ocorre um aumento da taxa de reação até que se alcance 3 g de TiO<sub>2</sub> em 100 mL. A partir desse valor, ocorre um decréscimo na taxa de reação. Isso ocorre porque

somente são ativos os cristais de TiO<sub>2</sub> que estão em contato com o substrato.

#### 3.1.2 Efeito do número de impregnações

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos no estudo do efeito do número de impregnações na mesma placa (vidro não jateado).

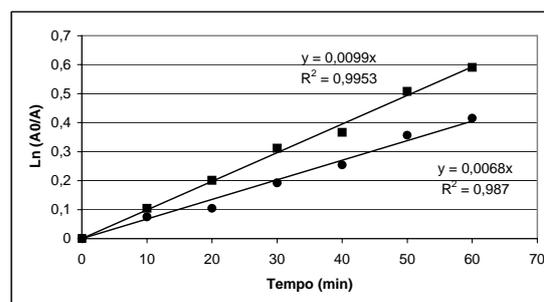
**Tabela 1:** Efeito do número de impregnações na taxa aparente de reação

Nº de impregnações	% RB degradada	k (min <sup>-1</sup> )
3	29	0,0027
5	33	0,0030
7	24	0,0022

De acordo com a Tabela 1, é possível verificar que a maior taxa aparente de reação e a maior concentração de Rodamina B degradada foi obtida em placas de vidro preparadas com cinco camadas de catalisador.

#### 3.1.3 Estudo do pré-tratamento nas placas de vidro

A Figura 4 apresenta os valores de  $\ln(A_0/A)$  em função do tempo de reação, obtidos na degradação da Rodamina B, utilizando placas de vidro lisas e jateadas recobertas com 5 camadas de suspensão contendo 3% de TiO<sub>2</sub>.



**Figura 4:** Valores linearizados para a variação da absorbância a 553 nm para experimentos de degradação da Rodamina B sobre placas de vidro comum. (■ vidro jateado; ● vidro não jateado).

Observa-se um aumento da taxa aparente de reação de 0,0068 min<sup>-1</sup> (placa de vidro não jateado) para 0,0099 min<sup>-1</sup> (placa de vidro jateado). Isto ocorre porque devido o aumento da rugosidade na superfície do vidro, há uma melhora na eficiência da impregnação e na área superficial da placa,

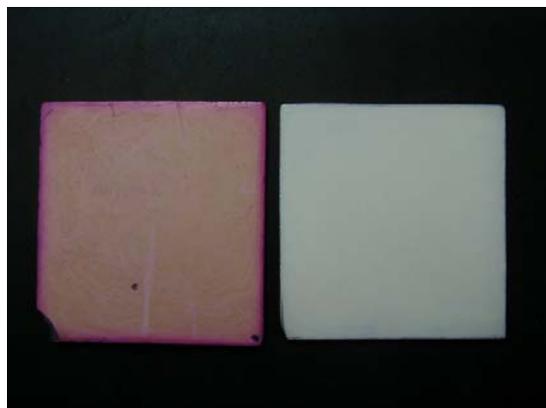


aumentando a massa de catalisador sobre ela depositado.

### 3.1.4 Estudo da desativação do catalisador

A maioria dos catalisadores não mantém sua atividade nos mesmos níveis por períodos indefinidos de tempo. Eles estão sujeitos à desativação, que se refere ao declínio na atividade do catalisador à medida que o tempo passa. A desativação do catalisador pode ser causada por uma mudança gradual na estrutura cristalina da superfície, ou pelo depósito de um material estranho sobre os sítios ativos do catalisador<sup>17</sup>.

Verificou-se o tempo necessário para que as placas com 3 e 5 camadas perdessem sua atividade, pois foram as que apresentaram melhor taxa de reação. A placa de vidro preparada com 3 camadas de catalisador desativou em 18 horas de uso. A placa de vidro preparada com cinco camadas de catalisador, após 70 horas de reação, ainda apresentou atividade fotocatalítica. Esta placa pode ser visualizada na Figura 5, ao lado de uma outra placa preparada nas mesmas condições, mas que nunca foi usada.



**Figura 5.** Placas preparadas com cinco camadas de  $TiO_2$ , em vidro comum. A da esquerda utilizada na degradação da Rodamina B no reator contínuo durante 70 horas e a da direita não foi usada.

### 3.1.5 Estudo da impregnação em suporte de vidro comum e borossilicato

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos no estudo do efeito do tipo de vidro utilizado como suporte catalítico.

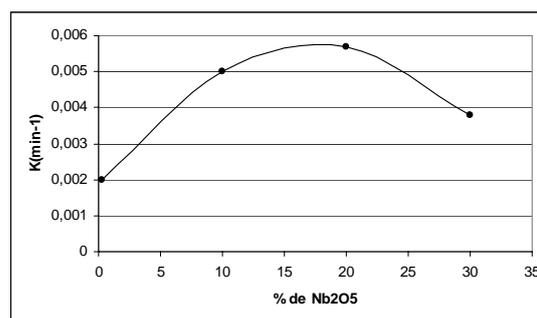
**Tabela 2:** Efeito do tipo de vidro na taxa aparente de reação e na concentração de Rodamina B degradada.

Tipo de Vidro	% RB degradada	k ( $min^{-1}$ )
Comum	25	0,0024
Borossilicato	33	0,003

É possível observar que a placa de vidro borossilicato apresentou uma melhor taxa aparente de reação em relação à obtida com o catalisador depositado sobre o suporte de vidro comum.

### 3.2 Catalisador misto $Nb_2O_5/TiO_2$

Na Figura 6 são apresentados os resultados das taxas aparentes de reação (k) em função do incremento da quantidade de nióbio no catalisador misto  $Nb_2O_5/TiO_2$ .



**Figura 6.** Taxa aparente de reação na degradação de RB em função do teor de  $Nb_2O_5$  adicionado ao  $TiO_2$  na formulação do catalisador misto.

É possível observar que o ponto de maior taxa de reação foi obtido com a utilização de 20 % (em massa) de  $Nb_2O_5$ .

## 4 CONCLUSÕES

No presente trabalho, diferentes métodos de deposição do catalisador ( $TiO_2$ ), puro ou em mistura com  $Nb_2O_5$  foram avaliados. Foi possível chegar as seguintes conclusões:

- o borossilicato é o melhor suporte, quando comparado ao vidro comum, mas devido o alto custo, difícil manuseio (corte) e a pouca diferença na taxa de reação, resolveu-se trabalhar com vidro comum;

- o catalisador se fixa melhor no suporte de vidro quando este passa por um tratamento de jato de partículas de vidro;



## V-OKTOBER FÓRUM – PPGEQ

17, 18 E 19 DE OUTUBRO DE 2006

- obtém-se uma melhor taxa de reação quando os catalisadores são preparados com uma suspensão de 3g de TiO<sub>2</sub> em 100 mL de água, em cinco camadas;

- o catalisador com 3 camadas desativou em 18 horas de uso, enquanto que o catalisador preparado com cinco camadas, após 70 horas de uso, ainda apresentava atividade;

- quantidades sucessivamente maiores de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na suspensão de TiO<sub>2</sub> melhoram a taxa da reação até que se alcance 20% de massa. A partir desta concentração ocorre um decréscimo na taxa.

### 5 AGRADECIMENTOS

À Degussa pela doação do TiO<sub>2</sub> utilizado neste trabalho e aos bolsistas de iniciação científica do LARET Juliana e Tiago e aos meus colegas de mestrado Fernanda e Sílvio.

### REFERÊNCIAS

1. BIDEAU, M., CLAUDEL, B., DUBIEN, C., FAURE, L., KAZOUAN, H., Journal of On the "immobilization" of titanium dioxide in the photocatalytic oxidation of spent waters. *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 9, p. 137-144, 1995.
2. KUNZ, A., PERALTA-ZAMORA, P., de MORAES, S. G., DURÁN, N., Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Quím. Nova*, V. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.
3. BAHNEMANN, D.; Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Solar Energy*, V. 77, p. 445-459, 2004.
4. DOMÈNECH, X., JARDIM, W. F., LITTER, M. I., Pocosos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea, 2001.
5. FERNANDEZ, A., LASSALETTA, G., JIMÉNEZ, V. M., JUSTO, A., GONZÁLEZ-ELIPE, A. R., HERRMANN, J.-M., TAHIRI, H., AIT-ICHOU, Y., Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification. *Appl. Catal. B: Environ.*, V. 7, p. 49-63, 1995.
6. GÁLVEZ, J. B., RODRÍGUEZ, S. M., GASCA, C. A. E., BANDALA, E.R., GELOVER, S., LEAL, T., Purificación de águas por fotocatálisis heterogêneas: estado del arte. In: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea, 2001.
7. SURI, R. P. S. et al. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. *Water Environmental. Research*, v.65, n.5, p. 665-73, Jul./Aug. 1993.
8. PIERA, E., M. TEJEDOR-TEJEDOR, I., ZORN, M., E., ANDERSON, A., Relationship concerning the nature and concentration of Fe (III) species on the surface of TiO<sub>2</sub> particles and photocatalytic activity of the catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 46, p. 671-685, 2003.
9. BISPO, N. J., Estudo cinético e modelagem de um reator fotocatalítico anular com TiO<sub>2</sub> imobilizado. Dissertação de Mestrado, UFRJ, 94 p., 2005.
10. CHING, W.H., LEUNG, M., LEUNG, Y.C., Solar photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde by sol-gel TiO<sub>2</sub> thin film for enhancement of indoor air quality. *Solar Energy* V. 77, p. 129-135, 2004.
11. FERREIRA, I. V. L., DANIEL, L. A., Fotocatálise heterogênea com TiO<sub>2</sub> aplicado ao tratamento de esgoto sanitário secundário. *Eng. Sanit. Ambient.*, V. 9, n. 4, RJ, Oct/Dez, 2004.
12. MALATO, S., BLANCO, J., VIDAL, A., ALARCON, D., MALDONADO, M. I., CACERES, J. C., and GERNJAK, W., Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview. *Solar Energy* V. 75, p. 329-336, 2003.
13. VAN VLACK, L. H., Princípios de Ciências dos Materiais. Editora Edgar Blücher LTDA, São Paulo, 427 p., 1970.
14. KARVINEN, S., The effects of trace elements on the crystal properties of TiO<sub>2</sub>. *Solid State Sciences* 5, 811-819 p., 2003.
15. SILVA, C. L., ZOTIN, J. L., e CAMORIM, V. L., Preparo de óxido de nióbio suportado em alumina por deposição química em fase vapor: caracterização por espectroscopia vibracional e termogravimetria. *QUÍMICA NOVA*, 21(2), 156 – 163 p., 1998.
16. SOARES, E. T., Degradação fotocatalítica de corantes têxteis. Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, 88 p., 2005.
17. FOGLER, H. S., Elementos de engenharia das reações químicas. Terceira Edição, Rio de Janeiro, 891 p., 2002.