

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

MARCELO SANCHES GOMES

ESTUDO DE CATALISADORES NA DECOMPOSIÇÃO DE CORANTES
ORGÂNICOS POLUENTES

Porto Alegre, 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

MARCELO SANCHES GOMES

ESTUDO DE CATALISADORES NA DECOMPOSIÇÃO DE CORANTES
ORGÂNICOS POLUENTES

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à
atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do curso de
Química Industrial como requisito parcial para a
obtenção do grau de Químico Industrial.

Prof. Dra. Silvana Inês Wolke
Orientadora

Porto Alegre, 2013

AGRADECIMENTOS

Primeiramente um agradecimento especial à minha noiva Fernanda Costa Charles, pelo amor, carinho e que sempre esteve ao meu lado, tanto nas horas boas quanto ruins, me dando incentivo e amor incondicional.

Ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, seus professores e funcionários, pela colaboração técnica e fornecimento das condições para o desenvolvimento deste trabalho.

Às Prof^{as}. Dr^{as}. Silvana Inês Wolke e Ione Maluf Baibich, muito obrigado pela oportunidade, confiança, competência, dedicação e orientação deste trabalho.

Agradecimentos à PROPESQ, órgão que financiou a bolsa de Iniciação Científica sem a qual este trabalho não seria possível, e à Central Analítica que disponibilizou equipamentos, materiais e mão-de-obra especializada para a realização deste trabalho.

Ao amigo Lucas Suchecki Barnet pela amizade, e pelo auxílio durante a realização dos experimentos.

E aos colegas dos laboratórios K-108 e K-104A.

RESUMO

A indústria têxtil utiliza corantes químicos altamente poluentes que, se não forem tratados corretamente, podem contaminar rios e lagos, tornando-os impróprios para consumo humano. O objetivo deste trabalho é utilizar materiais compostos basicamente por $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ para a degradação fotocatalítica do corante alaranjado de metila, de estrutura molecular semelhante aos utilizados industrialmente. A síntese dos catalisadores envolve o processo *sol-gel* a partir de um precursor de silício, um alcóxido de titânio e um surfactante em meio ácido. Em seguida, os materiais são caracterizados por espectroscopia no infravermelho, ressonância magnética nuclear no estado sólido, isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, e testados em reações fotocatalíticas utilizando o alaranjado de metila em meio aquoso e luz ultravioleta. Os resultados de atividade fotocatalítica foram comparados com o do catalisador comercial P25 (Degussa). Realizou-se também o estudo de possíveis alterações na eficiência fotocatalítica do material decorrente de modificações nas condições experimentais de síntese, como variações na proporção de silício e titânio. Como esperado, os materiais apresentaram estrutura mesoporosa, sendo que a proporção 1:3 de Si:Ti demonstrou melhor atividade fotocatalítica, que por sua vez é comparável a do catalisador comercial P25, comprovando sua possibilidade de uso para o fim proposto nesse projeto tecnológico.

Palavras-chaves: TiO_2 , fotocatalise, corante, *sol-gel* e P25.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Fotocatálise na superfície do TiO ₂	13
Figura 2 - Principais estruturas cristalinas do TiO ₂ : Rutilo, Anatase e Brookita.....	14
Figura 3 - Estruturas de alguns corantes utilizados na indústria têxtil.....	16
Figura 4 - Planta piloto de uma indústria têxtil na Tunísia composta por dois reatores do tipo placa plana.....	18
Figura 5 – Instalação experimental de um reator de placa plana na Plataforma Solar de Almeria na Espanha.	19
Figura 6 – Estrutura molecular do alaranjado de metila.....	23
Figura 7 – Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio obtidas dos materiais de proporções de Si:Ti de 1:1(a), 1:3(b) e 0:1(c), características do tipo IV	26
Figura 8 – Espectros de Infravermelho dos catalisadores com diferentes proporções de silício e titânio.....	28
Figura 9 – Espectro de ²⁹ Si RMN CP-MAS do catalisador com proporção 1:1 de Si/T.	29
Figura 10 - Difratoograma de raios X do catalisador MS02 com proporção de Si:Ti de 1:3.....	30
Figura 11 – Curva de calibração para a concentração do alaranjado de metila.....	31
Figura 12 – Espectros de absorvância vs. comprimento de onda (nm) do alaranjado de metila a cada 10 minutos durante a reação de fotocatalise do catalisador P25.....	32
Figura 13 – Espectros de absorvância vs. comprimento de onda (nm) do alaranjado de metila a cada 10 minutos durante a reação de fotocatalise do catalisador MS02.....	32

Figura 14 - Espectros de absorvância vs. comprimento de onda (nm) do alaranjado de metila a cada 20 minutos durante a reação de fotocatalise do catalisador MS09.....	33
Figura 15 – Gráfico da adiçao de padrã obtida para o tempo de 10 minutos de reação com P25.....	33
Figura 16 - Variaçao da concentraçao de alaranjado de metila com o tempo para o catalisador P25.....	34
Figura 17 - Gráfico das variaçoes de concentraçao do corante em relaçao ao tempo de reação fotocatalítica para cada catalisador.....	35
Figura 18 – Gráfico de $\ln(C/C_0)$ versus tempo para o catalisador MS02.....	36
Figura 19 - Fluxograma de processo de produçao dos fotocatalisadores TiO ₂ -SiO ₂	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Potencial de redução de vários agentes oxidantes	12
Tabela 2 – Área específica, volume de poro e tamanho de poro dos materiais sintetizados.....	27
Tabela 3 – Tabela com a variação da concentração do alaranjado de metila a cada 10 minutos de reação fotocatalítica.....	34
Tabela 4 – Materiais e seus respectivos tempos de meia-vida.....	36
Tabela 5 – Pesquisa de mercado das matérias primas necessárias para a preparação dos fotocatalisadores.....	37
Tabela 6 - Relação das quantidades de matérias primas para a fabricação dos catalisadores.	37

SUMÁRIO

1. APRESENTAÇÃO.....	10
2. ESTADO DA ARTE.....	12
2.1. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs).....	12
2.2 A FOTOCATÁLISE.....	13
2.3. DIÓXIDO DE TITÂNIO.....	14
2.4 O PROCESSO <i>SOL-GEL</i>	15
2.4 CORANTES INDUSTRIAIS.....	16
3. SITUAÇÃO ATUAL.....	17
4. OBJETIVO.....	20
5. PROPOSTA TECNOLÓGICA.....	21
6. METODOLOGIA.....	22
6.1. MATERIAIS.....	22
6.2. EQUIPAMENTOS.....	22
6.3. SÍNTESE DOS CATALISADORES.....	23
6.4. ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE ALARANJADO DE METILA.....	23
6.5. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	24
6.5.1 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	24
6.5.2. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	24
6.5.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO..	24
6.5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	24
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
7.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	25
7.1.1 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO..	25
7.1.2. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	27
7.1.3 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	29
7.1.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	30
7.2. ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE ALARANJADO DE METILA.....	31
8. FABRICAÇÃO DO PRODUTO EM ESCALA INDUSTRIAL	37
8.1.CUSTO DAS MATÉRIAS PRIMAS	37
8.2. PRODUÇÃO INDUSTRIAL	38

9. CONCLUSÃO.....	41
10. REFERÊNCIAS.....	42

1. APRESENTAÇÃO

A poluição ambiental, um dos maiores problemas enfrentados pela sociedade, é causada principalmente pela eliminação de rejeitos tóxicos, provenientes de subprodutos gerados pela indústria. Quando não há tratamento adequado, estes efluentes são despejados na natureza e contaminam a água e o solo. Felizmente nos últimos anos, tem-se notado uma tendência crescente por parte das empresas em buscar alternativas que levem a soluções cada vez mais eficazes no que diz respeito ao destino dos contaminantes gerados nos processos de produção. Dessa forma, uma série de estudos científicos vem desenvolvendo novas tecnologias de tratamento e implantação de processos mais adequados.

Estima-se que, mais de 50% da produção mundial de corantes orgânicos é utilizado na coloração de tecidos e que, na indústria têxtil, aproximadamente 20% dos corantes é perdido para o meio ambiente. Após as etapas de tingimento e lavagem dos tecidos, eles são carregados pela água e despejados em rios, lagos e açudes, onde geram grandes danos ambientais, devido à DQO – Demanda Química de Oxigênio, que diminui a quantidade de oxigênio dissolvido disponível, além de impedir que a luz solar chegue até o ecossistema aquático, prejudicando o desenvolvimento dos seres vivos e a qualidade da água para consumo (Cervantes, 2009).

Assim, a decomposição dos corantes tornou-se um dos maiores desafios enfrentados pela indústria têxtil, não devido apenas ao alto custo referente ao tratamento de seus rejeitos, mas também, porque a utilização de métodos ineficazes pode gerar subprodutos muito mais tóxicos do que os corantes originais.

Um método bastante utilizado para o tratamento de efluentes industriais é a fotocatalise, um dos Processos Oxidativos Avançados (POAs) que utiliza catalisadores fotoativos para promover reações químicas de decomposição. As principais vantagens sobre os métodos convencionais são: alta eficiência, baixos custos operacionais, a capacidade de total mineralização de compostos orgânicos, evitando assim a formação de subprodutos tóxicos que são uma segunda fonte de poluição (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Por outro lado, as propriedades dos catalisadores utilizados nas reações fotocatalíticas são fortemente dependentes do método de preparação dos mesmos. Mudanças na atividade, cristalinidade e na seletividade são observadas quando os catalisadores são preparados por diferentes métodos (ROBERT, 1999). Catalisadores

altamente dispersos e com composição uniforme são desejáveis para as reações heterogêneas.

Há estudos que indicam que materiais preparados pelo método *sol-gel* apresentam elevadas áreas específicas e alta dispersão (WANG, 2001). Desta forma, o presente trabalho pretende sintetizar catalisadores de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ por este método para obter um melhor desempenho na degradação de corantes do que o catalisador TiO_2 P25 (Degussa) para reações realizadas a 20°C e sob irradiação ultravioleta.

2. ESTADO DA ARTE

2.1. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS)

A poluição do meio ambiente por efluentes industriais tem aumentado gradativamente nas últimas décadas, tornando-se um grave problema social e ambiental. Os resíduos produzidos geralmente contêm poluentes tóxicos e resistentes aos sistemas convencionais de tratamento: coagulação/floculação; adsorção com carvão ativado; precipitação; degradação biológica, dentre outros (SAUER, 2002).

Atualmente existem métodos de tratamentos mais eficientes, que visam minimizar ao máximo o impacto à natureza, baseando-se na degradação dos poluentes a substâncias mais facilmente degradáveis mudando sua estrutura química, para que se tornem substâncias inofensivas ou inertes, tais como dióxido de carbono e água.

Os tratamentos químicos vêm apresentando uma enorme aplicabilidade em sistemas ambientais como purificação de ar, desinfecção e purificação de água e efluentes industriais. Dentre os processos químicos de eliminação de compostos poluentes destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA), que se baseiam na geração de espécies altamente oxidantes que permitem destruir e/ou degradar compostos que resistem aos tratamentos convencionais. Uma das espécies oxidantes geradas nestes processos é altamente reativa e não seletiva: o radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$).

A Tabela 1 a seguir mostra o potencial de redução de vários oxidantes utilizados comumente no tratamento químico oxidativo de águas. Observa-se que o radical hidroxila é um dos oxidantes mais energéticos conhecidos e somente inferior ao flúor, elemento do topo da série eletroquímica.

Tabela 1 – Potencial de redução de vários agentes oxidantes (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Espécie	Potencial em eV
F_2	3,0
OH	2,8
O_3	2,1
H_2O_2	1,8
KMnO_4	1,7
HClO	1,5
ClO_2	1,5
Cl_2	1,4
O_2	1,2

2.2. A FOTOCATÁLISE

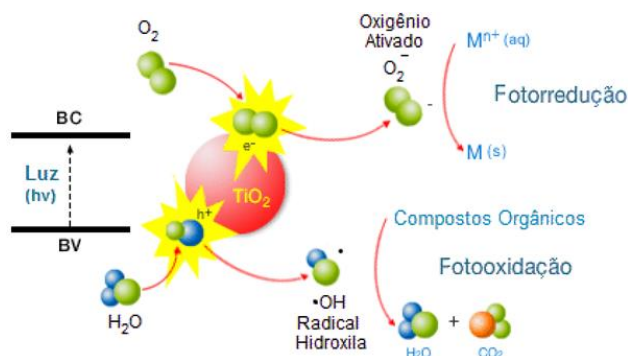
A fotocatalise, que vem sendo amplamente utilizada para o tratamento de efluentes industriais, é um dos Processos Oxidativos Avançados (POAs) e teve sua origem na década de 70 quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas. Em 1972, um trabalho de Fujishima e Honda, descreveu a oxidação da água em suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

O potencial da fotocatalise na descontaminação de efluentes foi explorado pela primeira vez em dois trabalhos de Pruden e Ollis em 1983, onde foi demonstrada a degradação do clorofórmio e do tricloroetileno até a formação de íons inorgânicos durante iluminação de uma suspensão de TiO_2 por luz ultravioleta. Desde então, a fotocatalise heterogênea vem atraindo grande interesse de diversos grupos de pesquisa em todo mundo como método eficiente de degradação de poluentes.

Na fotocatalise heterogênea uma espécie semicondutora é irradiada com luz UV, onde fótons excitam os elétrons promovendo-os da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) do material. Esta "quantidade" de energia necessária para que o elétron efetue essa transição entre as duas bandas é denominada "band gap". Dessa forma, gera-se um par elétron/vacância capaz iniciar processos de oxidação ou redução de micropoluentes adsorvidos (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

As reações podem ser efetuadas por meio da oxidação de substratos na lacuna ou, em soluções aquosas, estes sítios oxi-redutivos na superfície do catalisador atuam sobre a molécula de água e de oxigênio dissolvido, gerando radicais hidroxilas ($\text{OH}\cdot$) e superóxido (O_2^-) diretamente no meio poluído. Estes radicais oxidam compostos orgânicos até sua completa decomposição, gerando CO_2 e H_2O (Figura 2.1).

Figura 1 – Fotocatalise na superfície do TiO_2

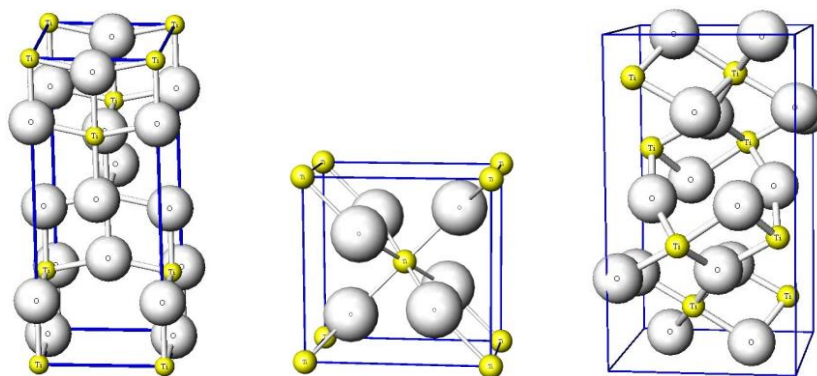


Os óxidos de zinco e de titânio são os fotocatalisadores mais utilizados devido ao seu baixo custo, facilidade de recuperação e por serem menos nocivos ao ambiente.

2.3. DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)

O TiO₂ é um sólido, cujo ponto de fusão é 1800°C e apresenta três tipos de estruturas cristalinas: anatase, rutilo e brookita (Figura 2). O rutilo é amplamente utilizado pela indústria química para a fabricação de tinta branca, enquanto que a anatase vem atraindo grande interesse como semicondutor fotorreativo. O fotocatalisador mais estudado é o TiO₂ Degussa P25, sua composição é de aproximadamente 75% anatase e 25% rutilo com uma área superficial específica de 50 m²/g (BLAKE,1996).

Figura 2 - Principais estruturas cristalinas do TiO₂: Rutilo, Anatase e Brookita.



A energia “band gap” da forma anatase (3,23 eV, 384 nm) é maior que da forma rutilo (3,02 eV, 411 nm), o que diminui a recombinação do par elétron/lacuna e proporciona uma maior atividade fotocatalítica para a forma anatase.

O dióxido de titânio é o semicondutor mais utilizado em fotocatalise devido a várias propriedades, tais como:

- Alta absorção ultravioleta, o que possibilita a ativação por luz solar;
- Estabilidade fotocatalítica e química numa ampla faixa de pH;
- Insolubilidade em água;
- Possibilidade de imobilização em sólidos;
- Baixo custo, possibilidade de reutilização;
- Ausência de toxicidade.

Por estas razões o TiO₂ apresenta uma ampla variedade de aplicações em áreas de pesquisa aplicadas e tecnológicas, como fotodegradação de compostos orgânicos, por exemplo, que têm demonstrado ser um método inovador e alternativo para a

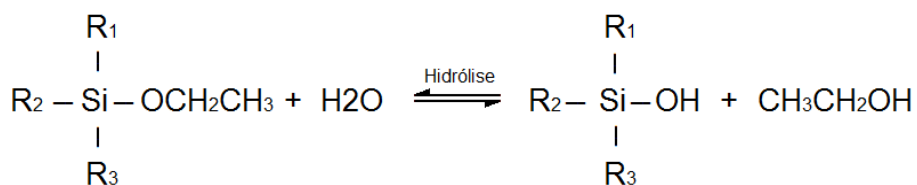
descontaminação de água e remoção de compostos tóxicos. Durante o processo de degradação fotocatalítica utiliza-se um comprimento de onda adequado (inferior a 400 nm). Até mesmo as substâncias mais complexas podem decompor-se em substâncias mais simples diminuindo acentuadamente a concentração da matéria orgânica.

2.4. O PROCESSO *SOL-GEL*

A tecnologia *sol-gel* surgiu no século XIX, porém somente cem anos depois foi utilizada por uma indústria de vidros alemã (*Schott Glass Company*) que descobriu a viabilidade de se preparar vidros através de reações controladas de hidrólise e policondensação de alcóxidos metálicos (Brinker, 1990). O processo *sol-gel* é qualquer rota de síntese de materiais onde num determinado momento ocorre uma transição do estado sol (dispersão de partículas coloidais) para um gel (estrutura rígida de cadeias poliméricas que imobiliza a fase líquida). Desse modo, é possível preparar materiais altamente dispersos e controlar simultaneamente as propriedades estruturais, texturais (áreas específicas e porosidades superiores às convencionais) e morfológicas do suporte e da fase ativa, e ao mesmo tempo modificar as propriedades físico-químicas do conjunto (Valente 2005).

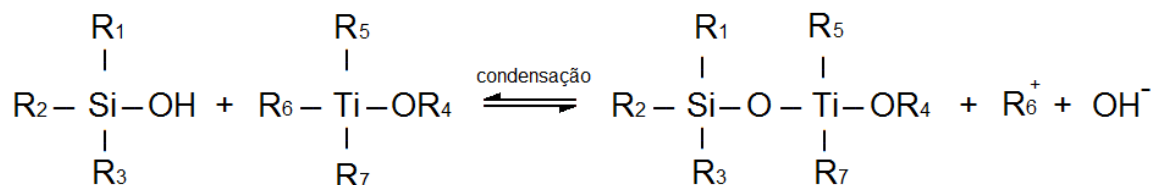
Essa definição ampla aplica-se a vários métodos, porém, na literatura, o termo é frequentemente associado à hidrólise de um silicato orgânico em meio ácido e interação com um precursor metálico por meio de uma reação de policondensação (Mourão 2009). Este tipo de reação leva à formação de um polímero inorgânico amorfo, sendo necessária uma etapa de cristalização dos óxidos formados, termicamente por calcinação.

O processo *sol-gel* hidrolítico tem sido empregado como metodologia alternativa, devido à sua versatilidade como método de preparação de óxidos inorgânicos. Esta rota sintética inicia com a reação de hidrólise de um precursor orgânico de silício que envolve a ligação do íon OH⁻ ao composto e formação de um grupamento silanol.



A condensação pode ocorrer com outras moléculas do alcóxido metálico ou de precursor de silício, levando a formação do óxido inorgânico. Como este trabalho trata da síntese de materiais TiO₂-SiO₂ é mostrada a seguir a reação do alcóxido de titânio com o silanol numa reação de policondensação com posterior formação do óxido inorgânico.

Nesse caso são formadas as ligações Si-O-Ti nos materiais sintetizados a partir de TEOS e alcóxido de titânio.

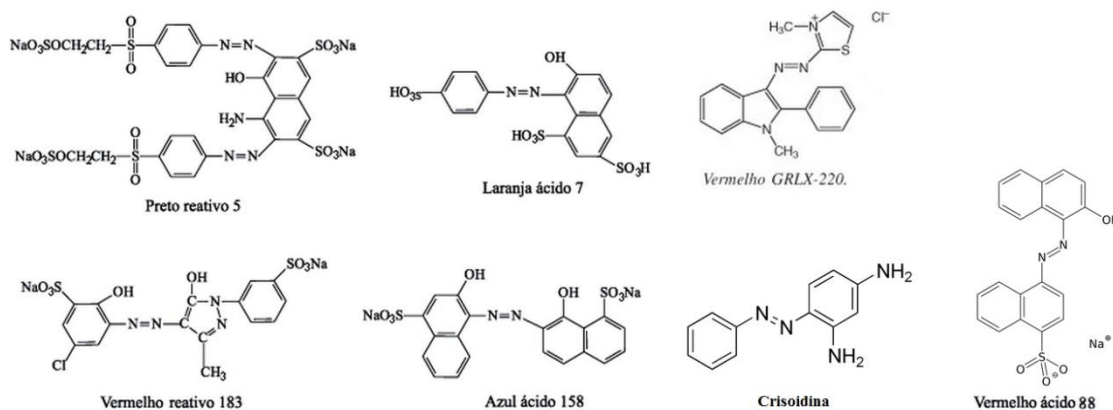


O titânio também reage por condensação com outras moléculas de alcóxido, formando a estrutura cristalina de anatase durante a calcinação.

2.5. CORANTES INDUSTRIAIS

As indústrias de couro, em conjunto com as indústrias têxteis, são exemplos de atividades produtivas responsáveis pela contaminação de águas naturais. Dentre os corantes utilizados, os mais preocupantes são os chamados azóicos (Figura 3), que correspondem a 65% da produção mundial. Estes são caracterizados pela presença de grupos cromóforos azo, caracterizados pela ligação $-N=N-$ acoplada a sistemas aromáticos. Há evidências na literatura sobre o efeito carcinogênico que estes corantes podem apresentar (GUARATINI, 2000).

Figura 3 – Estruturas de alguns corantes utilizados na indústria têxtil (ALMEIDA, 2004 e SANTOS, 2002).



3. SITUAÇÃO ATUAL

Na indústria têxtil, o problema ambiental mais complexo associado ao efluente está relacionado ao uso extensivo de corantes azóicos carcinogênicos ou mutagênicos que são resistentes à degradação microbiológica.

Os métodos normalmente utilizados para tratar esse tipo de efluente, apesar de efetivos como as técnicas de adsorção, são lentas, não-econômicas e aplicáveis apenas em pequena escala. Por outro lado, apesar de a nanofiltração e a osmose reversa serem empregadas em grandes volumes de efluentes, de modo rápido e satisfatório, apresentam alto custo e a limpeza das membranas é problemática.

A fotocatalise tem sido aplicada com sucesso na destruição de várias classes de compostos orgânicos e inorgânicos além dos corantes, que vem sendo estudados e testados com sucesso por muitos pesquisadores. A vantagem deste processo está relacionada com o baixo custo dos insumos. Pode-se utilizar a luz solar como fonte de energia radiante, embora a utilização de lâmpadas UV tem se mostrado uma solução viável, de alto rendimento e com baixos custos de energia.

A patente de número PH1200700047-A da empresa norte-americana Cheer Shine Lighting Enterprises LTD relata a produção de um filme fino de TiO_2 anatase transparente que apresenta super-hidrofilicidade após ser iluminado por luz UV, além de excelente atividade fotocatalítica na desodorização e purificação de ambientes. Já na patente de número CN102424466-A da Universidade Chinesa de Xiamen, é descrito um método de remoção de corantes de águas residuais utilizando nanotubos de TiO_2 anatase que podem ser reutilizados após uma limpeza com ultra-som. Este método utiliza processo foto-fenton ao adicionar Fe^{2+} e H_2O_2 à solução de pH ácido que contém o corante, sob irradiação de luz UV.

Entretanto, tão importante quanto o catalisador utilizado é o reator onde ele está inserido, e uma grande variedade de configurações de reatores fotoquímicos tem sido empregada no estudo da fotodegradação. Reatores em batelada são empregados, com muita frequência, em experimentos de escala laboratorial. Nesses reatores, as partículas do semicondutor podem ser separadas da fase fluida, depois do tratamento, através de filtração ou decantação.

Contudo, existe um sistema que permite o uso contínuo do fotocatalisador para o processamento de efluentes na fase líquida que dispensa a necessidade do processo de recuperação da partícula e regeneração do catalisador. Algumas empresas já vêm comercializando unidades pilotos, onde uma superfície sólida é revestida com o

fotocatalisador e direcionada para o Sol que, devido ao tamanho do equipamento, tem sido preferencialmente a fonte de luz escolhida. Entretanto têm sido freqüentemente publicado que a eficiência do processo é reduzida quando o catalisador é imobilizado, devido á diminuição da área de contato deste com o substrato.

Suas principais vantagens são: o aproveitamento da radiação solar, a efetiva transferência de oxigênio atmosférico para o meio aquoso, a ausência de necessidade de separação do TiO_2 , construção simples e baixo custo.

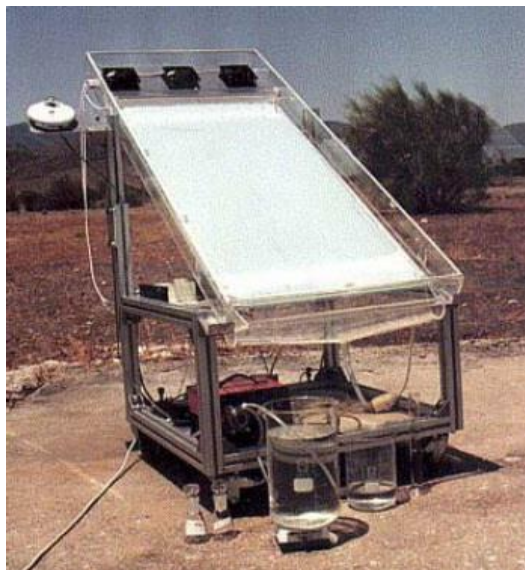
Entretanto, esses reatores apresentam várias desvantagens, a mais notável é a pequena proporção área/volume e ineficiência na absorção e espalhamento da luz. Contudo, nos sistemas onde se utiliza a luz solar, as superfícies refletoras possuem a vantagem de que para mesma área de exposição solar, o volume do reator pode ser menor.

Figura 4 - Planta piloto de uma indústria têxtil na Tunísia composta por dois reatores do tipo placa plana.



Várias outras configurações têm sido desenvolvidas e patenteadas, com a utilização do catalisador imobilizado ou não. Os custos para tratamento de efluente aquoso pelo sistema fotocatalítico se aproximam dos custos do tratamento com carvão ativado (Alfano et al. 2000). Já os custos para o tratamento utilizando reatores solares é de ordem de US\$ $0,53/\text{m}^3$, sendo que a principal parcela deste é o valor do próprio reator (Goswami, 1995).

Figura 5 – Instalação experimental de um reator de placa plana na Plataforma Solar de Almeria na Espanha.



4. OBJETIVO

Este projeto tecnológico tem como objetivo geral desenvolver materiais mesoporosos de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ através do método *sol-gel*, para aplicação em degradação fotocatalítica de corantes.

Para atingir o objetivo geral foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

1. Avaliar como a variação da composição $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ afeta as características físico-químicas dos materiais;
2. Avaliar a aplicação dos materiais na decomposição fotocatalítica do corante Alaranjado de Metila;
3. Comparar a atividade dos materiais com a do catalisador comercial P25 a fim de verificar seu potencial nessa aplicação.

5. PROPOSTA TECNOLÓGICA

O avanço tecnológico industrial trouxe muitos benefícios à humanidade, mas também uma série de implicações que podem comprometer a qualidade do meio ambiente, que está diretamente ligado a nossa saúde. O tratamento de rejeitos químicos se tornou uma preocupação global devido à importância de uma produção mais limpa e consciente.

Devido ao caráter carcinogênico ou mutagênico de alguns corantes, aos efeitos nocivos da coloração nas águas e à resistência habitual dos efluentes aos métodos usuais de degradação, tornou-se necessário estudar novas alternativas de tratamento adequado para esses tipos de efluentes.

A fotocatalise tem sido aplicada com sucesso na destruição de várias classes de compostos orgânicos e inorgânicos, assim como, há muitos estudos sobre a oxidação fotocatalítica de efluentes têxteis industriais.

Comparando os resultados apresentados na literatura para a degradação de efluentes, observou-se uma maior eficiência da fotocatalise em mineralizar o efluente a CO_2 e H_2O . Entretanto, sua viabilidade industrial se limita às propriedades econômicas dos catalisadores utilizados no processo. O TiO_2 é barato, de fácil acesso e já há relatos sobre seu alto rendimento foto-oxidativo.

Embora o TiO_2 possua alta eficiência em decompor os corantes, é possível melhorar sua atividade catalítica se aumentarmos a área superficial, e por consequência, sua zona de contato com o substrato. Considerando que a sílica é um suporte estável e barato, é proposta a sua utilização na incorporação de TiO_2 em sua estrutura para aumentar a dispersão da rede cristalina fotocataliticamente ativa e melhorar a interação do catalisador com o substrato a ser degradado.

Assim, este trabalho visa a síntese de uma série de catalisadores com proporções diferentes de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, além de estudar sua atividade fotocatalítica por meio do monitoramento da degradação do alaranjado de metila por espectrofotometria UV-VIS e compará-la com a do catalisador comercial P25.

6. METODOLOGIA

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Catálise, no Departamento de Química Inorgânica e na Central Analítica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS.

6.1. MATERIAIS

• No desenvolvimento desse trabalho foram utilizadas as seguintes matérias primas para a preparação e testes dos catalisadores:

- Isopropóxido de titânio IV $[\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4]$ Sigma Aldrich, 97%;
- Tetraetil ortosilicato $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ Sigma Aldrich, 98%;
- Álcool isopropílico P. A. Fmaia, 99,5%;
- Brometo de cetiltrimetilamônio Sigma Aldrich, 98%;
- Ácido clorídrico concentrado P. A. Nuclear, 36,5-40,0%;
- Alaranjado de metila P. A. Synth, 85%;
- Dióxido de titânio comercial P25 Evonik, sem tratamento prévio.

6.2. EQUIPAMENTOS

- Balança analítica BioPrecisa, modelo FA2104N;
- Agitador magnético IKA, modelo C-MAGHS7;
- Centrífuga Ciencor;
- Forno de aquecimento Heraeus;
- Mufla;
- Lâmpada UV Sylvania, 125W;
- Espectrofotômetro de UV/Vis Shimadzu, modelo UV-1800;
- Espectrofotômetro de IV Bruker modelo Alpha-p;
- Analisador de Área Superficial (método Brunauer, Emmett e Teller) Micromeritics, modelo Tristar 3020;
- Difrator de raios X, modelo Siemens;
- Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear 500 MHz Agilent, modelo DD2.

6.3. SÍNTESE DOS CATALISADORES

Foi sintetizada uma série de catalisadores, sendo o principal parâmetro de variação a proporção de Si:Ti durante a síntese. Para a produção de materiais com 1:1 de em sua estrutura, foi utilizado o seguinte procedimento:

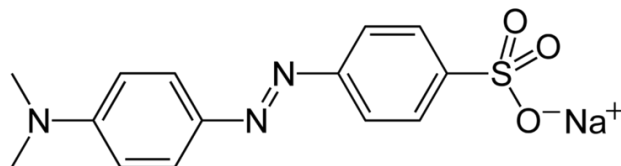
Em um balão de 50 mL adicionaram-se, à temperatura ambiente, 0,2008g (0,5510 mmol) de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), 6,2 mL (81,22 mmol) de isopropanol e 5 gotas de ácido clorídrico concentrado. Após a dissolução completa, foram adicionados 2,0 mL (8,97 mmol) de tetraetilortossilicato (TEOS) e manteve-se a agitação por 15 minutos. Após, foi adicionado 2,65 mL (8,97 mmol) de isopropóxido de titânio e a agitação foi mantida por 24 horas. Após, a solução foi transferida para um béquer manteve-se a agitação mecânica, para a completa evaporação do solvente e pulverização do produto até a formação de um pó branco. O produto obtido foi submetido à filtração simples, lavado com aproximadamente 2 Litros de água e seco em estufa à 100° C. O sólido obtido foi calcinado em mufla a 500° C por 6 h.

Além do material com proporção 1:1 Si:Ti, outros catalisadores foram sintetizados com 1:0, 1:2, 1:4 e 0:1.

6.4. ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE ALARANJADO DE METILA

A atividade fotocatalítica dos catalisadores sintetizados foi avaliada por meio da degradação do corante alaranjado de metila sob radiação UV, e comparada com a do P25. Este corante não possui aplicação industrial, mas apresenta grande disponibilidade laboratorial e estrutura molecular semelhante a inúmeros corantes da indústria têxtil.

Figura 6 – Estrutura molecular do alaranjado de metila.



Uma curva de calibração foi confeccionada utilizando concentrações de alaranjado de metila que variam de zero até 3,27 ppm.

Foi utilizado um reator fotoquímico de vidro com circulação externa de água, para manter a temperatura da reação constante. Adicionou-se a 150 mL de solução 3,27 ppm (10^{-5} mol/L) do corante, 20 mg do catalisador e manteve-se a mistura durante 30 minutos

sob agitação no escuro. Após, solução foi então irradiada com luz ultravioleta utilizando uma lâmpada de vapor de mercúrio sem bulbo, de 125 W com agitação magnética constante.

A evolução da degradação do alaranjado de metila foi acompanhada retirando-se uma quantidade fixa da solução de alaranjado de metila a intervalos de 10 minutos durante o tempo de irradiação, centrifugando-se para remoção do catalisador e avaliando-se a redução da banda de absorção característica do corante ($\lambda_{\text{max.}} = 463 \text{ nm}$) observada por espectroscopia no ultravioleta durante os testes.

Os espectros de absorção das alíquotas foram obtidos utilizando um espectrofotômetro de UV-Vis, realizando-se uma varredura na faixa de 200 a 800 nm.

6.5. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

6.5.1 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Foram realizadas análises por Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido por Polarização Cruzada com Rotação em torno do Ângulo Mágico (RMN ^{29}Si CP-MAS).

6.5.2. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Foram realizadas análises por Espectroscopia no Infravermelho de Refletância Total Atenuada – ATR, onde não foi necessário o preparo de pastilhas em KBr, pois a amostra é prensada sobre um cristal óptico de baixa absorção no infravermelho. Os espectros foram obtidos com resolução de $4,0 \text{ cm}^{-1}$ e 32 varreduras.

6.5.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO

As áreas superficiais específicas dos catalisadores sintetizados foram determinadas utilizando o modelo de Brunauer, Emmett e Teller (BET). Os produtos foram tratados a 150°C por 24 horas sob vácuo e, posteriormente, realizadas medidas das isotermas de adsorção de nitrogênio.

6.5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X é utilizada na determinação das características estruturais de materiais, pois permite determinar as fases cristalinas formadas nos processos de sínteses. Durante a incidência, ocorrem interações entre os átomos e os raios X incidentes gerando o fenômeno de difração. Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Siemens, na faixa de $2\Theta = 10$ a 80° utilizando como fonte de radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,54\text{Å}$).

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

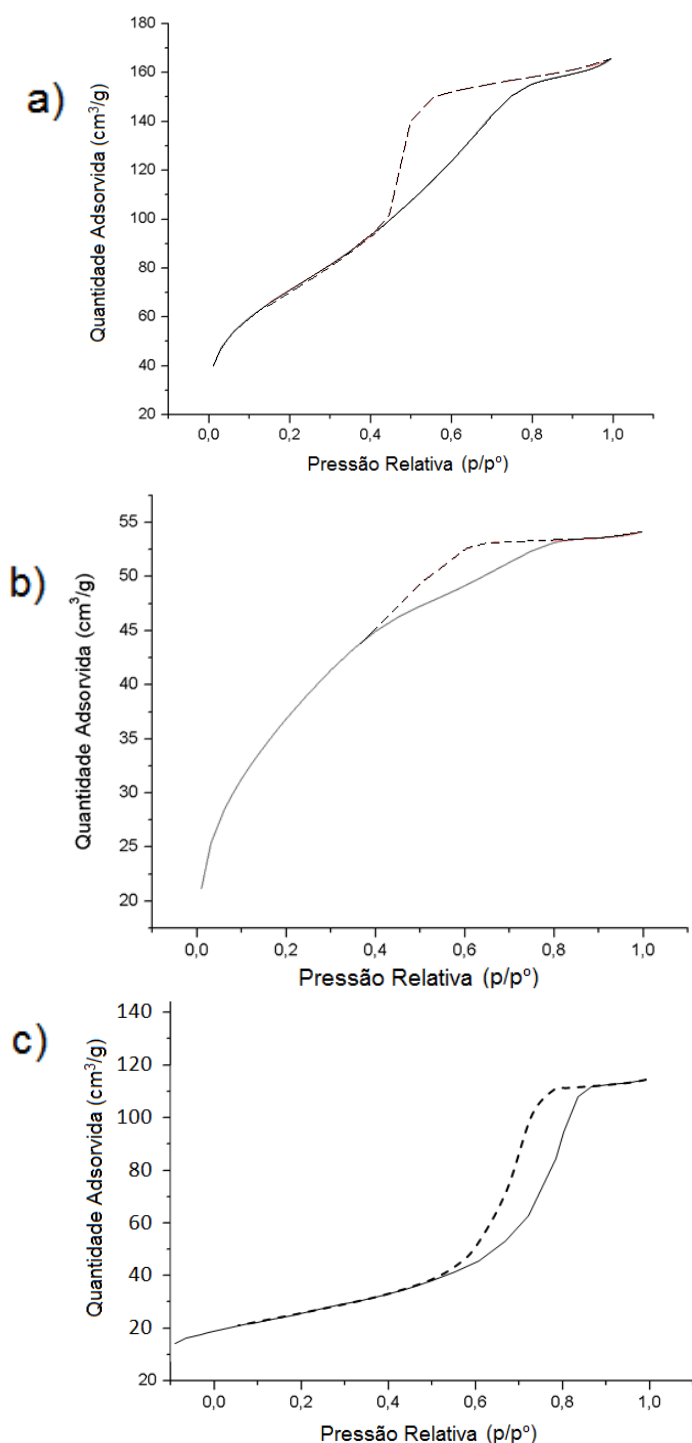
7.1.1. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO

A análise textural de materiais é realizada pela medida das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio. Em geral, materiais sintetizados utilizando-se o método *sol-gel*, apresentam estrutura microporosa. No entanto, a Figura 7 mostra três isotermas obtidas de diferentes materiais que estão classificadas como do Tipo IV, característica de materiais mesoporosos. Isto significa que a utilização do surfactante CTAB, durante a síntese dos materiais, resultou na obtenção de estruturas mesoporosas. A parte inicial da isoterma do Tipo IV é atribuída às duas etapas características deste tipo: monocamadas e multicamadas de adsorção na superfície do material (SING, 1985).

Nesse tipo de sólido, a isoterma de adsorção apresenta um perfil onde se observa histerese na curva de dessorção (em tracejado), o que está associado à condensação capilar que ocorre em mesoporos, limitando a absorção ao longo de um grande intervalo de pressão relativa. Esta histerese pode fornecer informações importantes sobre o tipo de poro que o material contém. Por exemplo, a isoterma (c) obtida do catalisador sintetizado com dióxido de titânio puro, apresenta dois ramos quase verticais e consideravelmente paralelos ao longo de uma gama apreciável de absorção de gás. Compostos com este tipo de histerese são formados por conjuntos de partículas rigidamente unidas ou por aglomerados compactos de esferas uniformes e, portanto, têm distribuições estreitas de tamanho de poros.

Enquanto que os outros dois, que possuem sílica na sua estrutura, permanecem quase horizontais ao longo de uma ampla gama de p / p° . Em tais sistemas, a distribuição do tamanho e da forma dos poros não é bem definida, mas geralmente, associa-se a este tipo de histerese poros com gargalo estreito e volume interno largo, comumente chamado de “formato de tinteiro” (SING, 1985).

Figura 7 – Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio obtidas dos materiais de proporções de Si:Ti de 1:1(a), 1:3(b) e 0:1(c), características do tipo IV.



Como é possível observar na Tabela 2, o valor mais alto observado foi o de silício puro, com 382 m²/g, enquanto que o mais baixo foi o de titânio puro com 32 m²/g, como esperado.

A área específica do material de TiO₂ puro aumentou ao se adicionar sílica, atingindo um valor máximo de 248 m²/g para o catalisador de proporção Si:Ti de 1:1. Isto já era

esperado, devido à maior área específica apresentada pela sílica pura que é quase 12 vezes maior do que o material de dióxido de titânio puro.

Contudo, aumentar a quantidade de sílica ainda mais resultou na diminuição da área superficial que passou para 234 m²/g para o catalisador de proporção Si:Ti de 1:2 e depois, 205,6 m²/g para o de 4:1. Resultados semelhantes foram observados por Jin et al.

Tabela 2 – Área específica, volume de poro e tamanho de poro dos materiais sintetizados

Material	Proporção Si:Ti	Área específica m ² /g	Volume de Poro cm ³ /g	Diâmetro de poro Å
MS09	0: 1	32	0,06	76
MS02	1: 3	128,4	0,08	25
MS01	1: 1	248	0,19	30
MS12	2: 1	234	0,207	34
MS14	4: 1	205,6	0,33	64
MS07	1: 0	382	0,17	19

Acredita-se que esta propriedade físico-química do catalisador desempenha um papel importante na melhoria da fotoatividade, uma vez que proporciona uma maior região de adsorção apta para receber iluminação e interagir de maneira mais eficaz com o substrato.

7.1.2. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

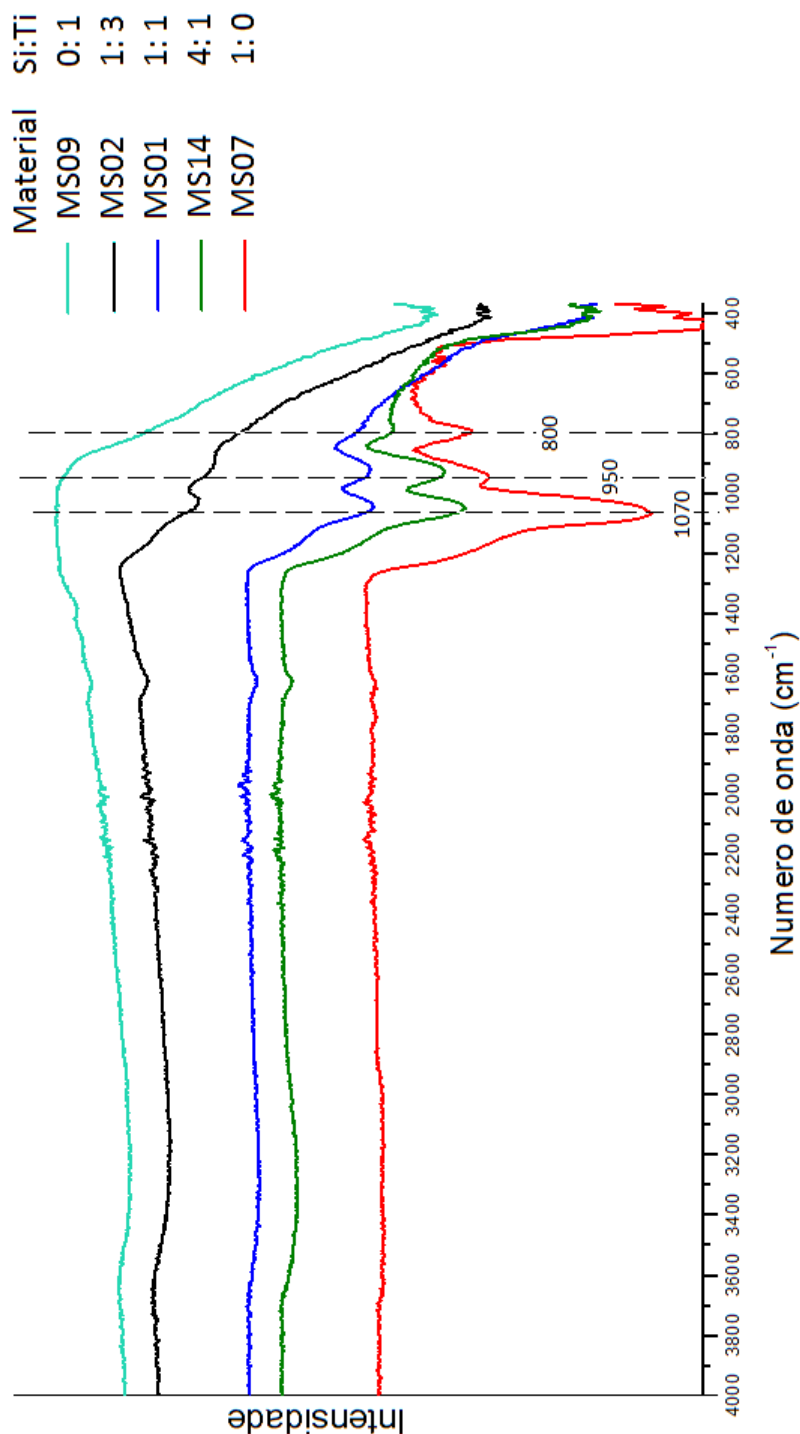
Os espectros no infravermelho apresentados na Figura 8 mostram as alterações observadas conforme se aumenta a proporção de titânio na síntese do catalisador.

É possível observar várias evidências da presença de SiO₂ no catalisador: como a banda em 1080 cm⁻¹ com um ombro em 1210 cm⁻¹, que está relacionada ao estiramento Si-O-Si; a banda em 800 cm⁻¹ referente ao estiramento assimétrico Si-O-Si; e a banda em 457 cm⁻¹ devido à flexão da ligação Si-O-Si. O espectro da amostra com proporção 1:0 de Si:Ti apresenta uma banda em 945 cm⁻¹ relativa à ligação Si-O-H do silanol. (ZELENAK, 2006).

Entretanto, a banda entre 910 e 960 cm⁻¹ também é característica da presença de titânio e corresponde à ligação Si-O-Ti, sendo sua posição sensível à composição química e a intensidade da banda depende da quantidade absoluta das ligações Si-O-Ti. A partir da Figura 8, é evidente que a intensidade das bandas aumenta a partir da amostra MS14,

que contém a menor quantidade de óxido de titânio, para a amostra MS01, com a maior quantidade de titânio e o mesmo para a MS02. À medida que o teor de titânio aumenta, a banda decresce para números de onda menores e a intensidade relativa aumenta. Dessa forma podemos intuir que este efeito está relacionado com a formação de ligações Si-O-Ti no interior do catalisador. (COMSUP, 2010).

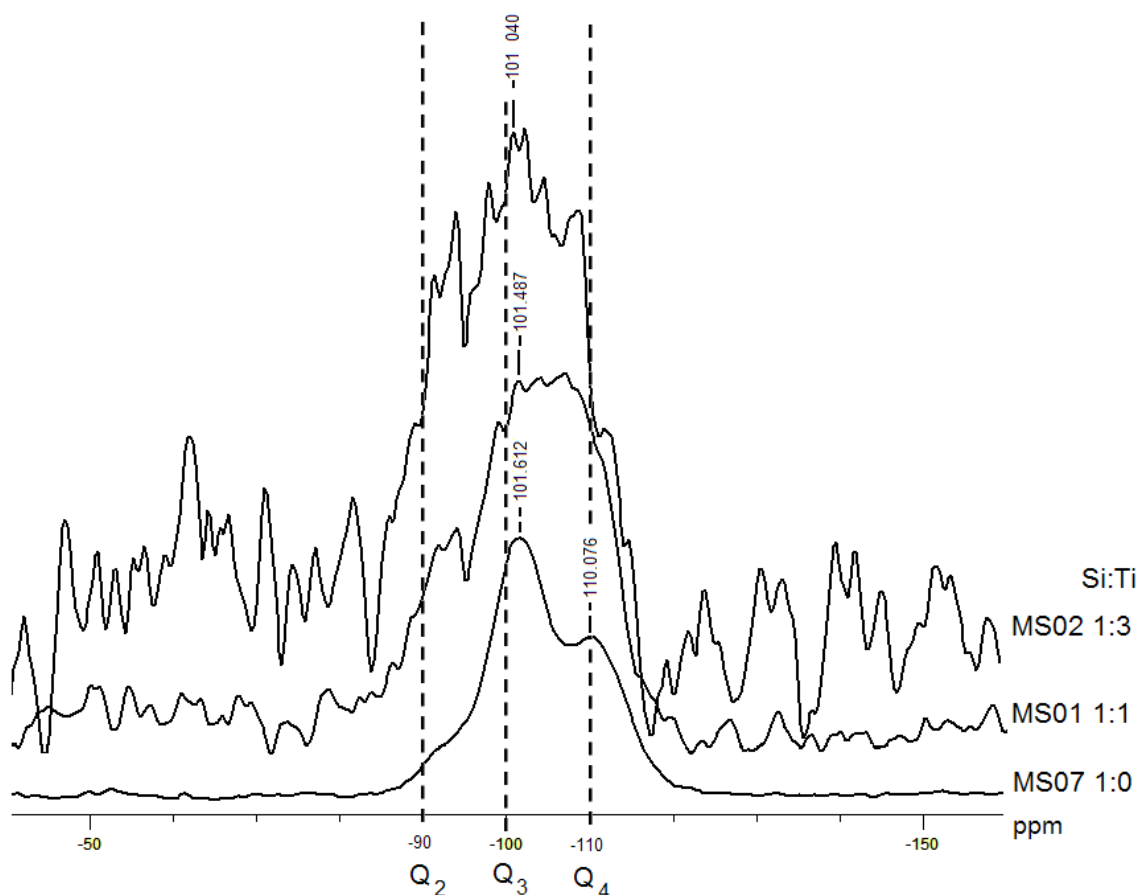
Figura 8 – Espectros de Infravermelho dos catalisadores com diferentes proporções de silício e titânio.



7.1.3. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Nos espectros de ^{29}Si RMN CP-MAS mostrados na Figura 9 pode-se observar os grupos que compõem a estrutura da sílica, que consiste basicamente de ligações tipo siloxano (Si–O–Si) e silanóis (Si–OH). Os grupos silanóis são representados por picos em aproximadamente -92 ppm, atribuídos aos silanóis geminais, chamados Q^2 [$\text{Si}(\text{SiO})_2(\text{OH})_2$], e em aproximadamente -101 ppm, atribuídos aos silanóis livres e vicinais, denominados Q^3 [$\text{Si}(\text{SiO})_3(\text{OH})$]. As ligações tipo siloxano são representadas por um pico, denominado Q^4 [$\text{Si}(\text{SiO})_4$], em aproximadamente -110 ppm (DAVIS, 1997)

Figura 9 – Espectro de ^{29}Si RMN CP-MAS do catalisador com proporção 1:0, 1:1 e 1:3 de Si:Ti



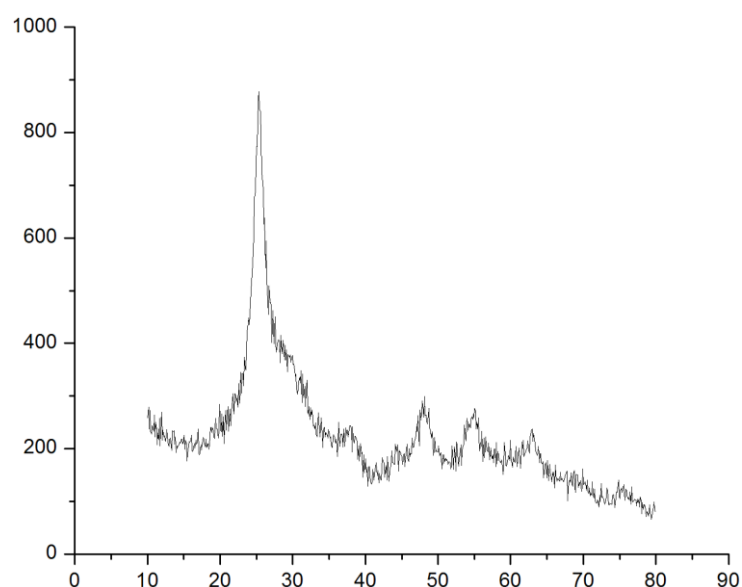
O espectro inferior referente à sílica pura mostra-se bem definido e evidenciando claramente uma banda em Q^4 e uma em Q^3 referentes às redes de ligações Si-O-Si e aos silanóis geminais da sílica, respectivamente. A adição de titânio à amostra provocou ruídos nos espectros, que apesar de diminuir a qualidade, permite observar a formação de sítios Q^2 com o aumento da proporção de dióxido de titânio na estrutura do catalisador.

Os espectros dos catalisadores com diferentes proporções de silício e titânio evidenciaram um deslocamento das bandas para a esquerda, indicando que houve um aumento da quantidade de sítios $Q2$ e redução dos sítios $Q4$, indicando que parte dos grupos silanóis livres e vicinais também interagiram com o titânio. Esses resultados estão de acordo com os resultados de IV que sugerem a formação da rede Si-O-Ti.

7.1.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Figura 10 mostra o difratograma do catalisador MS02 com proporção de Si:Ti de 1:3, que apresenta picos em 26° ; 38° ; 48° e 54° referentes á fase anatase (JCPDS 21-1272). Tem-se, portanto um catalisador com 100% da fase potencialmente ativa para a fotodegradação de compostos orgânicos.

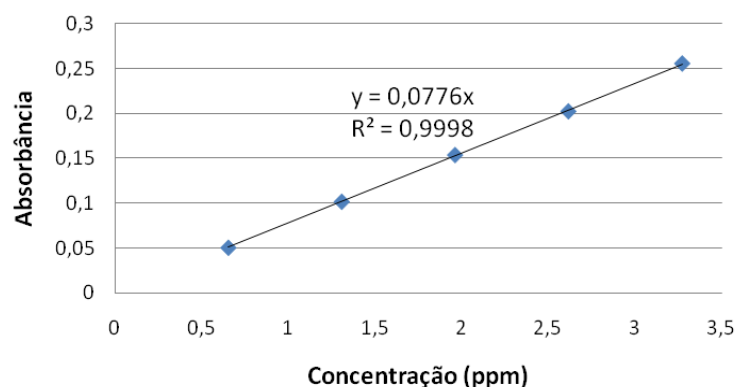
Figura 10 - Difratograma de raios X do catalisador MS02 com proporção de Si:Ti de 1:3



7.2. ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE ALARANJADO DE METILA

Foi realizado um estudo da atividade fotocatalítica dos catalisadores sintetizados no intuito de avaliar as alterações na eficiência fotocatalítica. Para tanto, foi utilizado o alaranjado de metila como poluente (Hongfang, L). Para obter certa precisão e confiabilidade nos dados obtidos, foi produzida uma curva de calibração com o alaranjado de metila em cinco concentrações diferentes e suas absorbâncias.

Figura 11 – Curva de calibração para a concentração do alaranjado de metila.



Avaliou-se também a degradação do alaranjado de metila pela exposição á luz ultravioleta e constatou-se que este é totalmente inerte a este tipo de radiação.

Os testes catalíticos foram realizados com os catalisadores MS01, MS02 e MS09 de proporções de Si:Ti de 1:1, 1:3 e 0:1, respectivamente. Os testes foram comparados com os resultados obtidos de um catalisador comercial de anatase (P25).

Observou-se que o catalisador comercial interage com o alaranjado de metila mesmo sem a presença de luz, formando uma espécie que absorve na região do visível o que aumenta significativamente a absorbância entre 200 e 350 nm (Figura 12). O mesmo não foi observado com os catalisadores sintetizados (Figuras 13 e 14).

Figura 12 – Espectros de absorvância vs. comprimento de onda (nm) do alaranjado de metila a cada 10 minutos durante a reação de fotocatalise do catalisador P25.

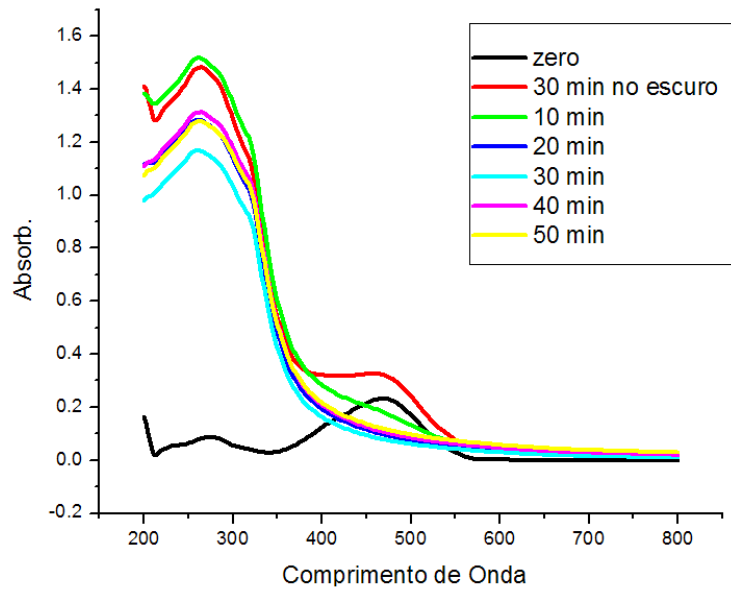


Figura 13 – Espectros de absorvância vs. comprimento de onda (nm) do alaranjado de metila a cada 10 minutos durante a reação de fotocatalise do catalisador MS02.

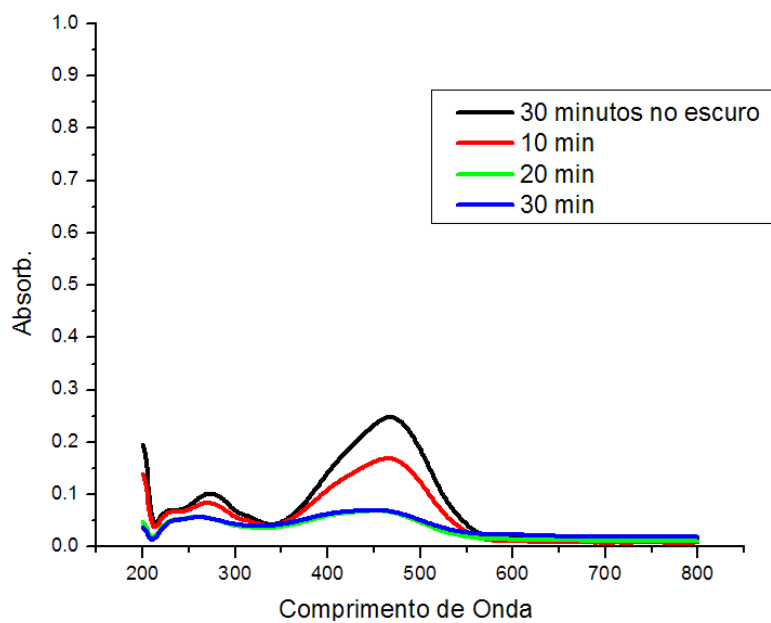
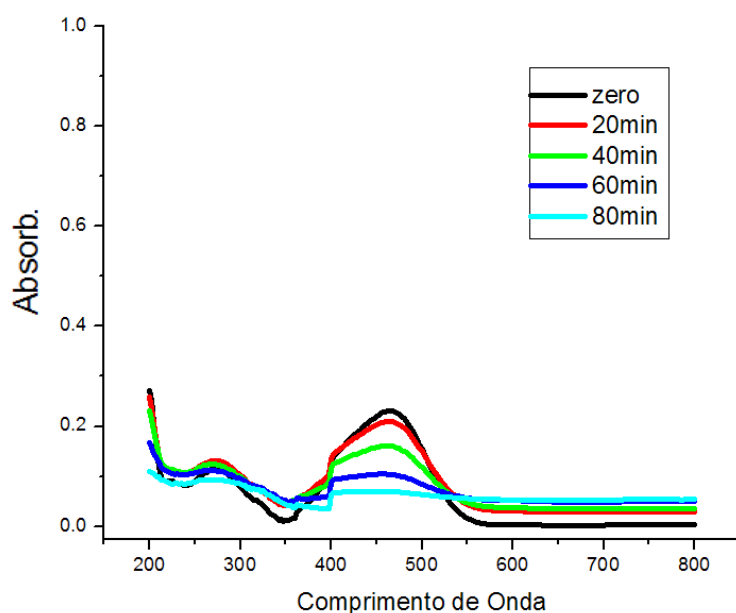
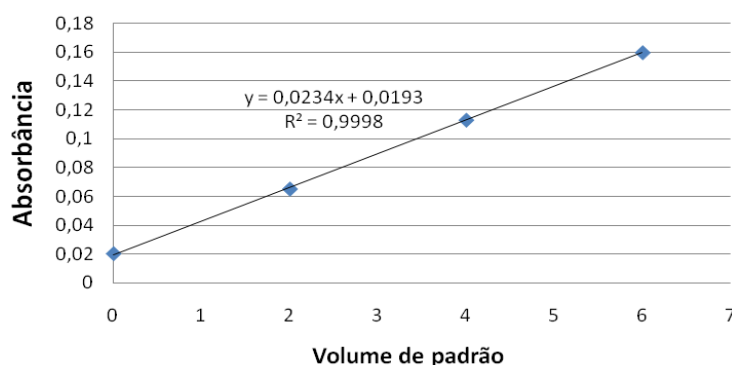


Figura 14 - Espectros de absorvância vs. comprimento de onda (nm) do alaranjado de metila a cada 20 minutos durante a reação de fotocatalise do catalisador MS09.



Para uma determinação mais precisa da concentração do alaranjado de metila durante a reação de fotocatalise com o catalisador P25, utilizou-se a da técnica de espectroscopia molecular por adição de padrão. Para isso, analisou-se as alíquotas dos tempos de: 30 minutos no escuro, 10 minutos e 20 minutos de reação, onde foram recolhidas quatro alíquotas de 1 mL e adicionou-se a cada uma delas, respectivamente, 0,00; 2,00; 4,00 e 6,00 mL de uma solução padrão contendo 3,0 ppm (C_p) de alaranjado de metila, completando a seguir os volumes a 10 mL com água deionizada. As soluções foram analisadas no espectrofotômetro de UV-Vis no comprimento de onda de 463 nm e traçou-se um gráfico com os dados obtidos (Figura15).

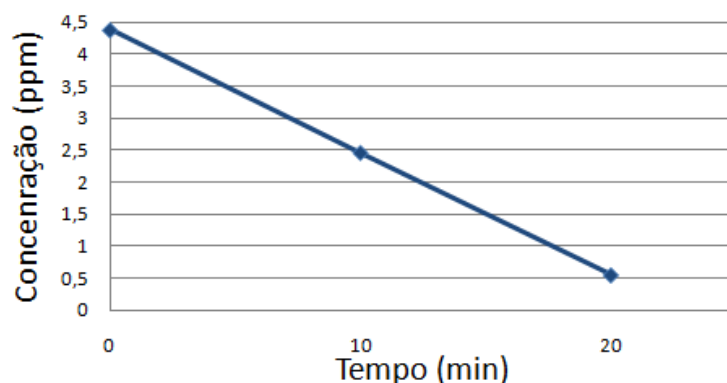
Figura 15 – Gráfico da adição de padrão obtida para o tempo de 10 minutos de reação com P25.



A partir dos coeficientes angular (α) e linear (β) da equação da reta obtida e utilizando a equação abaixo, determinou-se a concentração verdadeira (C_v) de alaranjado de metila nas alíquotas.

$$C_v = \frac{\beta}{\alpha} C_p$$

Figura 16 - Variação da concentração de alaranjado de metila com o tempo para o catalisador P25.



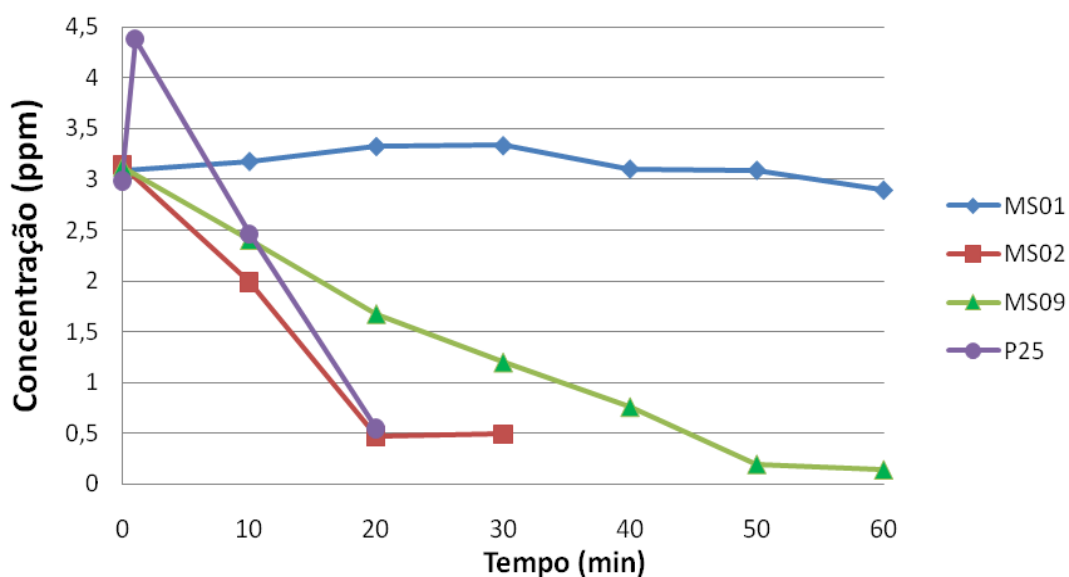
A partir do gráfico acima podemos notar que em 20 minutos o catalisador comercial atingiu a degradação máxima que este pode fornecer.

A Tabela 3 abaixo relaciona as concentrações de alaranjado de metila durante as reações fotocatalíticas para cada material e também para a fotólise do corante com luz ultravioleta apenas. Todas as reações foram realizadas a partir de uma mesma concentração de corante (3,0 ppm), apesar deste valor oscilar devido a erros experimentais e do equipamento.

Tabela 3 – Tabela com a variação da concentração do alaranjado de metila a cada 10 minutos de reação fotocatalítica

Concentração de alaranjado de metila em ppm								
Catalisador	Proporção Si:Ti	30 min no escuro	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min
Luz UV	-	2,80	2,80	2,80	2,80	2,82	2,82	2,83
MS01	1:1	3,08	3,08	3,18	3,18	3,33	3,33	3,33
MS02	1:3	3,14	1,98	0,47	0,49	-	-	-
MS09	0:1	3,12	2,4	1,67	1,20	0,76	0,45	0,15
P25	-	4,38	2,46	0,55	-	-	-	-

Figura 17 - Gráfico das variações de concentração do corante em relação ao tempo de reação fotocatalítica para cada catalisador.



Observando a Tabela 3 e o gráfico acima é possível notar que a proporção 1:1 de Si:Ti para o catalisador MS01 mostrou-se ineficaz em degradar o corante pois a sua concentração permaneceu praticamente constante durante todo o experimento. A proporção 1:3 de Si:Ti mostrou-se fotocataliticamente ativa para a decomposição do corante alaranjado de metila, pois em 20 minutos atingiu sua degradação máxima na mesma concentração em ppm que o catalisador comercial P25. O catalisador sintetizado com titânio puro, por sua vez, demonstrou baixa atividade fotocatalítica, pois precisou de 60 minutos de reação para degradar completamente o corante.

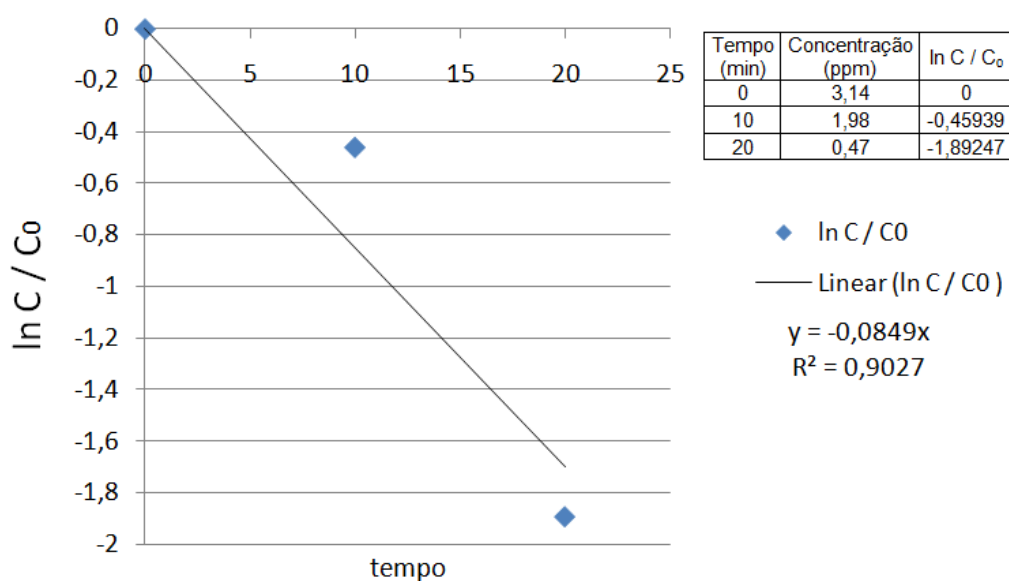
Podemos considerar esta reação fotocatalítica como sendo de pseudo-primeira ordem pois a concentração de um dos reagentes permanece constante (porque ele é um catalisador) e a velocidade da reação depende apenas da concentração de alaranjado de metila. Deste modo a constante k pode ser calculada pela expressão:

$$\ln(C/C_0) = -kt$$

Sendo que C e C_0 correspondem às concentrações final e inicial do corante, respectivamente; k à constante de velocidade de pseudo primeira ordem e t ao tempo de tratamento.

É possível obter o valor de k ao construir um gráfico de $\ln(C/C_0)$ versus tempo a partir dos dados obtidos durante a reação de degradação, onde k é o coeficiente angular da equação da reta.

Figura 18 – Gráfico de $\ln(C/C_0)$ versus tempo para o catalisador MS02.



Dessa forma, podemos relacionar a eficiência catalítica dos materiais pelo tempo de meia-vida, que pode ser calculado da seguinte forma:

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$$

Tabela 4 – Materiais e seus respectivos tempos de meia-vida.

Catalisador	Valor de k (min^{-1})	Tempo de meia-vida (min)
MS01	1×10^{-4}	∞
MS02	0,0593	11,68
MS09	0,0451	15,36
P25	0,0646	10,73

A partir da Tabela 4 é possível concluir que os catalisadores sintetizados apresentaram bons resultados, exceto o MS01 de proporção Si:Ti 1:1, que foi ineficiente. O catalisador preparado com apenas titânio puro apresentou tempo de meia-vida superior ao catalisador comercial, entretanto, a proporção de 1:3 foi mais eficiente e bastante próxima a do catalisador P25. Esse fato pode ser justificado devido à maior dispersão dos cristais da fase anatase observada no catalisador MS02, e da maior área específica apresentada por este material, que permite melhor adsorção do alaranjado de metila.

Dessa forma é possível inferir, que o processo *sol-gel* conduziu a produtos fotocataliticamente promissores em comparação com o catalisador comercial P25.

8. FABRICAÇÃO DO PRODUTO EM ESCALA INDUSTRIAL

8.1. CUSTO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Para produção dos fotocatalisadores em escala industrial, inicialmente foi realizada uma pesquisa de mercado para avaliar os preços das matérias-primas utilizadas na produção do catalisador de TiO₂ em sílica com proporção 1:3 de Si:Ti pelo método *sol-gel*. Na Tabela 5, estão relacionados os respectivos valores de mercado com as quantidades (Fonte: Sigma-Aldrich).

Tabela 5 – Pesquisa de mercado das matérias primas necessárias para a preparação dos fotocatalisadores.

Matéria prima	Quantidade	Valor R\$
Isopropóxido de titânio IV	2,5 L	573,00
HCl	2,5 L	366,00
Isopropanol	5 L	91,00
Brometo de cetiltrimetilamônio	1 Kg	927,00
Tetraetil ortosilicato	4 L	1 239,00

Para os cálculos das quantidades de matéria prima necessárias na produção, construiu-se a Tabela 6 em que está relacionado à quantidade de matéria prima para a produção em escala laboratorial de aproximadamente 100 mL e em escala industrial utilizando um tanque com capacidade de 500 L.

Tabela 6 - Relação das quantidades de matérias primas para a fabricação dos catalisadores.

Matéria prima	Escala Laboratorial (100 mL)	Escala industrial (500 L)	Valor R\$
Isopropóxido de titânio IV	47,18 mL	235,90 L	54 069,44
HCl	3,00 mL	14,84 L	2 172,10
Isopropanol	36,80 mL	184,00 L	3 348,37
Brometo de cetiltrimetilamônio	1,20 g	6,00 Kg	5 523,49
Tetraetil ortosilicato	12,00 mL	60,00 mL	18 382,79

O custo total para a fabricação do catalisador em escala industrial foi de 83 496,19 R\$ para a produção em um reator de 500 Litros. Considerando que o envase seja feito em embalagens de 100 g, assim como catalisador comercial P25 com o qual foi comparado, foi realizada uma análise de custo para comercialização ao final do processo e estima-se que seja de 278,32 o custo da unidade. Que é um valor considerável, tendo em vista que uma embalagem de 100 g de P25 da Aeroxide, que é uma marca registrada da Evonik Degussa, pode ser encontrada no site da Sigma-Aldrich por 644,00 R\$.

Não foram consideradas perdas durante o processo e nem o custo de mão-de-obra.

Assim, é possível concluir que os catalisadores preparados possuem custo viável para sua produção em escala industrial e posterior comercialização. Além disso, comparando-os ao catalisador comercial P25 é possível observar que, embora possuam custo mais elevado ainda assim tem potencial para competir no mercado.

8.2. PRODUÇÃO INDUSTRIAL

Para a preparação dos catalisadores foi desenvolvido um fluxograma do processo em escala industrial, representado na Figura 19. Considerando um processo em batelada é proposto a utilização de reatores de 500 L para o processo de produção.

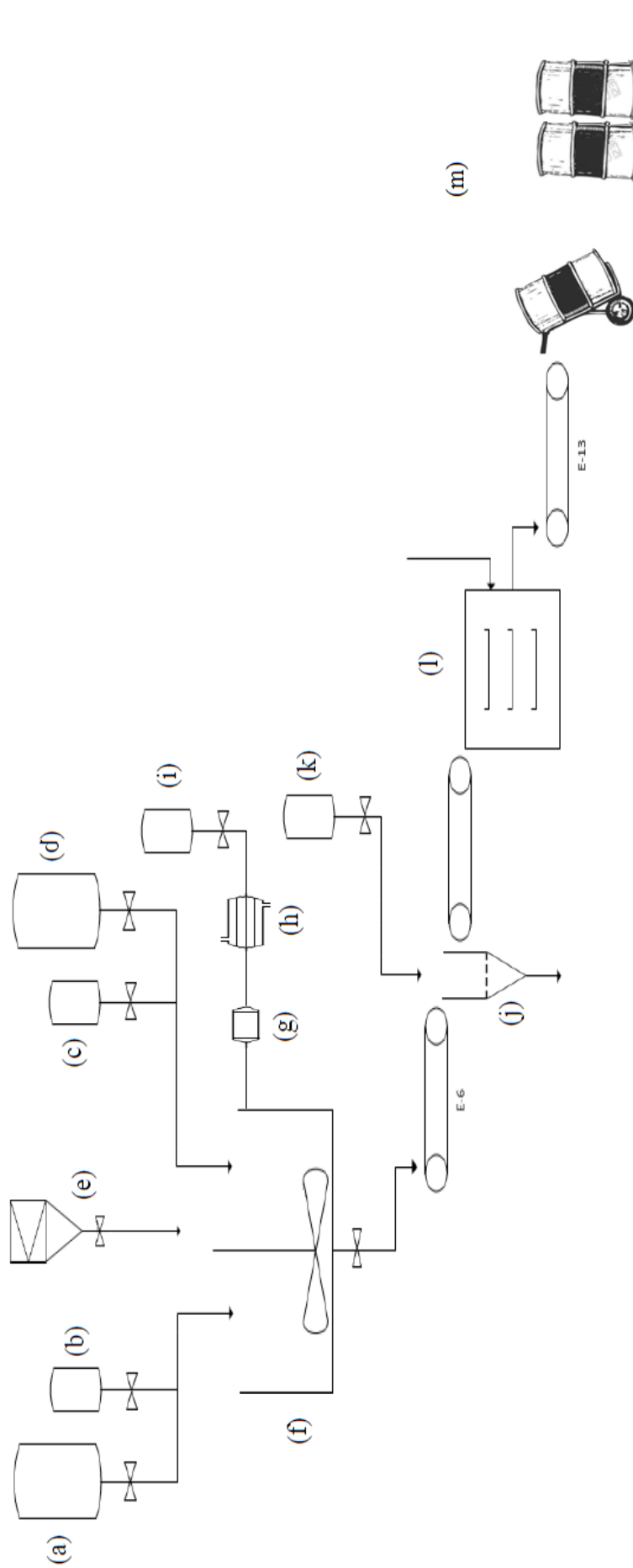
O fluxograma inicia-se nos tanques de armazenamento do reagente isopropóxido de titânio IV (a), do tetraetil ortossilicato (b), do ácido clorídrico (c) e do solvente isopropanol (d) e no silo de armazenagem de brometo de cetiltrimetilamônio (e). As matérias primas são encaminhadas para o reator (f), sendo as quantidades controladas por válvulas de fluxo.

O isopropanol, o ácido clorídrico e o CTAB são adicionados juntos, após a completa dissolução do surfactante, é adicionado o tetraetil ortossilicato. O isopropóxido de titânio IV é adicionado ao reator após 15 minutos de agitação da mistura. Um agitador do pneumático de laminas helicoidais concêntricas pode ser utilizado para realizar a completa mistura das matérias primas, pois suas pás impulsionam a solução em sentidos horizontais opostos, criando uma área de contato com atrito onde se efetua a mistura.

Após o processo de mistura é necessário remover o solvente até deixar a solução se solidificar. Um sistema que permite a remoção do solvente isopropanol para reaproveitamento numa nova operação poderia ser o Sistema de Recuperação de Solventes que consiste numa bomba de vácuo (g) acoplada ao reator, que conduz o vapor de saída a um condensador (h), que por sua vez encaminha o solvente recuperado a um tanque de armazenagem (i).

Com a remoção do solvente, o agitador necessita de uma alta potência para pulverizar o sólido resultante da reação e transformá-lo num pó, que será conduzido por meio de uma esteira até um filtro (j) onde ele será lavado com água purificada (k). A água que escoar pelo filtro é encaminhada para tratamento, enquanto que o produto é calcinado em uma mufla (l) a 500° C na presença de O₂, para depois ser encaminhado por uma esteira para envase e transporte (m).

Figura 19 - Fluxograma de processo de produção de fotocatalisadores TiO_2 e SiO_2 , sendo (a) o tanque de armazenamento isopropóxido de titânio IV, (b) do tetraetil ortossilicato, (c) do ácido clorídrico, (d) do solvente isopropanol, (e) o silo de armazenagem de cloreto de cetil-trimetilamônio respectivamente, (f) reator onde ocorre a reação, (g) bomba de vácuo, (h) condensador, (i) tanque de armazenagem de solvente recuperado, (j) filtro, (k) tanque de água purificada, (l) mufla e (m) envase e transporte. (Fluxograma preparado utilizando o programa Microsoft Visio 2010, entre outros recursos).



CONCLUSÃO

Neste trabalho desenvolveu-se fotocatalisadores a base de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, sendo que, a partir dos resultados de DRX, BET, IV e RMN clarificou-se que todas as amostras apresentavam uma rede formada entre a sílica e a fase anatase, que é potencialmente ativa para a degradação de corantes em efluentes industriais.

O catalisador sintetizado que apresentou melhor atividade fotocatalítica foi aquele com proporção 1:3 de Si:Ti. No entanto, a área superficial dos materiais não pode ser correlacionada com a proporção de silício e titânio, tampouco com a atividade do catalisador.

Entretanto, considerando o tempo utilizado pelo P25 para degradação do alaranjado de metila, todos os materiais apresentam tempos de meia-vida superiores. Cabe salientar que, como o teor estimado de TiO_2 no catalisador MS02 (75%) é menor que no P25 (100%), o processo *sol-gel* conduziu a produtos fotocataliticamente comparáveis ao catalisador comercial.

Quanto ao planejamento da produção em escala industrial, obteve-se um processo de razoável facilidade e economicamente viável para a produção dos fotocatalisadores que, apresenta um custo total de produção muito inferior ao preço comercial do catalisador P25, o que comprova o potencial para competir no mercado.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A. and DURAN, N. *Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio*. Química Nova [online]. vol.27, n.5, p. 818-824, 2004.

BLAKE, D. ET AL. *Photocatalytic processes for the purification of water: State of development and barriers to commercialization*, Solar Energy, Vol. 56, n. 5, p. 429-437, 1996.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W.; *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press: San Diego, 1990.

CERVANTES, T. N.; ZAIA, A. M.; SANTANA H.; *Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos*. Química Nova, vol.32, n.9, p. 2423-2428, 2009.

CLAUSEN, D. N. AND TAKASHIMA, K. *Efeitos dos parâmetros operacionais na fotodegradação do azo corante direct red 23 na interface dióxido de titânio/água*. Química Nova [online], vol.30, n.8, pp. 1896-1899, 2007.

COMSUP, N.; PANPRANOT, J.; PRASERTHDAM P.; *The influence of Si-modified TiO₂ on the activity of Ag/TiO₂ in CO oxidation*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 16, n. 5, p 703-707, 2010.

DAVIS, R. J.; LIU, Z.; *Titania-Silica: A Model Binary Oxide Catalyst System*. Chemistry of Materials. Vol.9, p. 2311-2324, 1997.

GUARATINI, C. I.; ZANONI, M. B. *Corantes têxteis*. Química Nova. vol. 23, n.1, pp. 71-78, 2000

HONGFANG, L.; MINNA, C.; RONG, C. SHUIYING, G.; *Self-assembly of polyoxometalate–thionine multilayer films on magnetic microspheres as photocatalyst for methyl orange degradation under visible light irradiation*. Journal of Colloid and Interface Science. vol. 394, p. 434–440, 2013.

JIN, R.; WU, Z.; LIU, Y.; JIANG, B. WANG, H.; *Photocatalytic reduction of NO with NH₃ using Si-doped TiO₂ prepared by hydrothermal method*. Journal of Hazardous Materials. vol. 161, n. 42, 2009.

LAKSHMI S., RENGANATHAN R. E FUJITA S.; *Study on TiO₂-mediated photocatalytic degradation of methylene blue*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. vol 88, p 163-167, 1995.

NAVARRA, G.; ILIOPOULOS, I.; MILITELLO, V.; ROTOLO, S. G.; LEONE, M.; *OH-related infrared absorption bands in oxide glasses*. Journal Non-Crystalline Solids n. 351, p. 1796–1800, 2005.

NOGUEIRA, R. F. P. ; JARDIM, W. F. *A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental*. Química Nova [online]. vol.21, n.1, p. 69-72, 1998.

ROBERT, D., PISCOPO, A., HEINTZ, O., WEBER, J.. *Photocatalytic detoxification with TiO₂ supported on glass-fibre by using artificial and natural light*. *Catalysis Today* Vol. 54, p. 291-296, 1999.

SANTOS, P. K. *et al. Descoloração e degradação do azo corante Vermelho GRLX-220 por ozonização*. Química Nova [online], vol.34, n.8, p. 1315-1322, 2011

SAUER, T. *Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil*. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

SHOURONG Z., HUANG Q., Z. J., WANG B.. *A study on dye photoremoval in TiO₂ suspension solution*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Vol.108, p. 235-238, 1997.

SING K. S. W.; EVERETT D. H.; HAUL A. W. ; MOSCOU L.; PIEROTTI R. A.; ROUQUEROL J.; SIEMIENIEWSKA T. *Reporting Physisorption Data for gas/solid Systems - with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity*. *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 57, n. 4, p. 603-619, IUPAC 1985.

WANG, J. A., VALENZUELA, M.A., SALMONES, J., VÁZQUEZ, A., GARCIA-RUIZ, A., BOKHIMI, X.; *Comparative study of nanocrystalline zirconia prepared by precipitation and sol-gel methods*. *Catalysis Today*, vol.68, p. 21–30, 2001

ZELENAK, V.; HORNEBECQ, V.; MORNET, S.; SCHAFF, O.;LLEWELLYN, P.; *Mesoporous Silica Modified with Titania: Structure and Thermal Stability*; *Chemistry of Materials* n.18, p.3184-3191, 2006.