

Desenvolvimento de reator fotocatalisador de TiO₂ para purificação de água

DOI: 10.5281/zenodo.10569835

Guilherme Santana Mendes^{a*}

A new type of tubular photocatalytic reactor was developed to realize the practical application of TiO₂ photocatalyst for water purification. The main part of the reactor consists of the ceramic cylindrical tube, the inner surface of which is coated with Pt-loaded TiO₂ film, and the 30 W ultraviolet light lamp which is placed longitudinally in the center of the tube. The performance of the reactor was evaluated through the decomposition experiment of aqueous phenol, tetrachloroethylene (TCE) and bisphenol A. It was found that all organic compounds tested are decomposed in a moderately shorter time by the reactor. It would be expected that the reactor could be commercialized due to its high efficiency in purifying polluted water and its simple configuration, guaranteeing the absence of maintenance. Therefore, this review aims to evaluate the viability of the water purification method, through a new type of tubular photocatalytic reactor, based on the methodology used by Zhang.

Um novo tipo de reator fotocatalítico tubular foi desenvolvido para realizar a aplicação prática do fotocatalisador de TiO₂ para purificação de água. A parte principal do reator consiste no tubo cilíndrico cerâmico, cuja superfície interna é revestida com filme de TiO₂ carregado com Pt e a lâmpada de luz ultravioleta de 30 W que é colocada longitudinalmente no centro do tubo. O desempenho do reator foi avaliado através do experimento de decomposição de fenol aquoso, tetracloreto de etileno (TCE) e bisfenol A. Verificou-se que todos os compostos orgânicos testados são decompostos em tempo moderadamente menor pelo reator. Seria de se esperar que o reator pudesse ser comercializado por sua alta eficiência na purificação de água poluída e por sua configuração simples, garantindo a ausência de manutenção. Portanto, esta resenha tem por objetivo avaliar a viabilidade do método de purificação de água, através de um novo tipo de reator fotocatalítico tubular, baseado na metodologia empregada por Zhang.

^aUniversidade de Brasília (UnB). Campus Darcy Ribeiro. Instituto de Química (IQ/UnB).

*E-mail: guilherme14mendes@gmail.com

Palavras-chave: Catálise; Reator Fotocatalisador; Purificação de água; Fotocatálise.

Recebido em 06 de dezembro de 2023,

Aceito em 19 de janeiro de 2024,

Publicado em 31 de janeiro de 2024.

Introdução

A poluição por meio de disruptores endócrinos ambientais e o desperdício de água são problemas que atingem e devem ser combatidos por toda sociedade moderna.¹ Além disso, o receio e o temor da escassez desse recurso é cada vez maior, principalmente em países emergentes como o Brasil que sofrem diariamente com esse problema, principalmente em regiões com pouco saneamento básico, é um desafio que necessita ser otimizado e superado.² Em 2021, o Brasil passou por uma situação de aguda escassez hídrica no meio do ano, no início do período seco, os reservatórios do Sudeste e Centro-Oeste, responsáveis por cerca de 70% do armazenamento do país, estavam no patamar mínimo histórico de 26%.³

Fotocatalisadores consistem em compostos que atuam como catalisadores em reações fotoquímicas (provocadas por luz) acelerando a velocidade deste processo, desta forma o fotocatalisador de dióxido de titânio TiO₂ tem atraído o interesse de muitos pesquisadores em anos recentes por suas

funções altamente fotocatalíticas ativas, além de seu potencial de decomposição de compostos químicos, suas propriedades extremamente hidrofílicas, anti-bactericida, etc.¹ Além disso, uma possível aplicação que surge após o processo de purificação da água pelo reator fotocatalítico tubular é a produção de hidrogênio verde, pelo procedimento de eletrólise que consiste na separação do hidrogênio presente na água, através da aplicação de corrente elétrica. O hidrogênio exerce um papel fundamental na sociedade moderna, uma vez que serve como uma fonte de combustível, além de ser uma fonte de energia renovável e não poluente.⁴

Além disso, nanoestruturas compostas por TiO₂ demonstram ser semicondutores promissores para várias aplicações, tais como: células solares, baterias, sensores e na degradação catalítica de poluentes a base de corantes. Não só por ser um promissor semicondutor, essas estruturas também apresentam estabilidade Química, capacidade oxidante forte, não toxicidade, robustez mecânica e baixo custo. É descrito na literatura que a efetividade fotocatalítica do dióxido de Titânio

é intrinsecamente relacionada a sua estrutura, morfologia e propriedades estruturais.⁵

Metodologia

O autor utiliza amostras de água poluída contendo compostos orgânicos como: TCE, fenol, bisfenol, e ácido acético e utiliza um novo reator fotocatalítico tubular para avaliar a decomposição dessas moléculas em água, logo dessa forma avalia o grau de purificação da água e verifica se o instrumento proposto é uma alternativa viável no processo de despoluição de água. Para isso o autor comparou a taxa de decomposição desses compostos em outro reator que possui um filme de sol-gel.

Resultados e discussão

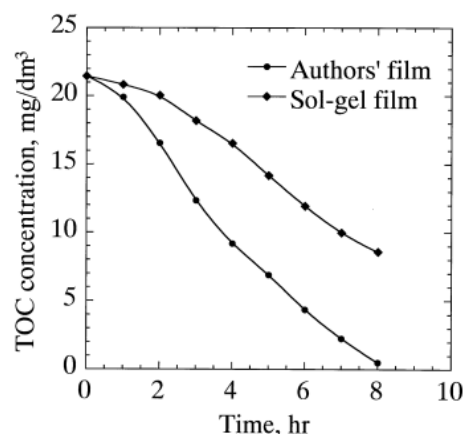
O artigo de referência compara a taxa de decomposição de ácido acético em um filme de TiO₂ carregado com platina e outro filme de sol-gel. O processo sol-gel pode ser definido como um método de obtenção de materiais vítreos e cerâmicos, através da preparação de um sólido seguida pela sua gelificação e remoção da fase líquida, ou seja, é um processo químico utilizado para a síntese de uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido, sol, e subsequentemente a formação de um material de fase dupla de um corpo sólido ocupado com um solvente, gel úmido. A forma do produto final TiO₂ depende dos fatores que influenciaram a evolução das reações para a obtenção do sol e do gel, podendo o produto final ser: um filme fino, uma fibra, um pó fino monodisperso, um gel vítreo monolítico ou ainda uma cerâmica.^{6,7}

Para isso foi produzido um gráfico da concentração de carbono orgânico total (*Total Organic Carbon* TOC) em miligramas por litro de água, em função do tempo, em horas, de permanência do TOC no reator. A diminuição da concentração do TOC em água é vital para diversas aplicações em muitos setores: microeletrônico, farmacêutico, alimentício, bebidas e o setor de tratamento de água. Pois, quanto maior é o conteúdo de carbono ou matéria orgânica presente na amostra de interesse, mais oxigênio é consumido, isso porque que a quantidade de nutrientes disponíveis no meio aumenta, favorecendo o crescimento de bactérias e protozoários aeróbicos que utilizam esse oxigênio no processo de respiração celular, dessa forma, isso contribui na depleção do estoque de oxigênio na água. A fonte dessa matéria orgânica, pode ser estações de tratamento de efluentes que lançam esgoto tratado em córregos.⁸ Avaliar a concentração de matéria orgânica

assim como ácido acético é fundamental, já que esses são os principais componentes encontrados em águas poluídas.¹

Na Figura 1 é exposto um gráfico onde é comparado a taxa de decomposição de ácido acético em função do tempo com um filme de sol gel e o filme de TiO₂ proposto pelo autor.

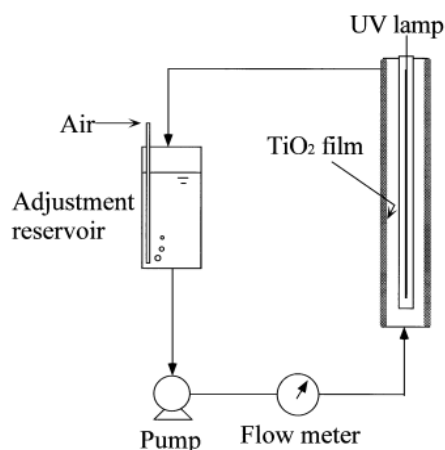
Figura 1. Decomposição de ácido acético, comparação com filme sol/gel, volume: 0.6 dm³, fonte de luz lâmpada UV 18 W (253.7 nm). Extraído da referência 1.



A partir das observações obtidas pela Figura 1 concluiu-se que quando o filme de dióxido de Titânio carregado com Platina é utilizado 95% de TOC é mineralizado em 8 h, porém quando o filme de sol-gel foi utilizado 40% de TOC ainda permaneceu no reator após 8 h, ou seja, isso indica que o novo filme tem 1,5 vezes mais atividade catalítica que o filme de sol-gel. A Mineralização de carbono orgânico é um processo no qual substâncias orgânicas são decompostas em substâncias inorgânicas, como carbonatos, por degradação microbiana, fornecendo nutrientes para o crescimento de culturas e liberando gases de efeito estufa, como CO₂.^{1,14}

A estrutura do reator de purificação da água consiste em um tubo de cerâmica de 6cm de diâmetro e 85cm de comprimento, em que a superfície interior do tubo é recoberta por um filme bicamada de TiO₂/água-vidro carregado de Platina, uma lâmpada de Mercúrio de 30 W posicionada no sentido longitudinal no centro do tubo cujo comprimento de onda da lâmpada é 253,7 nm. A Figura 2 abaixo expõe a montagem do reator que consiste em um sistema de 3 segmentos, o reator tubular fotocatalítico, um reservatório tampão de ajuste (nesse reservatório ocorre a etapa de aeração que será descrita adiante) e uma bomba da água, o volume do reservatório é 5 dm³.¹

Figura 2. Reator fotocatalítico tubular. Extraído da referência 1.



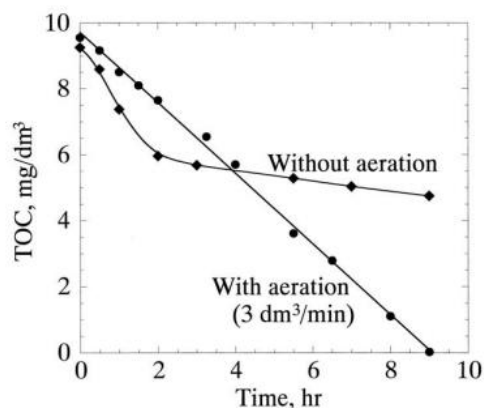
A água anteriormente ao tratamento, é aerada no reservatório tampão de ajuste para o aumento na concentração de oxigênio e em seguida circula no sistema durante um dado tempo experimental. O experimento foi executado a temperatura ambiente com adição de: fenol, tetracloroetileno (TCE) e bisfenol. Esses compostos serão decompostos no reservatório e então, será avaliada a resposta que cada um apresentou ao processo.¹

A luz UltraVioleta é fundamental para o processo de desinfecção, visto que as paredes celulares das bactérias e protozoários presentes são penetradas, e em seguida altera-se permanentemente o DNA desses microrganismos, inativando esses seres unicelulares e tornando-os incapazes de se reproduzir. Como as células desses seres não são capazes de se replicar ocorre a apoptose celular, também conhecida como morte celular, ou seja, os patógenos se tornam não infecciosos, devido ao dano causado ao DNA.⁹

O procedimento para aumentar a quantidade de oxigênio dissolvido (OD) na água é conhecido como aeração. É de grande importância para o estudo, uma vez que, melhorar o transporte de oxigênio é crucial para aumentar a eficiência energética do processo, além disso, a aeração é o processo que mais utiliza energia nas instalações de recursos hídricos.¹⁰ O processo de aeração pode consumir de cerca de 50% a 90% da eletricidade utilizada em uma estação de tratamento, dependendo do seu tamanho e das soluções tecnológicas empregadas, enquanto o custo da energia consumida pode constituir até 15 a 49% dos custos totais dentro de uma estação.¹¹

Um indicador que auxilia os técnicos a avaliar o nível de OD é a eficiência de transferência de oxigênio (ETO), que é um dos parâmetros mais importantes em sistemas de aeração essa medida, indica a quantidade (peso ou porcentagem) de oxigênio que se difunde de 1 metro cúbico por Newton ($m^3 N^{-1}$) de ar para águas residuais por profundidade em metros de um reator de aeração. Quanto maior o ETO, menos ar deve ser fornecido a um reator para garantir a quantidade necessária ao processo.¹⁰ A Figura 3 mostra a comparação entre o processo de decomposição de ácido acético com aeração e sem aeração. Onde é possível observar a taxa de decomposição do ácido acético e inferir em que condições e em quanto tempo este processo apresenta uma maior eficiência. A água contaminada com ácido acético não só causa grandes danos se ingerida pelo gado e pela irrigação das plantações, mas também afeta adversamente o sistema respiratório e os órgãos sensoriais dos seres humanos. Portanto, a degradação efetiva do ácido acético é de grande importância para a mineralização completa dos compostos orgânicos em efluentes como água.¹²

Figura 3. Decomposição de ácido acético, volume: $5 dm^3$, fluxo de circulação: $1,25 m^3/h$, fonte de luz lâmpada UV 30 W (253,7 nm). Extraído da referência 1.

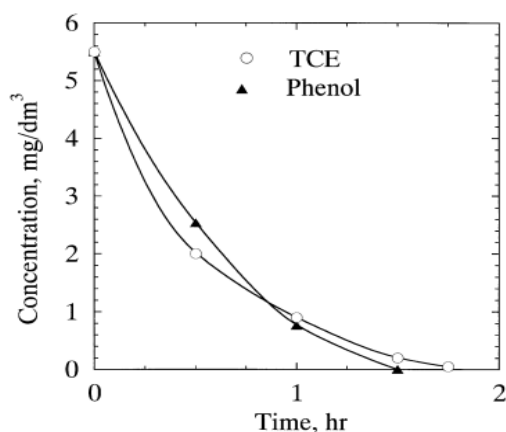


Ao observar a figura 3, no processo em que a água é aerada, o TOC diminui quase linearmente com a passagem do tempo e chega a zero dentro de 9 h. Na situação em que a água não é aerada, o TOC diminui muito mais rápido do que quando aerado no estágio inicial, em $t < 2$ h, mas a taxa torna-se extremamente mais lenta depois a partir de $t > 2$ h. A diferença na fase inicial é obviamente atribuída às numerosas bolhas geradas pela aeração, as quais geram um espalhamento da luz, antes de chegar à superfície catalítica do reator. Em estágios posteriores, quando a água não é aerada o oxigênio dissolvido inicialmente é esgotado rapidamente e uma grande porcentagem de elétrons excitados devem se recombinar com

vacâncias positivas e retornar ao estado fundamental, que cessam de produzir radicais. Para a operação contínua do reator, a aeração ainda é requerida, porém, vale ressaltar que a quantidade de bolhas de ar precisa ser controlada adequadamente para que a luz não seja muito espalhada.¹

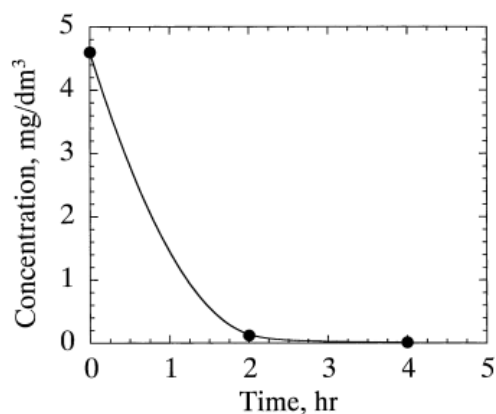
Na Figura 4 é apresentado a decomposição do fenol e TCE aquosos decompostos pelo reator tubular fotocatalítico. Sendo que os dados para TCE são para a água não aerada.¹ A escolha desses compostos para análise é baseada na frequência que esses compostos são encontrados em águas poluídas, por exemplo, compostos orgânicos voláteis (VOCs), pesticidas, compostos fenólicos, ftalatos e compostos contendo nitrogênio, são frequentemente detectados em água poluída. VOCs como tricloroetileno, tetracloroetileno e 1,1,1-tricloroetano, que são mais frequentemente encontrados em águas subterrâneas.¹³

Figura 4. Decomposição de fenol e TCE, volume: 5 dm³, fluxo de circulação 1,25 dm³/h, fonte de luz lâmpada UV 30 W (nota: TCE sem aeração). Extraído da referência 1.



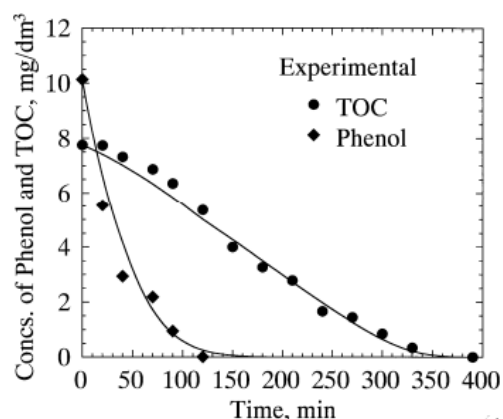
A partir da Figura 4 é possível perceber, que a concentração inicial para cada espécie é de 5,5 mg/dm³ e é possível observar que o fenol é decomposto quase perfeitamente em cerca de 1,5 h, já o TCE em 2 h. Em contrapartida ao desenvolvimento da concentração do bisfenol com relação ao tempo de reação, explicitado na Figura 5 onde uma diminuição drástica ocorre após 2 h, quando a concentração inicial de 4.6 mg/dm³ de bisfenol diminui para 0.12 mg/dm³. Esses resultados são um indício que o reator tubular proposto de TiO₂ é efetivo no tratamento de compostos orgânicos de risco biológicos em água.¹

Figura 5. Decomposição de bisfenol A, volume: 5 dm³, fluxo de circulação: 1,25 dm³/h, aeração: 1 dm³/min, fonte de luz lâmpada UV 30 W (253,7 nm). Retirado da referência 1¹.



As mudanças na concentração de fenol e TOC no processo de decomposição em água são mostrados na Figura 6. A concentração de bisfenol A diminui drasticamente de 4,6 a 0,12 mg/dm³ em 2 h. A decomposição desses compostos parece proceder quase em ordem exponencial em contraste com a do ácido acético. Esses resultados indicam que o reator fotocatalítico proposto de TiO₂ é eficaz para tratar compostos orgânicos de risco biológico em água.¹

Figura 6. Decomposição de fenol, volume: 5 dm³, fluxo de circulação: 1,25 m³/h, aeração: 3dm³/min, fonte de luz lâmpada UV 30 W (253,7 nm). Retirado da referência 1¹.



A concentração de fenol diminui de 10,1 mg/dm³ para 0 em cerca de 150 min. A concentração de TOC, no entanto, ainda retém um valor alto mesmo depois que o fenol é decomposto perfeitamente. Isso é atribuído à existência de produtos intermediários como hidroquinona, catecol e hidroxidroquinona e assim em diante.¹⁵

Foi verificado que, se um filme de TiO₂ carregado com Platina fosse aplicado em outros tipos de reatores como por exemplo que funcionam a base de luz solar, ele poderia ser utilizado para decompor compostos químicos perigosos dissolvidos em água para esse propósito, o autor modificou a

estrutura do reator fotocatalítico adicionando um tambor rotativo que conseguiu uma taxa de decomposição elevada e satisfatória sendo mais um fator a favor da utilização desse método de purificação em água.¹

Conclusão

Portanto, o reator estudado se mostra promissor como um método de purificação da água e decomposição de matéria orgânica poluente em recursos hídricos. Entretanto, mais estudos devem ser desenvolvidos para diminuir o custo de construção do reator e o consumo energético provindo do processo de aeração, para que dessa forma o reator seja de fato um método viável e econômico. Além disso, o processo de mineralização de carbono orgânico é um empecilho à sustentabilidade do processo, e é importante que a indústria busque por métodos que agridam menos o meio ambiente, já que nessa etapa há a produção de CO₂ um dos gases causadores do efeito estufa.

Contribuições por Autor

A resenha sobre o artigo em referência e a inclusão de algumas observações são de Guilherme Santana Mendes.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

Agradecimentos

Agradeço ao grupo PET-Química/IQ/UnB, à Secretaria de Educação Superior do Ministério da Educação (SeSU/MEC) e ao Decanato de Ensino de Graduação (DEG/UnB) pelo apoio ao Programa de Educação Tutorial pela bolsa concedida. Ao Instituto de Química (IQ/UnB) e à Universidade de Brasília pelo suporte e espaço fornecidos.

Notas e Referências

- 1 L. Zhang, T. Kanki, N. Sano and A. Toyoda, Development of TiO₂ photocatalyst reaction for water purification, *Separation and Purification Technology*, 2003, **31**, 105–110.
- 2 S. M. Galdino, R. M. R. De Sousa, S. M. G. Costa and J. P. C. Ferreira, ESTUDO PROSPECTIVO DE TECNOLOGIAS POTENCIAIS PARA A SOLUÇÃO DA CRISE HÍDRICA NO BRASIL, *CP*, 2018, **11**, 198.
- 3 Transição energética, <https://portal.fgv.br/artigos/transicao-energica-brasil-dribla-crise-hidrica-mas-permanece-alerta-relacao-conta-luz>, (accessed 15 May 2023)
- 4 O que é Hidrogênio Verde (H₂V) e qual sua importância?, <https://www.portaldaindustria.com.br/industria-de-az/hidrogenio-verde/#:~:text=para%20o%20Brasil,O%20que%20C3%A9%20hidrog%C3%AAnio%20verde%3F,renov%C3%A1veis%20para%20a%20sua%20produ%C3%A7%C3%A3o.>, (accessed 6 June 2023).
- 5 D. Dodoo-Arhin, F. P. Buabeng, J. M. Mwabora, P. N. Amaniampong, H. Agbe, E. Nyankson, D. O. Obada and N. Y. Asiedu, The effect of titanium dioxide synthesis technique and its photocatalytic degradation of organic dye pollutants, *Heliyon*, 2018, **4**, e00681.
- 6 Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro, <https://igce.rc.unesp.br/#!/departamentos/fisica/materiais-multifuncionais-ceramicos-e-hibridos/linhas-de-pesquisa/processo-sol-gel/>, (accessed 7 June 2023).
- 7 D. A. [UNESP Donatti, Estudo do processo SOL-GEL para a obtenção de xerogéis e aerogéis monolíticos, *Aleph*, 2003, **9**, 107 f. : il.
- 8 Total Organic Carbon and water quality, <http://www.state.ky.us/nrepc/water/ramp/rmtoc.htm#:~:text=The%20larger%20the%20carbon%20or,treated%20sewage%20into%20the%20stream.>, (accessed 15 May 2023).
- 9 Does UV Light Kill Bacteria & Virus in Water?, <https://ultraaqua.com/blog/uv-light-and-water-bacteria/>, (accessed 15 May 2023).
- 10 D. Puri, P. Sihag and M. S. Thakur, A review: Aeration efficiency of hydraulic structures in diffusing DO in water, *MethodsX*, 2023, **10**, 102092.
- 11 J. Drewnowski, A. Remiszewska-Skwarek, S. Duda and G. Łagód, Aeration Process in Bioreactors as the Main Energy Consumer in a Wastewater Treatment Plant. Review of Solutions and Methods of Process Optimization, *Processes*, 2019, **7**, 311.
- 12 E. Gao, R. Meng, Q. Jin, S. Yao, Z. Wu, J. Li and E. Du, Highly effective mineralization of acetic acid wastewater via catalytic ozonation over the promising MnO₂/γ-Al₂O₃ catalyst, *Chemical Physics Impact*, 2023, **6**, 100149.

- 13 Organic Chemicals in Drinking Water including Pesticides and Petrochemicals | Vermont Department of Health, <https://www.healthvermont.gov/environment/drinking-water/organic-chemicals-drinking-water-including-pesticides-and-petrochemicals>, (accessed 15 May 2023).
- 14 Z. Guo, J. Han, Y. Xu, Y. Lu, C. Shi, L. Ge, T. Cao and J. Li, The mineralization characteristics of organic carbon and particle composition analysis in reconstructed soil with different proportions of soft rock and sand, *PeerJ*, 2019, **7**, e7707.
- 15 K. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, M. Tanaka and A. Itaya, Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over TiO₂ Powder, *BCSJ*, 1985, **58**, 2015–2022.