

## **“PROCESSO DE IMOBILIZAÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO SOBRE PEÇAS DE VIDRO UTILIZANDO NOVO MÉTODO ADAPTADO DA TÉCNICA DE MODELAMENTO POR EMULSÃO.”**

A presente invenção diz respeito a um novo método de imobilização do dióxido de titânio através de uma adaptação da técnica de modelamento por emulsão. O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é um excelente fotocatalisador, com potencial de aplicação em uma grande variedade de reações, além de apresentar boa estabilidade química sobre uma larga faixa de pH, ser relativamente barato, insolúvel, fotoestável e não tóxico. Outra característica de grande importância é sua ativação pela luz solar (Moraes, *Tese de Doutorado*, UNICAMP, 1999). Além disso, pode ser utilizado tanto na forma de suspensão coloidal como de um filme, imobilizado sobre um suporte sólido. Muitos semicondutores podem agir como catalisadores em processos de oxidação e redução mediados pela luz devido à sua estrutura eletrônica. Entre os semicondutores, o  $\text{TiO}_2$  é o mais amplamente utilizado, existindo em três formas alotrópicas, anatásio, rutilo e brucita, sendo as duas primeiras as mais comuns. Uma vez que a oxidação fotocatalítica é considerada um processo promissor para a descontaminação de poluentes orgânicos tóxicos, estudos envolvendo o dióxido de titânio são de grande relevância científica e tecnológica. É importante ressaltar que a técnica de oxidação fotocatalítica apresenta a vantagem de permitir eficiente degradação de uma variedade de compostos orgânicos, utilizando pequenas quantidades do catalisador. A possibilidade de reutilizar o catalisador e substituir a radiação artificial por luz solar faz com que o processo se torne mais econômico e, portanto, viável para aplicação industrial.

A fotocatalise heterogênea tem sua origem na década de setenta quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais mais baratos, visando a transformação da energia solar em química. Nessa direção, um dos primeiros trabalhos foi o desenvolvido por Fujishima e Honda *Nature* 238:37-38, 1972, que trata da oxidação da água em suspensão de  $\text{TiO}_2$  irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. Dentre tantos trabalhos voltados para a aplicação do dióxido de titânio como catalisador podemos citar Parra e col. *Wat. Sci. Technol.* 44:219-227, 2001, que utilizaram dióxido de titânio em suspensão

na oxidação fotocatalítica do ácido p-nitrotolueno-o-sulfônico (não biodegradável) sob irradiação solar na Plataforma Solar de Almeria (PSA) e cujos resultados demonstraram a utilidade da catálise heterogênea com TiO<sub>2</sub> como método de pré-tratamento.

5 A imobilização de TiO<sub>2</sub> em superfícies de vidro transparente e sobre anéis Raschig de Pyrex foi estudada por Yeber e col. *Proc. Advanced Wastewater Treatment, Recycling and Reuse* 1998, Milano-Italy. Os autores prepararam filmes finos de TiO<sub>2</sub> sobre placas de vidro (62 x 26 x 1 mm) por impregnação usando solução de isopropóxido de titânio, sob atmosfera de  
10 nitrogênio, os quais foram secos a temperatura ambiente e tratados termicamente a 450 °C por 30 minutos. As placas de vidro pré-cobertas foram usadas para uma nova impregnação a partir de TiO<sub>2</sub> em suspensão (Degussa P-25, 30 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>). Este procedimento foi repetido 4 vezes. A atividade do catalisador impregnado foi avaliada usando um composto  
15 modelo. Após 15 minutos, a degradação foi mais efetiva utilizando o catalisador em suspensão quando comparado ao imobilizado, devido, provavelmente, a maior quantidade do catalisador empregado. Após 60 minutos, o composto modelo foi completamente degradado, tanto na solução com o catalisador imobilizado como livre. Porém, é importante  
20 considerar que o uso de suspensões requer a separação e reciclagem do catalisador ultrafino do líquido tratado, o que pode ser um inconveniente, tornando o processo caro e demorado, além da penetração da luz UV ser limitada pela forte absorção do catalisador e das espécies orgânicas dissolvidas. Além disso, em fotoreatores que operam com partículas de  
25 catalisador em suspensão, a velocidade de reação é predominantemente determinada pela intensidade da luz na superfície, pela eficiência quântica do catalisador e pelas propriedades de adsorção dos componentes reagentes e não-reagentes na solução. Estes problemas podem ser contornados empregando-se fotoreatores onde as partículas do catalisador  
30 são imobilizadas (Ray e Beenackers, *Catal. Today*, 40:73-78, 1998). Naskar e col. *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* 113:257-264, 1998, degradaram fotocataliticamente um corante orgânico com TiO<sub>2</sub> imobilizado em pedaços de polietileno obtendo bons resultados de degradação. No trabalho desenvolvido por Horikoshi e col. *Appl.Catal. B-Environ.* 37:117-129, 2002,  
35 foi utilizado um fotoreator cilíndrico com TiO<sub>2</sub> imobilizado em pedaços de

5 fibras de vidro para fotodegradação do composto p-nonilfenol polietoxilato. Neste caso, a imobilização do  $\text{TiO}_2$  foi feita empregando-se o método sol-gel. A patente JP2002080750-A reporta a preparação de filmes de dióxido de titânio para fins fotocatalíticos a partir da decomposição térmica de compostos de titânio contendo grupos carboxílicos. Outra aplicação do dióxido de titânio imobilizado é no tratamento de efluentes da indústria de produção de adesivos. Para eliminar compostos orgânicos indesejáveis e não-biodegradáveis foi estudada a imobilização de  $\text{TiO}_2$  em uma membrana de microfiltração de poliacrilonitrila. Um módulo contendo a membrana e uma fonte de luz UV foi desenvolvido. O composto 4-clorofenol foi completamente mineralizado (Kleine e col. *Chem. Eng. Sci.* 57:1661-1664, 2002). Outro exemplo é relatado na patente US6409928-B1, que descreve a preparação de um dispositivo para oxidação fotocatalítica de poluentes orgânicos presentes tanto em água quanto ar. Neste, a oxidação fotocatalítica ocorre nos poros de uma membrana de dióxido de titânio, em um reator fotocatalítico que permite o uso tanto de luz solar quanto artificial como fonte de iluminação UV sobre a superfície fotocatalítica do material semicondutor. Já a patente KR2002030972-A reporta a obtenção de um filtro cerâmico contendo um fotocatalisador ( $\text{TiO}_2$ ), que é instalado no interior de um equipamento capaz de remover contaminantes do ar, tanto particulados quanto gasosos, uma vez que o material semicondutor agora presente promove a decomposição de contaminantes gasosos como  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ , orgânicos voláteis, entre outros. O uso de filmes de dióxido de titânio para descontaminação do ar, via degradação de gases de substâncias como formaldeído e fenol, através de um processo fotocatalítico, também é relatado na patente CN1354042-A. Neste, o filme é preparado usando um alvo de titânio metálico e gás oxigênio. Como pode ser observado, a obtenção do dióxido de titânio suportado para fins fotocatalíticos faz-se de grande importância, devido ao potencial de aplicação. No entanto, técnicas de imobilização do dióxido de titânio como o método sol-gel tendem a uma baixa adesão do material sobre o suporte, assim como uma quantidade relativamente pequena de material suportado.

35 Neste sentido, a presente invenção vem apresentar um novo método de imobilização do dióxido de titânio, visando uma melhor e maior fixação do material catalisador. Este é adaptado a partir de uma técnica

denominada modelamento por emulsão, originalmente empregada na preparação de sólidos macroporosos. Tal técnica emprega as gotículas da fase dispersa da emulsão como molde para os poros do sólido final através da infiltração de um líquido precursor do material de interesse entre as gotículas da emulsão. O primeiro trabalho encontrado na literatura a respeito da técnica denominada modelamento por emulsão data de 1997 e descreve sua aplicação na obtenção de materiais com poros cujos diâmetros apresentam monodispersividade, variando de 50 nm até vários microns. Neste, Imhof e Pine *Nature*, 389:948-951, 1997, prepararam SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub> macroporosos utilizando gotículas presentes em uma emulsão como "molde", ao redor das quais o material inorgânico foi depositado através de um processo sol-gel modificado. Na presente invenção, associaremos o precursor do dióxido de titânio a uma emulsão, visando que a emulsão carregue uma grande quantidade do precursor do óxido de interesse para a superfície onde será feita a imobilização. Assim, o método de imobilização do dióxido de titânio descrito nesta envolve a preparação de uma emulsão de isoctano em água e sua posterior floculação, gerando um creme no topo desta emulsão, o qual é misturado a um composto precursor do dióxido de titânio, neste caso o isopropóxido de titânio (IV), disponível comercialmente. O processo de imobilização propriamente dito, proposto na presente invenção, envolve a imersão de peças de vidro na mistura creme floculado da emulsão+alcóxido, à temperatura ambiente, seguido de secagem e tratamento térmico em forno tipo mufla. As peças empregadas foram anéis de vidro Pyrex, com 15-20 mm de altura, 7 mm de diâmetro externo e 5 mm de diâmetro interno.

A emulsão preparada utiliza água como meio de dispersão e isoctano, misturado a 5 % em massa de óleo de silicone, como fase dispersa. Como estabilizante utiliza-se um surfactante não-iônico, o copolímero tribloco simétrico poli(etilenoglicol)<sub>20</sub>-poli(propilenoglicol)<sub>70</sub>-poli(etilenoglicol)<sub>20</sub> com peso molecular relativo igual a 5800 e contendo 30 % em massa do monômero etilenoglicol (PEG20-PPG70-PEG20). A emulsificação é feita com o auxílio de um homogeneizador Marconi modelo MA-102. Assim, cerca de 7 g de óleo de silicone foram misturados a 200 mL de isoctano enquanto o surfactante PEG20-PPG70-PEG20 foi dissolvido em 100 mL de água destilada. As soluções previamente preparadas foram misturadas e

emulsificadas com o auxílio do homogeneizador a 22.000 rpm por 2 horas. Após este procedimento, os 300 mL da emulsão foram diluídos para 1 litro, resultando em uma emulsão de coloração branca, com concentração de PEG20-PPG70-PEG20 próxima de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e fração de volume de óleo igual a 20 %. Em seguida, deixou-se a emulsão repousar até ocorrer uma separação de fases (floculação) caracterizada pela formação de um creme no topo da emulsão, o qual foi separado do restante da emulsão. Quanto ao precursor do dióxido de titânio, o isopropóxido de titânio (IV) –  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  – este foi tratado com um agente quelante, a acetilacetona (acac), segundo a reação abaixo



visando diminuir a velocidade de hidrólise do alcóxido. Após esta etapa, o reagente quelado foi submetido a uma destilação sob vácuo e com aquecimento brando ( $\sim 45 \text{ }^\circ\text{C}$ ) para remover o isopropanol ( $\text{Pr}^i\text{OH}$ ) formado no meio, o qual pode promover a desestabilização do creme obtido a partir da floculação da emulsão. Por fim, para cada 100 mL do creme floculado misturam-se cerca de 5 mL do reagente precursor do dióxido de titânio e, então, as peças de vidro são imersas nesta mistura. Em seguida, as peças já recobertas são secas a aproximadamente  $125 \text{ }^\circ\text{C}$  e posteriormente calcinadas a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  por 6 horas. Ao final do processo obtêm-se peças de vidro recobertas por uma camada de sólido de coloração branca, cujo espectro Raman mostra bandas características do dióxido de titânio com estrutura anatásio, conforme mostra a figura 1. Na figura 2 tem-se uma fotografia representativa do conjunto de anéis de vidro com  $\text{TiO}_2$  imobilizado, preparados conforme descrito. O sistema final apresentou uma deposição de 1,62 g do dióxido de titânio, e após lavagem dos anéis observou-se uma perda considerada insignificante (0,04 g), sugerindo que a adesão do semicondutor sobre a matriz de vidro mostrou-se altamente eficiente. O material final contendo o dióxido de titânio imobilizado por este novo método será aplicado em fotocatalise heterogênea.

## REIVINDICAÇÕES

1. **"PROCESSO DE IMOBILIZAÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO SOBRE PEÇAS DE VIDRO UTILIZANDO NOVO MÉTODO ADAPTADO DA TÉCNICA DE MODELAMENTO POR EMULSÃO"**, caracterizado por:

5 o desenvolvimento de dispositivos passíveis de serem aplicados em fotocatalise heterogênea, na forma de peças de vidro com dióxido de titânio imobilizado.

2. **"PROCESSO DE IMOBILIZAÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO SOBRE PEÇAS DE VIDRO UTILIZANDO NOVO MÉTODO ADAPTADO DA TÉCNICA DE MODELAMENTO POR EMULSÃO"**, caracterizado por:

10 o desenvolvimento de um método de imobilização de dióxido de titânio sobre peças de vidro através da adaptação da técnica de modelamento por emulsão, visando a imobilização de uma considerável quantidade do óxido de interesse, com elevada adesão.

3. **"PROCESSO DE IMOBILIZAÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO SOBRE PEÇAS DE VIDRO UTILIZANDO NOVO MÉTODO ADAPTADO DA TÉCNICA DE MODELAMENTO POR EMULSÃO"**, caracterizado por:

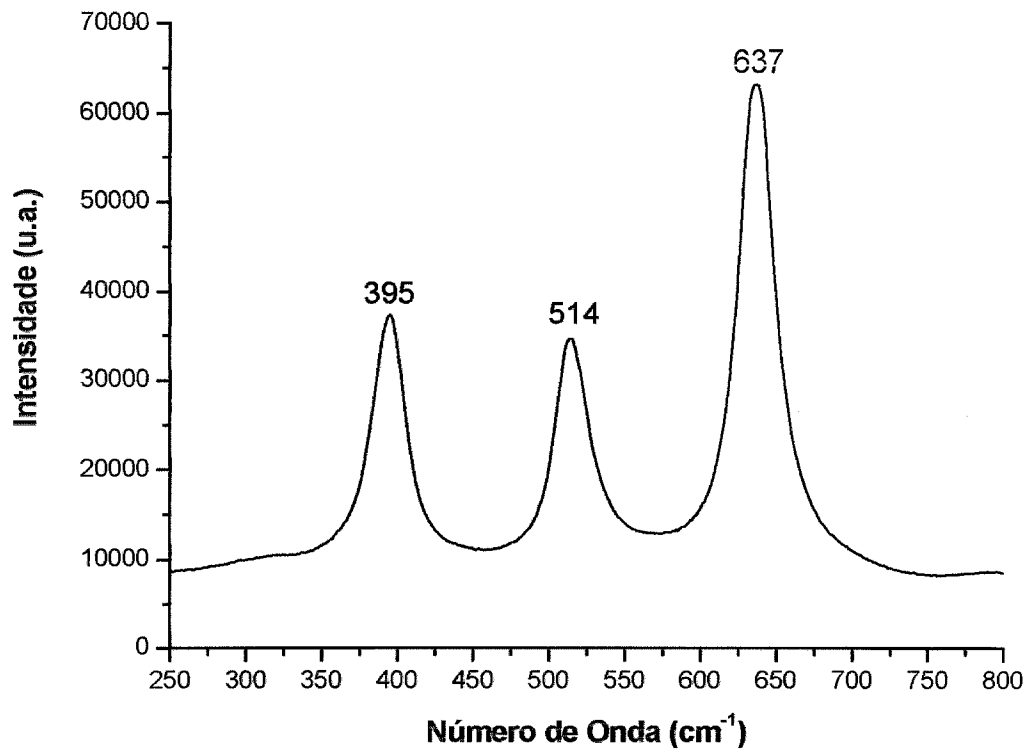
15 o creme formado a partir da floculação de uma emulsão, misturado a um reagente precursor do dióxido de titânio, o isopropóxido de titânio, para a obtenção do sistema de interesse.

4. **"PROCESSO DE IMOBILIZAÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO SOBRE PEÇAS DE VIDRO UTILIZANDO NOVO MÉTODO ADAPTADO DA TÉCNICA DE MODELAMENTO POR EMULSÃO"**, caracterizado por:

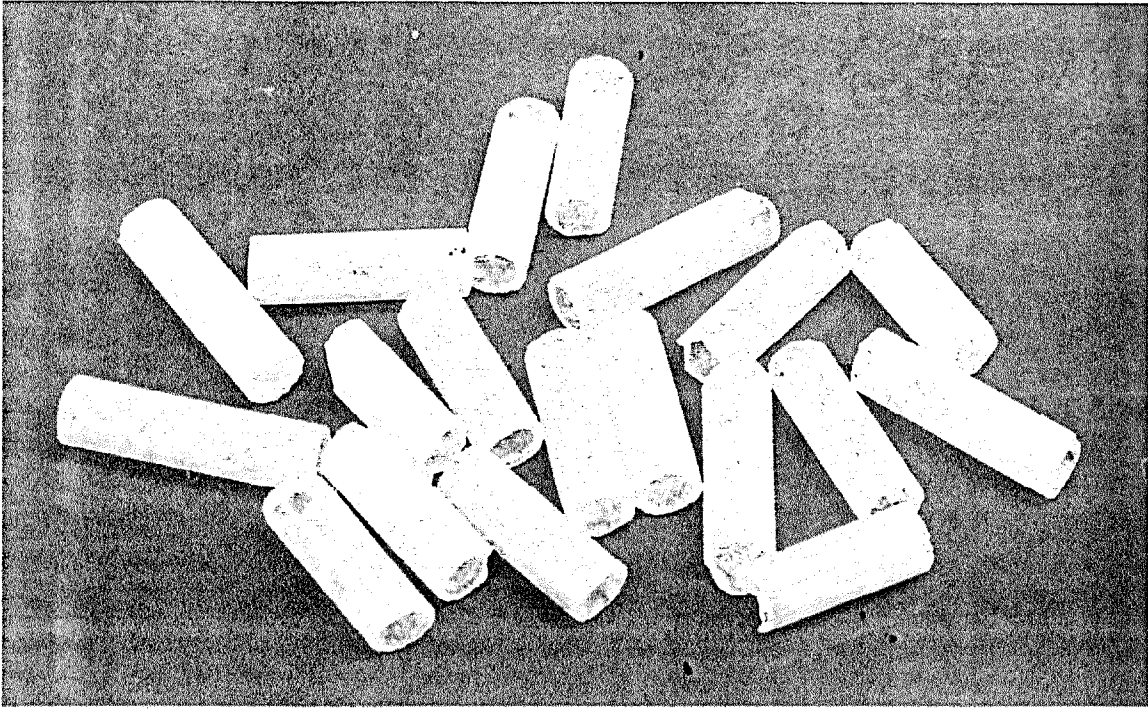
20 mergulhar peças de vidro na mistura descrita na reivindicação 3, seguindo-se de secagem a 125 °C e tratamento térmico a 600 °C.

5. **"PROCESSO DE IMOBILIZAÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO SOBRE PEÇAS DE VIDRO UTILIZANDO NOVO MÉTODO ADAPTADO DA TÉCNICA DE MODELAMENTO POR EMULSÃO"**, caracterizado por:

25 resultar em uma melhor e maior fixação do material catalisador, o  $TiO_2$  na forma anatásio, sobre as peças de vidro, a partir do procedimento descrito nas  
30 reivindicações 3 e 4.



**Figura 1**



**Figura 2**



**RESUMO****“PROCESSO DE IMOBILIZAÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO SOBRE PEÇAS DE VIDRO UTILIZANDO NOVO MÉTODO ADAPTADO DA TÉCNICA DE MODELAMENTO POR EMULSÃO”**

5           A presente invenção se refere a um novo processo de imobilização de dióxido de titânio sobre peças de vidro utilizando novo método adaptado da técnica de modelamento por emulsão, para fins de fotocatalise heterogênea. O presente processo consiste da preparação de emulsões de óleo em água e posterior associação com precursores de óxidos metálicos visando à obtenção  
10 de um sistema que possa ser aplicado sobre superfícies para imobilização do óxido de interesse.

          Nesta invenção, anéis de vidro Pyrex com 15-20 mm de altura, 7 mm de diâmetro externo e 5 mm de diâmetro interno foram imersos na mistura preparada a partir de uma emulsão de isoctano em água e o isopropóxido de  
15 titânio (IV) quelado com acetilacetona. Em seguida, os anéis foram secos a aproximadamente 125 °C e calcinados a 600 °C por 6 horas. Ao final do processo foram obtidas peças de vidro recobertas por dióxido de titânio com estrutura anatásio. O processo de imobilização apresentou deposição e adesão altamente eficientes.

20