

DESENVOLVIMENTO DE FILTRO FOTOCATALÍTICO PARA PURIFICAÇÃO DE ÁGUA UTILIZANDO TiO_2 NANOTUBOS EM LIGAS DE TITÂNIO ANODIZADOS

Palavras-Chave: anodização, nanotubos de TiO_2 , filtro fotocatalítico

Autores(as):

Luis Felipe Cremonezzi Corrêa, FCA – UNICAMP

Prof^(a). Dr^(a). Alessandra Cremasco (orientadora), FCA - UNICAMP

INTRODUÇÃO:

Os processos de oxidação avançada (POAs) são tecnologias eficazes para a remoção dos compostos orgânicos mais persistentes na água, entre os POAs, a fotocatalise é uma tecnologia atraente que pode não apenas remover compostos orgânicos persistentes na água, mas também funcionar como um processo de desinfecção (BAHNMULLER et al., 2015). Um dos fotocatalisadores mais indicados em eletrodos para tratamento de água e ar é o dióxido de titânio (TiO_2). Dentre os métodos para a preparação destes fotoeletrodos se destacam o crescimento de TiO_2 nanoestruturado a partir de substrato de titânio, ou a deposição de nanopartículas de TiO_2 em um substrato adequado (TEDESCO et al., 2023).

A eficiência fotocatalítica do TiO_2 está relacionada à sua capacidade de absorver a luz e utilizar essa energia para reagir com as moléculas orgânicas e inorgânicas presentes na água, produzindo compostos menos nocivos e mais fáceis de serem removidos do sistema de tratamento. O princípio básico da degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos por qualquer fotocatalisador depende da produção de pares elétron-buraco. Neste caso, os elétrons ficam no estado excitado e migram em direção ao cátodo deixando um buraco vazio no ânodo (eletrodo de TNTs) que impede a recombinação do par elétron-buraco. Como resultado mais elétrons e buracos estarão disponíveis para a degradação de poluentes que, por sua vez, aumenta a taxa ou eficiência de degradação (ALIABADI et al., 2011).

O objetivo deste projeto é obter, por anodização, uma camada de óxido de titânio altamente porosa e nanoestruturada na superfície da liga de titânio com composição Ti-35Nb-2Sn para uso como filtro.

METODOLOGIA:

Amostra da liga Ti-35Nb-2Sn foi fundida em forno à arco voltaico refrigerado à água, utilizando metais de alta pureza previamente decapados em solução ácida. O lingote passou por tratamento térmico de homogeneização em forno resistivo com atmosfera de argônio a 1000 °C por 12 horas, seguido de resfriamento em água. Em seguida, foi realizado o processo de deformação plástica por laminação com perfil cilíndrico à quente em múltiplos passes até obter barras de \varnothing 10 mm. As barras foram seccionadas em cortadora de precisão com disco diamantado para obter discos com 1,5 mm de diâmetro, que serviram como substratos. Os

discos foram submetidos a tratamento térmico de solubilização a 1000 °C por 1 hora, com resfriamento em água.

Caracterização Microestrutural

As amostras foram preparadas metalograficamente através do lixamento em lixas de carbeto de silício de granulometria #400 a #1200 lubrificado com água, seguido de polimento em feltros com abrasivo de diamante (6 µm) e lubrificação com álcool, e polimento final com solução de sílica coloidal contendo peróxido de hidrogênio (H₂O₂), ácido nítrico (HNO₃) e ácido fluorídrico (HF) (0,04 µm) lubrificado com água. Entre as etapas de lixamento e polimento, as amostras foram limpas com detergente em banho de ultrassom durante 5 min. Para revelar a microestrutura, foi utilizado o ataque químico Kroll composto de 81 mL de H₂O, 8 mL de HNO₃ e 3 mL de HF. A caracterização microestrutural envolveu análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX).

Formação dos Nanotubos de TiO₂

O processo de anodização foi realizado a 20 V em solução eletrolítica 0,3% NH₄F contendo 10% de H₂O em etilenoglicol, sob agitação por 2 horas. Após anodização, as amostras foram limpas em ultrassom e posteriormente armazenadas para posterior caracterização. Para a realização do processo de anodização utilizou-se uma fonte de alimentação (B&K 9129B) e uma célula de dois eletrodos confeccionada em náilon, sendo posicionado no anodo a amostra de titânio e no cátodo um eletrodo inerte de platina (Pt). Um agitador magnético foi utilizado para homogeneizar a solução durante todo o processo. A Figura 1 apresenta o arranjo experimental empregado.

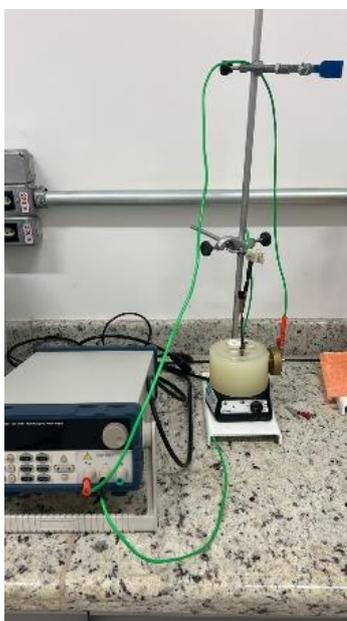


Figura 1. Aparato utilizado no processo de anodização.

Caracterização Morfológica, Estrutural e Fotocatalítica

A estrutura cristalina do TiO₂ foi analisada por difração de raios-X no modo de ângulo rasante. As características morfológicas, como a forma e regularidade da camada, e aspectos dimensionais, como comprimento, altura, diâmetro interno e externo dos poros, e espessura da parede dos nanotubos, foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A performance filtrante dos materiais revestidos com nanotubos de TiO₂ foi avaliada através de análise de absorção óptica de soluções contendo diferentes contaminantes, usando um espectrômetro UV-Vis.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A caracterização microestrutural do substrato foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX) os quais evidenciaram uma microestrutura formada por matriz de fase β combinada a agulhas da fase martensítica de estrutura ortorrômbica (Figura 2).

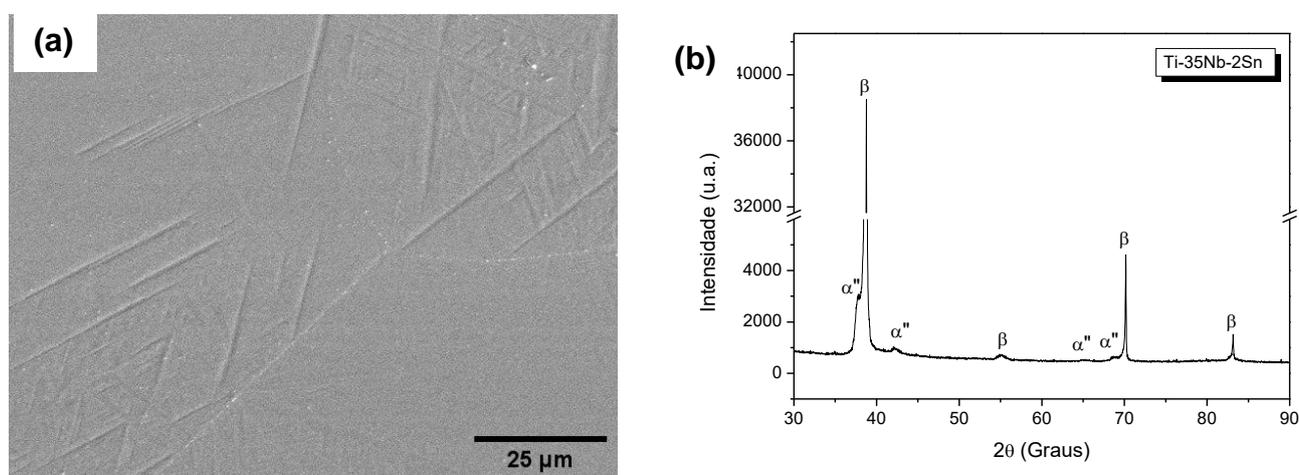


Figura 2 . Imagem de microscopia eletrônica de varredura (a) e padrão de difração de raios-X (b) da liga Ti-35Nb-2Sn na condição solubilizada e resfriada em água.

O processo de anodização à 20 V em solução 0,3% NH₄F contendo 10% H₂O em etilenoglicol resultou em camada óxida nanoestruturada por toda a superfície e disposta em clusters com tubos de diâmetro em torno de 40 μm como pode ser verificado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura da Figura 3. Análise da secção transversal da camada óxida permitiu medir o comprimento dos tubos, os quais atingiram cerca de 2 μm . O padrão de difração de raios-X mostrado na Figura 3(c) indica que os nanotubos como produzidos apresentam estrutura amorfa, dado pela ausência dos picos característicos da estrutura cristalina do TiO₂, anatase em $2\theta=25^\circ$ e rutilo em $2\theta=27^\circ$. Os picos observados correspondem aos planos cristalinos difratados da fase β -Ti.

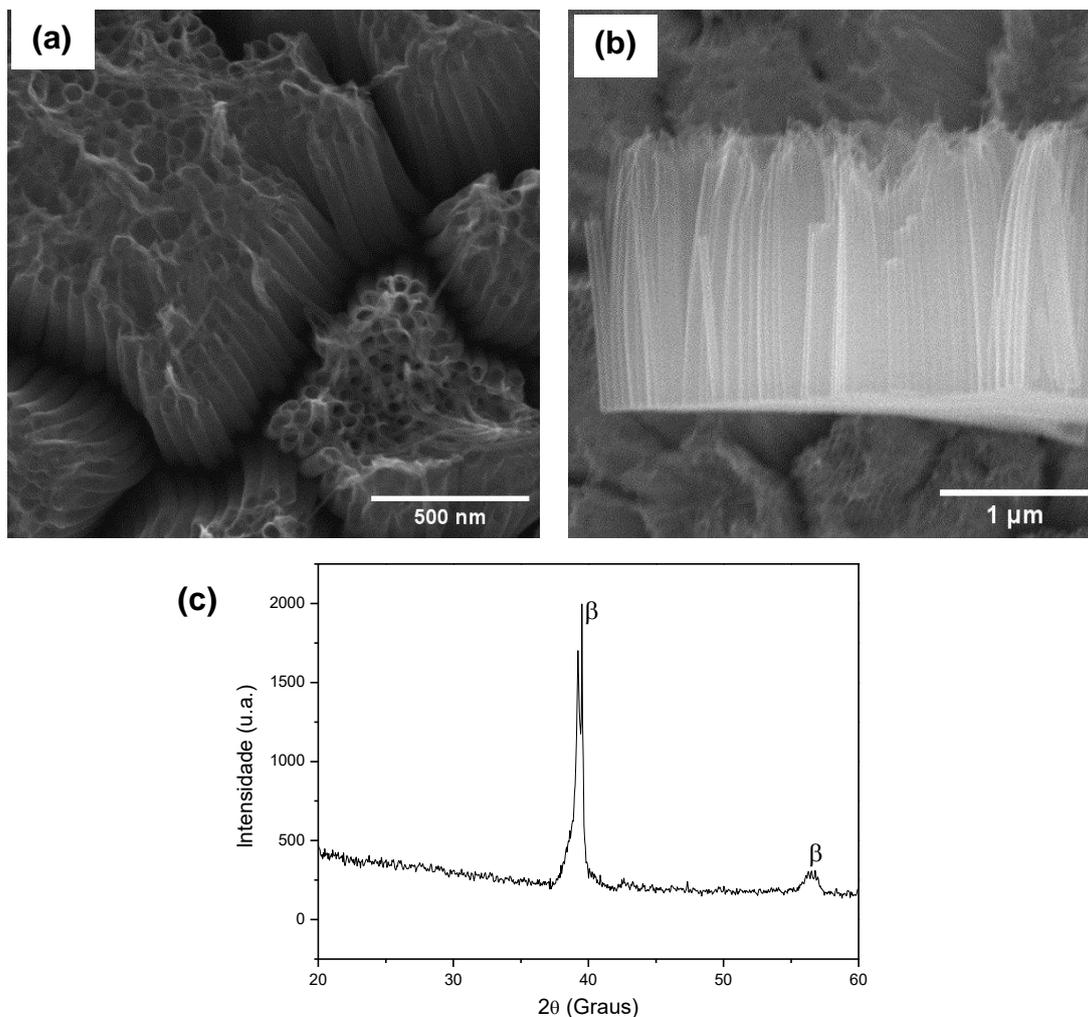


Figura 3. Imagem de microscopia eletrônica de varredura da superfície da liga Ti-35Nb-2Sn anodizada a 20V por 2h (a) visão topográfica (b) visão transversal e (c) padrão de difração de raios-X no modo de ângulo rasante.

A eficiência na aplicação como filtro do TiO₂ nanoestruturado foi avaliada para 3 tipos de poluentes emergentes (anti-inflamatório, antibiótico e anti-hipertensivo) e evidenciou uma taxa de remoção inferior a 30%, o que sugere que a estrutura amorfa não é a mais indicada para uso em filtros baseados apenas na adsorção do poluente, devendo este ser combinado com a irradiação de luz UV e apresentar estrutura cristalina anatase e/ou rutilo.

CONCLUSÕES:

Os resultados obtidos através de MEV e DRX demonstraram que a microestrutura do material é formada por uma matriz de fase β combinada a agulhas da fase martensítica de estrutura ortorrômbica. Além disso, as análises morfológicas e estruturais das amostras anodizadas confirmaram a formação de nanotubos de TiO₂ bem definidos e distribuídos uniformemente na superfície da liga Ti-35Nb-2Sn. Estes nanotubos apresentaram uma estrutura altamente porosa, ideal para maximizar a área de superfície disponível para reações fotocatalíticas.

A performance filtrante dos materiais foi avaliada, mostrando que os nanotubos de TiO₂ apresentam alguma eficiência na remoção de poluentes, mas ainda incipiente quando estes apresentam estrutura amorfa.

BIBLIOGRAFIA

J. TEDESCO, H. PIVRIKAS. **3D-Printed TiO₂ Electrode as a Viable Alternative for Photoelectrocatalytic Purification of Water**. Chemistry European, v. 8, p. 1-6549, 2023.

B. G. ALIABADI, N. GILANI, J. V. PASIKHANI, A. E. PIRBAZARI. **Boosting the photoconversion efficiency of TiO₂ nanotubes using UV radiation-assisted anodization as a prospective method: An efficient photocatalyst for eliminating resistant organic pollutants**. Ceramics International, v. 46, p.19942-19951, 2020.

S. BAHNMÜLLER; C. H. LOI; K. L. LINGE; U. V. GUNTEN; S. CANONICA. **Degradation rates of benzotriazoles and benzothiazoles under UV-C irradiation and the advanced oxidation process UV/H₂O₂**. Water Research, v. 74, p.143-154, 2015.

M. S. YAHYA, N. BEQQUAL, I. HAJI, E. KARBANE, H. CHAKCHAK, I. WARAD, A. M. ZARROUK; G. KAICHOUH. **Optimization of the Electro-Fenton Process for the Elimination of Oxytetracycline Antibiotic from Water: Degradation/Mineralization Kinetics**. Analytical and Bioanalytical Electrochemistry, v. 15, p. 251-263, 2023.

K. INDIRA, A. PUGAZHENDHI, M. RAJASEKAR, N. RAJENDRAN, A. CHINNATHAMBI, S. A. ALHARBI, N. C. THANH, K. BRINDHADEVI. **Synthesis of titanium/niobium oxide nanocomposite on top open bamboo like titanium dioxide nanotube for the catalytic degradation of organic pollutants**. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 9, p. 959-967, 2021.