

## Confecção de estruturas por manufatura aditiva suportadas com TiO<sub>2</sub> via *dipcoating* para fotodegradação de resíduos petroquímicos

Giulia T. Silveira<sup>1\*</sup>, César F. B. Piscoya<sup>1</sup>, Lucas G. P. Santos<sup>1</sup>, Jhonatan D. M. Oliveira<sup>1</sup>, Alan G. Câmara<sup>1</sup>, José G.A. Pacheco<sup>1</sup>, Celmy M. B. Menezes<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas, Instituto LITPEG, Universidade Federal de Pernambuco, Av. Da Arquitetura S/N, Recife, Pernambuco, Brasil, giulia.silveira@ufpe.br

### Resumo/Abstract

**RESUMO** - O presente trabalho apresenta o desenho e a confecção de estruturas por manufatura aditiva, utilizando filamento de PETG, suportadas com TiO<sub>2</sub> via técnica de *dipcoating* e aplicadas na fotodegradação do efluente petroquímico ácido p-toluico. As estruturas foram modeladas em software computacional, impressas em 3D e submetidas a pré-tratamento alcalino, com o objetivo de favorecer a aderência do catalisador. A deposição do TiO<sub>2</sub> resultou na formação de filmes finos sobre a superfície das estruturas. Os testes foram conduzidos em reator anular encamisado de fluxo contínuo, sob radiação UV. Os resultados indicaram eficiência de fotodegradação ~90% para o ácido p-toluico, sendo ~45% atribuída à ação fotocatalítica efetiva do TiO<sub>2</sub> suportado, ao longo de 4 horas de irradiação. A reação seguiu uma cinética de pseudo-primeira ordem, com constante de velocidade  $k$  de 0,00912 min<sup>-1</sup> e R<sup>2</sup> de 0,9968. O sistema demonstrou alto potencial para aplicação prática no tratamento de efluentes recalcitrantes da indústria petroquímica, eliminando a etapa de separação do catalisador, e mostrando-se promissor para desenvolvimento em larga escala.

**Palavras-chave:** Fotocatálise, impressão 3D, suporte, TiO<sub>2</sub>, efluente petroquímico.

**ABSTRACT** - This study presents the design and fabrication of structures produced by additive manufacturing using PETG filament, supported with TiO<sub>2</sub> via dipcoating technique and applied in the photodegradation of the petrochemical effluent p-toluic acid. The structures were modeled using computer-aided design software, 3D printed, and subjected to alkaline pretreatment to enhance catalyst adhesion. TiO<sub>2</sub> deposition resulted in the formation of thin films on the surface of the structures. Tests were conducted in a jacketed annular continuous-flow reactor under UV irradiation. The results showed a photodegradation efficiency of ~90% for p-toluic acid, with ~45% attributed to the effective photocatalytic action of the supported TiO<sub>2</sub> over 4 hours of irradiation. The reaction followed pseudo-first-order kinetics, with a rate constant  $k$  of 0.00912 min<sup>-1</sup> and R<sup>2</sup> of 0.9968. The system demonstrated high potential for practical application in the treatment of recalcitrant effluents from the petrochemical industry, eliminating the catalyst separation step, and showing promise for large-scale development.

**Keywords:** Photocatalysis, 3D printing, support, TiO<sub>2</sub>, petrochemical effluent.

### Introdução

O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) destaca-se como um dos fotocatalisadores mais eficientes dentro dos processos oxidativos avançados (POA) heterogêneos. No entanto, sua aplicação em suspensão enfrenta limitações como recuperação e reuso (1). Nesse contexto, o uso de estruturas suportadas surge como alternativa viável, facilitando a separação pós-processo e favorecendo aplicações contínuas. Essa abordagem é particularmente atrativa para o tratamento de efluentes petroquímicos aplicados na indústria.

A manufatura aditiva por impressão 3D, permite modelar e confeccionar suportes fotocatalíticos com geometria hidrodinamicamente eficiente, de forma prática e acessível, utilizando filamentos poliméricos como o polietileno tereftalato glicol (PETG), conhecido por sua boa processabilidade e resistência mecânica (2). Entre as técnicas mais eficazes para a fixação do semicondutor na estrutura, destaca o *dipcoating*, que, por meio do controle da

velocidade e do tempo de submersão, viabiliza a formação de filmes finos uniformemente suportados.

Logo, este trabalho tem como objetivo o desenho e confecção de estruturas 3D de PETG suportadas com TiO<sub>2</sub> via *dipcoating*, aplicadas em um reator anular de fluxo contínuo sob radiação UV, visando avaliar a fotodegradação do efluente petroquímico ácido p-toluico.

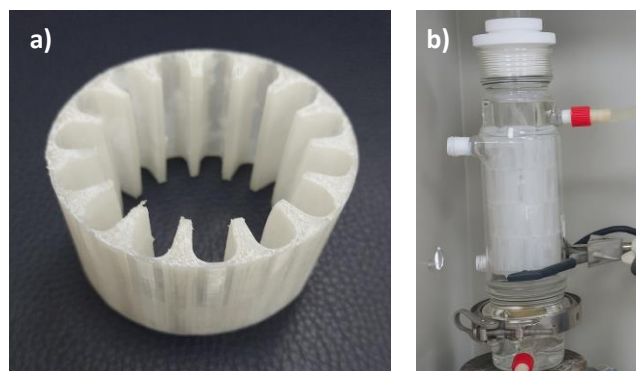
### Experimental

Quatro estruturas anulares foram modeladas no software FUSION 360, com raio externo de 5,94 ± 0,05 cm, raio interno de 3,50 ± 0,05 cm e altura de 3 cm, cada anel possui 15 paletas distribuídas radialmente em padrão circular com paredes suavizadas e transições arredondadas. A impressão 3D foi realizada em uma impressora CREALITY ENDER 3, equipada com *nozzle* de 0,5 mm de diâmetro, filamento PETG translúcido (Voolt3D), extrusão em 207 °C, deposição sobre mesa a 70 °C e secado em estufa (60 °C/4h,

vácuo de 24h). Para otimizar a fixação do semiconductor, se aplicou pré-tratamento alcalino nas estruturas (NaOH 3 mol.L<sup>-1</sup>, 70 °C/h), seguido de lavagem, secagem e pesado. A suspensão para suporte foi preparada com 18 g de TiO<sub>2</sub> P25 (Degussa) em 140 mL de solução etanol e água destilada (AD) (10% v/v), sob agitação vigorosa. Em seguida, adicionaram-se 40 mL de AD, e se ajustou o pH ~3 (HNO<sub>3</sub>), mantendo a agitação por 24 h. O *dipcoating* foi aplicado com velocidade de imersão de 3 cm.min<sup>-1</sup> e tempo de permanência de 60seg das estruturas na suspensão de TiO<sub>2</sub>. Após secagem, as estruturas suportadas foram novamente pesadas. A atividade fotocatalítica das estruturas suportadas foi avaliada mediante a degradação do ácido p-toluico em reator anular de fluxo contínuo (2,1L), encamisado, com vazão de 4,12 x 10<sup>-5</sup> m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>, sob radiação UV fornecida por bulbo de lâmpada de Hg (80W), posicionada no centro do reator a 2,47 ± 0,05 cm do fluido. A solução modelo foi preparada por dissolução do ácido p-toluico sólido (Sigma-Aldrich 98%) em água destilada a ~60°C sob agitação contínua até 20ppm. As soluções foram mantidas no escuro por 30 min para equilíbrio de adsorção antes da radiação, em seguida os sistemas foram radiados por 210 min, com coletas em 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 210 min. As absorbâncias foram medidas em espectrofotômetro UV-Vis (Cary Series) a 236 nm. Um teste de fotólise foi conduzido nas mesmas condições.

## Resultados e Discussão

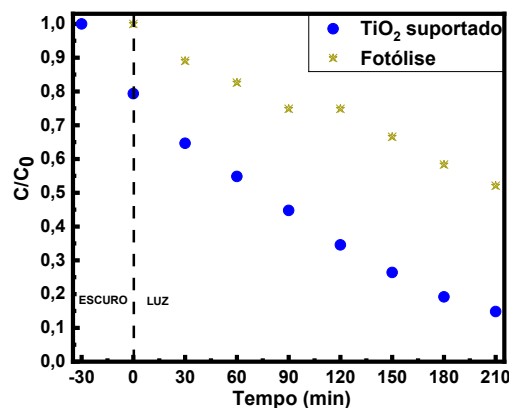
Na Figura 1a, está inserida a estrutura anular final impressa em 3D com material PETG e suportada com TiO<sub>2</sub>. O suavizado eliminou os cantos vivos na estrutura, e o *design* otimizado atingiu uma área superficial exposta à radiação de ~525,26 cm<sup>2</sup>. A Figura 1b mostra as estruturas suportadas acopladas no reator anular de fluxo contínuo usado na fotodegradação do ácido p-toluico.



**Figura 1.** a) Estrutura PETG suportada com TiO<sub>2</sub> e b) Estruturas acopladas no reator anular de fluxo contínuo.

Os resultados dos testes com ácido p-toluico usando as estruturas suportadas irradiadas sob luz UV, na Figura 2, evidenciam uma eficiência de fotodegradação de ~90%. A fotólise aportou ~45% da degradação do ácido p-toluico

devido à alta potência da lâmpada UV. Assim, a degradação efetiva atribuída à atividade fotocatalítica do sistema TiO<sub>2</sub> suportado foi de ~45%, mostrando resultados positivos na degradação do composto petroquímico recalcitrante. A degradação do ácido p-toluico ajustou-se bem ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem, obtendo uma constante cinética de velocidade de degradação *k* de 0,00912 min<sup>-1</sup> e R<sup>2</sup> de 0,9968.



**Figura 2.** Testes de fotólise e fotodegradação do ácido p-toluico, usando estruturas suportadas com TiO<sub>2</sub>.

## Conclusões

A estrutura PETG suportada com TiO<sub>2</sub> mostrou-se efetiva na fotodegradação do ácido p-toluico, sob radiação UV. Os resultados são promissores para a aplicação no tratamento de efluentes da indústria petroquímica, pois a imobilização do fotocatalisador dispensa a etapa de recuperação, viabilizando o uso da estrutura em larga escala. Assim, este estudo evidenciou o desenho e a fabricação de suportes fotocatalíticos de fácil reprodutibilidade para aplicações práticas.

## Agradecimentos

Ao Lateclim/LabRefino, ao i-LITPEG, a UFPE pelo suporte em infraestrutura para desenvolvimento da pesquisa e a CNPq pela bolsa PIBIC.

## Referências

1. L.N. Ribeiro; A.C.S. Fonseca; E.F.M. da Silva; E.D.C. Oliveira; A.T.S. Ribeiro; L.C.A. Maranhão; J.G.A. Pacheco; G. Machado; L.C. Almeida, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2020**, 147, 107792.
2. P. Latko-Duralek; K. Dydek; A. Boczkowska, *J. Polym. Environ.* **2019**, 27, 2600–2606.