

## Sistema Fotocatalítico com TiO<sub>2</sub> Imobilizado em Malhas de Nylon para Descontaminação de Efluentes Sintéticos: Eficiência, Reutilização e Segurança Ambiental

Daiane Marques de Oliveira, Ana Caroline Raimundini Aranha<sup>1\*</sup>, Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante<sup>1</sup>, Marcos de Souza<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, CEP: 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil.

Email autor correspondente: [acraranha@uem.br](mailto:acraranha@uem.br)

### Resumo/Abstract

**RESUMO** – A presença de corantes sintéticos nos efluentes industriais representa um desafio ambiental significativo. Este estudo investigou um sistema fotocatalítico com TiO<sub>2</sub> (P25) imobilizado em malhas de nylon via wash-coating, visando a degradação dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila. A caracterização dos materiais confirmou a aderência e estabilidade do revestimento. Os testes fotocatalíticos demonstraram remoções superiores a 90%, e o sistema manteve sua eficiência após cinco ciclos de uso. Ensaio de toxicidade revelaram redução da fitotoxicidade e citotoxicidade dos efluentes tratados. A análise de TOC confirmou a mineralização dos poluentes. Os resultados mostram que o sistema proposto é eficaz, reutilizável e seguro, com forte potencial para aplicação no tratamento de efluentes industriais.

**Palavras-chave:** Fotocatálise heterogênea, Imobilização, Corantes sintéticos.

**ABSTRACT** - The presence of synthetic dyes in industrial effluents represents a major environmental challenge. This study investigated a photocatalytic system based on TiO<sub>2</sub> (P25) immobilized on nylon meshes via wash-coating for the degradation of methylene blue and methyl orange dyes. Material characterization confirmed the adhesion and stability of the coating. Photocatalytic tests demonstrated removal rates above 90%, and the system maintained its efficiency over five reuse cycles. Toxicity assays revealed a significant reduction in phytotoxicity and cytotoxicity after treatment. Total organic carbon (TOC) analysis confirmed the mineralization of pollutants. The results indicate that the proposed system is effective, reusable, and environmentally safe, with strong potential for industrial wastewater treatment applications.

**Keywords:** Heterogeneous photocatalysis, Immobilization, Synthetic dyes.

### Introdução

A intensificação das atividades industriais nas últimas décadas tem resultado na liberação de grandes volumes de efluentes contendo corantes sintéticos, principalmente provenientes das indústrias têxtil, de papel e de couro. Esses corantes, como o alaranjado de metila (MO) e o azul de metileno

(MB), são altamente estáveis quimicamente, apresentando resistência à biodegradação e potencial tóxico significativo para organismos aquáticos e humanos (1–3). Mesmo em baixas concentrações, tais compostos comprometem a qualidade da água, interferem na fotossíntese ao reduzir a penetração de luz e afetam processos ecológicos em ambientes aquáticos (4).

Os métodos convencionais de tratamento de efluentes, como coagulação-floculação, adsorção e processos biológicos, são limitados na remoção completa de corantes orgânicos complexos. Em muitos casos, ocorre apenas a transferência da carga poluente para outra fase (como lodo ou carvão ativado), gerando resíduos que exigem tratamento adicional (5,6). Assim, torna-se necessário o desenvolvimento de tecnologias mais eficazes, que promovam não apenas a descoloração, mas também a mineralização dos compostos tóxicos presentes nos efluentes.

Nesse contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) surgem como uma alternativa promissora. Dentre eles, a fotocatalise heterogênea tem se destacado por sua eficiência na geração de espécies reativas de oxigênio (ROS), como radicais hidroxila (•OH), capazes de degradar

moléculas orgânicas recalcitrantes até produtos inócuos, como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (7,8). O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), especialmente na forma comercial P25 (mistura das fases anatase/rutilo), é o semiconductor mais utilizado devido à sua elevada atividade fotocatalítica, estabilidade química, abundância e baixa toxicidade (9–11).

Contudo, a aplicação do TiO<sub>2</sub> na forma de suspensão apresenta desafios práticos, como a difícil recuperação do catalisador após o tratamento, o que inviabiliza sua reutilização e aumenta os custos operacionais (12). Além disso, há o risco de liberação de nanopartículas no ambiente, o que levanta preocupações quanto à segurança ambiental do processo (13,14). Como alternativa, a imobilização do TiO<sub>2</sub> em suportes sólidos tem sido explorada para superar essas limitações. Essa abordagem facilita a separação do catalisador, permite seu reuso e reduz o risco de contaminação secundária (15).

Diversos materiais têm sido estudados como suporte para o TiO<sub>2</sub>, incluindo vidro, sílica, metais e polímeros. As malhas de nylon utilizadas em serigrafia apresentam características desejáveis como leveza, flexibilidade, estabilidade química e baixo custo, além de possuírem ampla área superficial para fixação do catalisador (16,17). Para promover a aderência do TiO<sub>2</sub> à malha, técnicas como o wash-coating, associadas a tratamentos térmicos prolongados, têm mostrado resultados positivos na obtenção de camadas finas e homogêneas, com boa resistência mecânica e estabilidade em ciclos de uso (18).

Além da eficiência de degradação, é fundamental avaliar os possíveis efeitos tóxicos dos subprodutos formados durante o processo fotocatalítico. Estudos têm demonstrado que a descoloração nem sempre implica em detoxificação do efluente (19). Assim, é essencial complementar as análises com testes ecotoxicológicos, como ensaios com *Lactuca sativa* (fitotoxicidade) e *Artemia salina* (citotoxicidade), para garantir que o tratamento não gere compostos ainda mais tóxicos que os originais (20,21).

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento e avaliação de um sistema fotocatalítico baseado em TiO<sub>2</sub> P25 imobilizado em malhas de nylon por wash-coating, visando a degradação de corantes sintéticos em solução aquosa. O desempenho do sistema foi avaliado quanto à eficiência de descoloração, capacidade de reuso, estabilidade do revestimento e redução da toxicidade dos efluentes tratados. As análises incluíram caracterizações físico-químicas dos materiais, testes fotocatalíticos com diferentes corantes, ensaios toxicológicos e quantificação do carbono orgânico total (TOC), contribuindo para uma abordagem integrada de tratamento de efluentes com segurança ambiental.

## Materiais e Métodos

### Reagentes e Materiais

Foram utilizados os corantes: azul de metileno (MB) e alaranjado de metila (MO), ambos da marca Sigma-Aldrich, com grau analítico. O dióxido de titânio comercial TiO<sub>2</sub> P25 (Degussa–Evonik) foi empregado como catalisador, composto por aproximadamente 80% da fase anatase e 20% rutilo, com tamanho de partícula médio de 21 nm. Para a imobilização do catalisador, foram utilizadas malhas de nylon poliamida 6.6, com dimensão de 20 cm × 10 cm.

### Preparação da Suspensão de TiO<sub>2</sub>

A suspensão catalítica foi preparada com 0,1 g de TiO<sub>2</sub> P25 dispersos em 5 mL de uma solução aquosa contendo 0,1% de carboximetilcelulose (CMC), utilizada como agente ligante. A mistura foi submetida a agitação magnética por 20 min, seguida de sonicação por 10 min para garantir uma distribuição homogênea das partículas.

### Imobilização do Catalisador (Wash-Coating)

A suspensão de TiO<sub>2</sub> foi aplicada manualmente sobre a malha de nylon utilizando uma espátula plástica. O material foi mantido em secagem a 80 °C por 36 h em estufa com circulação de ar forçado. Após a secagem, a massa imobilizada foi medida por pesagem diferencial. A aderência do catalisador foi avaliada submetendo a malha a banho ultrassônico em água destilada por 10 min.

### Caracterização do Material

**Espectroscopia no Infravermelho (FTIR-ATR):** Utilizada para identificar as ligações químicas na superfície do revestimento.

**Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):** Utilizada para avaliar a morfologia da superfície e a distribuição do catalisador.

**Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS):** Aplicada para determinar a composição elementar do revestimento.

**Fluorescência de Raios X (XRF):** Utilizada para quantificar a composição química da camada imobilizada.

**Espectroscopia UV-Vis Difusa:** Empregada para estimar a energia de band gap do material, via método de Tauc.

### Ensaio Fotocatalítico

Os testes de degradação dos corantes foram conduzidos em sistema batelada sob radiação UVC (lâmpada de 15 W,  $\lambda = 254$  nm), posicionada a 15 cm do reator. Tanto o corante alaranjado de metila quanto o azul de metileno ( $3 \text{ mg L}^{-1}$ , 50 mL) foram selecionados como poluentes-alvo, e colocaram-se separadamente em béqueres contendo a malha catalisada.

Antes da irradiação, a mistura foi mantida sob agitação em condição de escuro por 30 min para atingir o equilíbrio de adsorção. Em seguida, a reação seguiu por mais seis horas, onde nas três horas iniciais foram retiradas alíquotas de 3 mL a intervalos regulares de 30 min, e posteriormente apenas na sexta hora de reação, sendo analisadas por espectrofotometria UV-Vis ( $\lambda = 664$  nm para MB e  $\lambda = 464$  nm para MO).

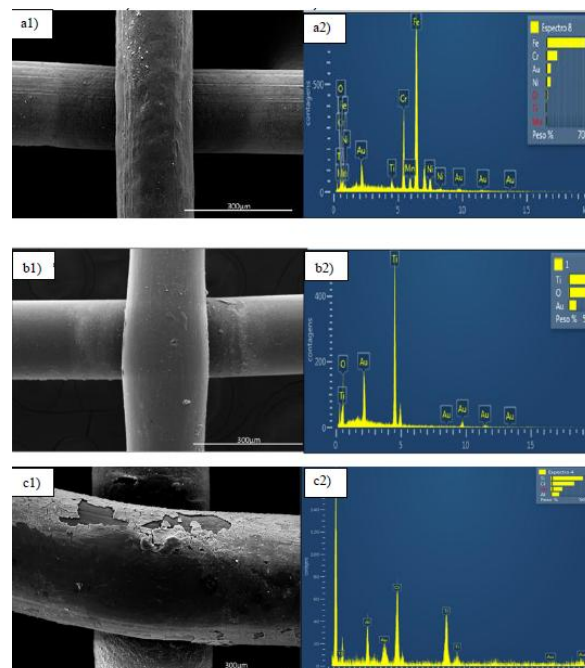
#### Reutilização do Catalisador

A estabilidade do material imobilizado foi avaliada por cinco ciclos consecutivos de degradação dos corantes, com lavagem com água destilada entre os ensaios. A atividade fotocatalítica foi monitorada ao final de cada ciclo.

## Resultados e Discussões

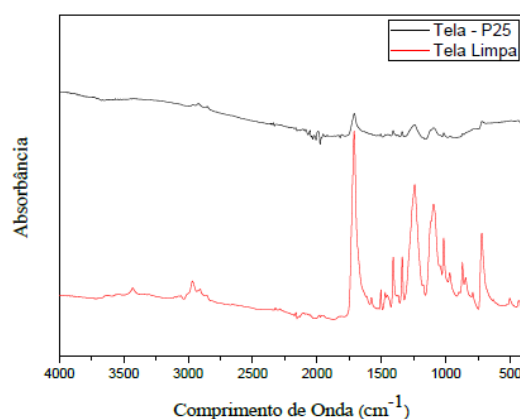
#### Imobilização do $\text{TiO}_2$

A técnica de wash-coating aplicada em malhas de nylon demonstrou alta eficiência na imobilização do  $\text{TiO}_2$  P25, com acúmulo médio de  $0,24 \text{ mg cm}^{-2}$ . Após tratamento térmico a  $80^\circ\text{C}$  por 36 h, o revestimento se mostrou homogêneo e aderente, revelando uma superfície contínua, sem fissuras ou destacamentos. A técnica de EDS (Figura 1) confirmou a presença predominante de titânio, enquanto a fluorescência de raios X (XRF) indicou 91,7% de pureza na composição do revestimento, com pequenas quantidades de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{ZnO}$ , compatíveis com o padrão industrial (17,18).



**Figura 1** – Imagem da tela a) Aço, b) Serigrafia e c) Mosquito, todos revestidos com P25 com 12 h de tratamento térmico. 1) MEV com aumento de 500X e 2) EDS.

A análise FTIR-ATR não detectou bandas significativas do  $\text{TiO}_2$  devido à baixa espessura do filme, mas observou-se atenuação de bandas do polímero da malha, o que corrobora a cobertura superficial (19) (Figura 2). A estabilidade mecânica foi confirmada após banho ultrassônico em água destilada, com perda inferior a 2%, indicando forte adesão do material catalítico à malha (18).



**Figura 2** – Espectro de Infravermelho da tela limpa e da tela imobilizada com P25.

## Ensaio Fotocatalítico

A eficiência da degradação foi testada com os corantes azul de metileno (MB) e alaranjado de metila (MO), ambos a  $3 \text{ mg L}^{-1}$ , sob radiação UVC (254 nm). O sistema fotocatalítico alcançou 92,9% de descoloração de MB em 2 h e 99% de remoção de MO após 6 h. Comparativamente, a fotólise (luz sem catalisador) removeu apenas 63,4% (MB) e 57,6% (MO), confirmando a superioridade da fotocatalise (8,11).

A taxa de degradação foi mais rápida nas primeiras 60 min, indicando elevada atividade inicial do catalisador. O pH ácido (4) favoreceu a eficiência do processo devido à carga superficial positiva do  $\text{TiO}_2$  abaixo de seu ponto de carga zero ( $\sim 6,8$ ), favorecendo a interação com os corantes aniônicos como o MO (9).

## Cinética de Degradação

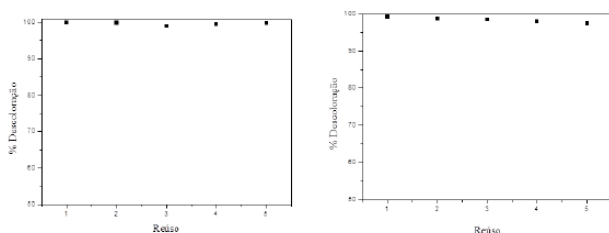
A cinética de degradação dos corantes foi analisada com base no modelo de pseudo-primeira ordem (modelo de Langmuir-Hinshelwood), utilizando a Equação 1:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = kt \quad (1)$$

em que  $C_0$  é a concentração inicial,  $C_t$  é a concentração no tempo  $t$ , e  $k$  é a constante de velocidade. Para o azul de metileno, obteve-se  $k=0,026 \text{ min}^{-1}$  e para o alaranjado de metila,  $k=0,038 \text{ min}^{-1}$ , indicando maior reatividade do sistema com corantes aniônicos. Os elevados valores de  $R^2$  ( $> 0,95$ ) reforçam a adequação do modelo.

## Reutilização do Catalisador

A estabilidade do sistema foi testada por cinco ciclos consecutivos de uso. Os valores de remoção de MO e MB permaneceram acima de 90% mesmo após o quinto ciclo. As análises de MEV/EDS pós-reutilização confirmaram a permanência do revestimento e ausência de lixiviação significativa de Ti, reforçando a viabilidade da reusabilidade do material (18) (Figura 3).



**Figura 3** – Reutilização das telas imobilizadas a) MB 3 ppm/pH 4 e b) MO 3 ppm/ pH 4.

## Avaliação de Toxicidade

Os testes com *Lactuca sativa* (fitotoxicidade) indicaram que o efluente bruto de MB inibiu a germinação e o crescimento radicular ( $\text{RGI} = 0,11$ ;  $\text{GI} = 40\%$ ). Após tratamento por 3h, o RGI aumentou para 0,70 e a germinação chegou a 96%. Para MO, a toxicidade inicial foi baixa ( $\text{GI} > 98\%$ ), mas o tratamento aumentou ainda mais o RGI, indicando estímulo ao crescimento radicular (20).

Nos testes com *Artemia salina*, o efluente tratado apresentou valores de  $\text{LC}_{50}$  superiores a 0,89 (quanto mais próximo de 1, menor a toxicidade), indicando que o processo de imobilização evitou lixiviação de  $\text{TiO}_2$  e que os subprodutos gerados não apresentaram toxicidade aguda relevante (21).

## Carbono Orgânico Total (TOC)

A análise de TOC revelou mineralização significativa dos corantes. Para MO, a fotocatalise reduziu o TOC em 51% após 6 horas, enquanto a fotólise obteve apenas 30,6%. Para MB, os valores foram 53,9% (fotocatalise) e 29,7% (fotólise). Isso confirma que o sistema não apenas decolore, mas também oxida compostos orgânicos, reduzindo sua carga poluente residual (7,8).

## Conclusões

O sistema fotocatalítico baseado em  $\text{TiO}_2$  P25 imobilizado em malhas de nylon por wash-coating demonstrou alta eficiência na degradação de corantes sintéticos (MO e MB) em solução aquosa, atingindo taxas de remoção superiores a 90% em poucas horas sob radiação UVC.

A metodologia de imobilização promoveu aderência eficaz do catalisador, com baixa perda de massa, ausência de lixiviação e estabilidade em ciclos sucessivos. Além disso, os testes de toxicidade indicaram redução significativa de efeitos adversos após o tratamento, demonstrando a segurança ambiental do processo. *Chem*

As análises de TOC comprovaram a mineralização parcial dos contaminantes, evidenciando que a fotocatalise não se limita à descoloração, mas atua efetivamente na quebra de compostos orgânicos complexos. A combinação

de simplicidade operacional, alta eficiência e reusabilidade destaca o potencial dessa abordagem como alternativa sustentável para o tratamento de efluentes industriais.

### Agradecimentos

Este trabalho foi apoiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES.

### Referências

1. M.G. Islam; M.G. Mostafa, *J. Environ. Sci. Nat. Resour.* **2018**, 11.
2. W.U. Khan; S. Ahmed, Y. Dhoble, S. Madhav, *J. Indian Chem. Soc.* **2023**, 100, 100829.
3. S. Zavahir, T. Elmakki, N. Ismail, M. Gulied, H. Park, D.S. Han, *Nanomaterials.* **2023**, 13, 639.
4. S. Thakur, A. Chandra, V. Kumar, S. Bharti, *Biotechnology for Environmental Sustainability.* **2025**, Springer, Singapore.
5. A. Saravanan, P.S. Kumar, S. Jeevanantham, S. Karishma, B. Tajsabreen, P.R. Yaashikaa, B. Reshma, *Chemosphere.* **2021**, 280, 130595.
6. S.F. Ahmed, M. Mofijur, S. Nuzhat, A.T. Chowdhury, N. Rafa, A. Uddin, A. Inayat, T.M.I. Mahlia, H.C. Ong, W.Y. Chia, P.L. Show, *J. Hazard. Mater.* **2021**, 416, 125912.
7. A. Giwa, A. Yusuf, H.A. Balogun, N.S. Sambudi, M.R. Bilad, I. Adeyemi, S. Chakraborty, S. Curcio, *Process. Saf. Environ. Prot.* **2021**, 146, 220-256.
8. S. Satyam, S. Patra, *Processes*, **2025**, 13, 987.
9. R. Katal, S. Masudy-Panah, M. Tanhaei, M.H.D.A. Farahani, H. Jiangyong, *Chem. Eng. J.* **2020**, 384, 123384.
10. I. Arora, H. Chawla, A. Chandra, S. Sagadevan, S. Garg, *Inorg. Chem. Commun.* **2022**, 149, 109700.
11. S. Kanan, M.A. Moyet, R.B. Arthur, H.H. Patterson, *Catal. Rev.* **2020**, 62, -65.
12. M.-A. Gatou, A. Syrrakou, N. Lagopati, E.A. Pavlatou, *Reactions.* **2024**, 5, 135-194.
13. O.A. Qamar, F. Jamil, M. Hussain, S. Bae, A. Inayat, N.S. Shah, A. Waris, P. Akhter, E.E. Kwon, Y.-K. Park, *Chem. Eng. J.* **2023**, 460, 141734.
14. A. Balakrishnan, S. Appunni, M. Chinthala, D.-V.N. Vo, *Environ. Chem. Lett.* **2022**, 20 3071-3098.
15. M.I. Domínguez, M.A. Centeno, M. Martínez T., L.F. Bobadilla, O.H. Laguna, J.A. Odriozola, *Chem. Eng. Res. Des.* **2021**, 171, 13-35.
16. S. Simões, *Materials.* **2024**, 17, 33.
17. S.S. Borges, L.P.S. Xavier, A.C. Silva, S.F. Aquino, *Quím. Nova.* **2016**, 39.
18. W.-K. Jo, R.J. Tayade, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2014**, 21, 1135-1154.
19. Q. He, Y. Fu, X. Ge, A.M. Al-Enizi, A. Nafady, Q. Wang, S. Ma, *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, 9, 105961.
20. A.Y.-C. Lin, S.C. Panchangam, C.-C. Lo, *Environ. Pollut.* **2009**, 157, 1226-1230.
21. R.A.D. Lish, S.A. Johari, M. Sarkheil, I.J. Yu, *Environ. Pollut.* **2019**, 255, 113358.