



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102017022370-1 A2



(22) Data do Depósito: 17/10/2017

(43) Data da Publicação Nacional: 07/05/2019

(54) **Título:** TITÂNIA SUPOSTADA EM MEMBRANA DE CELULOSE BACTERIANA

(51) **Int. Cl.:** B01J 21/06; B01J 31/06; B01J 35/00.

(52) **CPC:** B01J 21/063; B01J 31/06; B01J 35/004.

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO; UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO; CENTRO DE TECNOLOGIAS ESTRATÉGICAS DO NORDESTE.

(72) **Inventor(es):** MONICA FREIRE BELIAN; WAGNER EDUARDO DA SILVA; HELIANA CAROLINE BATISTA DO NASCIMENTO; ANDRE GALEMBECK.

(57) **Resumo:** A presente invenção consiste em fotocatalisador à base de celulose bacteriana e dióxido de titânio, com promissora aplicação mitigadora ambiental, para o tratamento de águas contaminadas, o que pode dispensar a utilização de reatores caros e que consomem recurso elétrico. O material final obtido é aplicado ao controle ambiental de resíduos orgânicos, presentes em águas contaminadas, cuja atuação se deve à completa mineralização dessas espécies através de um processo fotocatalítico que se vale de radiação solar. A matriz celulósica bacteriana (absorvedora) foi utilizada visando um melhor aproveitamento da radiação solar, eliminando-se resíduos orgânicos presentes em águas para o consumo humano, gerando assim, uma melhor qualidade de vida. Os testes de capacidade fotocatalítica da presente invenção frente a uma solução padrão de azul de metileno ( $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>) apresentaram absorvância zero após 20 (vinte) minutos de exposição à radiação solar. Estes resultados demonstram que a presente invenção apresenta um maior potencial em aplicação ao tratamento de águas, haja vista que o dióxido de titânio puro apresenta um tempo de resposta, nas mesmas condições testadas, de 60 (sessenta) a 120 (cento e vinte) minutos. Os resultados obtidos demonstram que as soluções residuais apresentaram propriedades físico-químicas próximas ao obtido para água ultrapura, considerando que o (...).

## “TITÂNIA SUPORTADA EM MEMBRANA DE CELULOSE BACTERIANA”

### Campo da Invenção

[001] A presente invenção consiste em fotocatalisador à base de membrana de celulose bacteriana modificada com dióxido de titânio, dispensando assim, a confecção de reatores. O material obtido na presente invenção pode ser aplicado ao controle ambiental de resíduos orgânicos, através da completa mineralização, geração de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O; compreendido pelo processo fotocatalítico.

### Antecedentes da Invenção

[002] Atualmente sabe-se que o processo oxidativo avançado (POA), decorrente de materiais semicondutores, pode ser aplicado na mineralização de espécies poluentes de natureza orgânica e controle microbiológico. Os POAs são métodos não seletivos conhecidos como limpos, pois os resíduos gerados são geralmente inofensivos aos seres vivos. Dentre os POAs destacam-se os métodos de fotocatalise heterogênea, por ser um método onde o fotocatalisador é insolúvel no meio em que é aplicado.

[003] A fotocatalise heterogênea apresenta como principal vantagem a não reposição de reagentes, pois os materiais utilizados podem ser reutilizados, isto reduz, significativamente, os custos do processo de tratamento de águas residuais (*Peralta-Zamora, P., 2003. Revista Técnica da Sanepar, 20, p. 42-48, 2003*). Do ponto de vista físico-químico, a fotocatalise consiste em um método de formação de espécies altamente oxidantes ( $\bullet\text{OH}$  radical) no meio,

através da excitação do semicondutor por radiação ultravioleta, podendo ser utilizada a própria radiação solar. Para que ocorra a formação dessas espécies oxidantes é necessário que radiação incidida possua uma energia mínima (referente ao *bandgap*), para que haja a promoção de um elétron da banda de valência para banda de condução (Zioli, R. L., Jardim, W. F. *Química Nova*, v.21, n.3, p.319-25, 1998). Após o processo de recombinação as espécies oxidantes são geradas *in situ*, transformando os compostos orgânicos em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, e reduzindo os metais dissolvidos bem como quaisquer outras espécies presentes.

[004] Dentre os fotocatalisadores mais utilizados destaca-se o dióxido de titânio ou titânia (TiO<sub>2</sub>), por apresentar diversas vantagens como baixa toxicidade, fotoestabilidade e estabilidade química numa extensa faixa de pH. Porém algumas desvantagens podem ser apresentadas quanto a sua utilização, como, alto custo relacionado aos precursores químicos, problemas quando a sua deposição em superfícies (confeção de reatores), entupimentos no sistema de recuperação de efluentes ou problemas na remoção da titânia de tanques fotocatalíticos; além disso, a titânia necessita de espécies que atuem como absorvedores de radiação eletromagnética, uma vez que é um fraco absorvedor de radiação.

[005] Mediante isso, diversos trabalhos se preocupam com a síntese de novos materiais capazes de servir como absorvedores de radiação. A invenção apresentada na patente PI 0503729-8 A2 refere-se à incorporação de dióxido de titânio incorporado em matrizes de minerais industriais (argila, vermiculita

eperlita expandida) com a finalidade de minimizar os custos de produção e maior aproveitamento de radiação solar no processo fotocatalítico.

[006] Na patente JP2002080750-A é reportada a produção de filmes mistos de titânia e compostos de titânio com ácidos carboxílicos, em filmes de poliácridonitrila. Nesta invenção foram testadas a capacidade fotocatalítica do material frente ao 4-clorofenol, e os resultados demonstraram uma completa mineralização do composto.

[007] A patente US6409928-B1 descreve a preparação de um dispositivo fotocatalítico através da confecção de filme poroso de dióxido de titânio, a utilização desse filme com alta porosidade garantiu uma maior área superficial e como consequência disso um maior aproveitamento da radiação absorvida.

[008] A patente KR2002030972-A apresenta a obtenção de um filtro cerâmico contendo a titânia, para remover contaminantes do ar, tanto particulados quanto gasosos. Os compostos gasosos, como, N<sub>2</sub>O e solventes orgânicos; são fotodegradados pela presença da titânia.

[009] A patente CN1354042-A utiliza filmes de titânia para realizar a mesma descontaminação do ar. Relata a fotodegradação de formaldeído e fenol, através do processo de fotocatalise, mediada por TiO<sub>2</sub>. O filme é produzido através de titânio metálico e gás oxigênio, não é usado o processo sol-gel para posterior ligação na superfície metálica, devido a a baixa adesão da titânia produzida *ex situ*.

[010] Na patente BR20030300785 é apresentada uma nova metodologia para imobilização do dióxido de titânio, visando uma melhor e maior fixação do

material catalisador. A técnica utilizada é modelamento por emulsão, que garante uma porosidade controlada, pois as gotículas da fase dispersa da emulsão são usadas como molde para os poros do material produzido. O objetivo desta patente é obter um material poroso, com alta área superficial; garantindo também um melhor aproveitamento da radiação absorvida.

[011] A patente WO 2012069672 A1 apresenta sistemas fotocatalíticos híbridos formados a partir nanopartículas de titânia modificadas com grupos amino, metacrilato, ciano, ácido, isocianato e álcool. A invenção determina procedimentos para aplicação destes recobrimentos de nanopartículas, para garantir aos materiais finais propriedades de adsorção, ligação e adesão em decorrência da funcionalização; e propriedades fotocatalíticas decorrentes da titânia.

[012] Não foi encontrada na literatura (busca de trabalhos e patentes) a utilização de celulose bacteriana como suporte químico para a confecção de materiais fotocatalíticos. Na presente invenção serão utilizadas membranas de celulose bacteriana modificada com titânia e aplicadas ao tratamento de águas. A presente invenção apresenta diversas soluções acerca dos problemas apresentados na maioria dos reatores produzidos, como, reaproveitamento do fotocatalizador (lixiviações, entupimentos, desgaste do reator). Na presente invenção é possível destacar também os tempos de resposta, ou seja, o tempo para mineralização dos corantes que compreenderam uma faixa de 15 - 40 minutos. Vale ressaltar que o tempo para que a titânia pura responda a soluções de corantes, nas mesmas condições testadas para a presente invenção é  $\geq 60$  minutos.

### Descrição da Invenção

[013] As confecções do material fotocatalítico testado na presente invenção compreenderam três etapas: (i) produção da membrana de celulose bacteriana (CB); (ii) modificação química da CB por precursores da titânia; e (iii) purificação da membrana de celulose-titânia. Após a confecção da presente invenção, foram realizados testes de caracterização dos materiais e testes da capacidade fotocatalítica.

[014] O processo de produção da membrana de celulose utilizou o meio de cultura preferencialmente do tipo Hestrin-Schramm (*Hestrin, S., Schramm. M., Biochemistry Journal, 58 (1954) 345-352*), podendo ser como fonte de carbono a glicose, glicerol e manitol; sendo preferencialmente utilizado o meio glicerol. A composição final utilizada para o meio de cultivo compreendeu uma faixa de 25 – 35 g L<sup>-1</sup> da fonte de carbono, sendo preferencialmente utilizados 30 g L<sup>-1</sup>, 12 – 20 g L<sup>-1</sup> de extrato de levedura, sendo preferencialmente utilizados 16 g L<sup>-1</sup>, 2 – 6 g L<sup>-1</sup> de fosfato de sódio, sendo preferencialmente utilizados 4 g L<sup>-1</sup>, e 1,5 – 5,5 g L<sup>-1</sup> de ácido succínico, sendo preferencialmente utilizados 3,5 g L<sup>-1</sup>. Após a preparação, o meio de cultura foi distribuído em tubos de ensaio e em frascos de borosilicato, e autoclavados a 121°C durante 20 - 30 minutos, sendo preferencialmente usados 20 minutos. O microrganismo utilizado no processo de produção da membrana de celulose foi o *Gluconacetobacter xylinus* (ATCC 23769).

[015] Os tubos de ensaio contendo 10% do inóculo foram incubados a 35 °C durante 24 horas. Após isso, o inóculo produzido foi então diluído novamente de 1:10; e os frascos utilizados foram incubados a 30 °C. As

membranas foram produzidas entre 1 - 15 dias após, sendo preferencialmente utilizadas as membranas com 5 (cinco) dias. A purificação e lavagem das membranas foi realizada em banho-maria (80°C) com solução de NaOH, em uma faixa de 0,001 – 0,05; sendo preferencialmente usada a concentração de 0,01 mol L<sup>-1</sup>; até a retirada das células e componentes do meio de cultura. O pH foi então ajustado para 7,00 após sucessivas lavagens com água destilada. As membranas de CB foram liofilizadas, caracterizadas e reservadas para modificação química com precursor da titânia.

[016] Para a modificação das membranas de CB utilizaram-se precursores químicos para a formação da titânia, como isopropóxido de titânio. As membranas de CB, as quais as massas variaram de 0,7 – 2,5 g, foram imersas em uma solução etanólica, em uma faixa de 60 – 90% de etanol em água, sendo a melhor condição em 50% de etanol; contendo o precursor químico em volumes que variaram de 100 a 900 µL, podendo este ser isopropóxido de titânio, metóxido de titânio e etóxido de titânio. As membranas são colocadas em um sistema fechado, sob vácuo, contendo NH<sub>4</sub>OH concentrado, por tempos que variaram de 1 – 24 h, sendo o melhor tempo obtido 12h.

[017] As membranas modificadas com titânia são purificadas através do processo de lavagem com auxílio de ultrassom, utilizando solventes, como etanol, acetona, metanol e água. Após a ausência de turbidez na solução de lavagem, as membranas são liofilizadas, caracterizadas e utilizadas para os testes fotocatalíticos.

### Exemplo 1: Caracterização das membranas de celulose-titânia

[018] Os dados gerais, bem como da caracterização espectroscópica (FT-IR, Raios-X e índice de cristalinidade), obtidos para a membrana de celulose-titânia encontram-se descritos abaixo:

[019] IR  $\text{cm}^{-1}$  (KBr):  $\nu$ 3344, 2902, 1645, 1120, 1090,669, 555; Raios-X (índice de Miller(hkl) – Intensidade (u.a.) –  $2\theta$ ): (200) –22,5–854; (110) –14,3–769; Índice de cristalinidade: 70%.

### Exemplo 2: Ensaio de potencial fotocatalítico e avaliação da qualidade da água obtida.

[020] Os testes de potencial fotocatalítico da presente invenção foram realizados frente a diferentes soluções de corantes comerciais, em uma faixa de  $10^{-2}$ – $10^{-7}$  mol  $\text{L}^{-1}$ . Para o teste utilizaram-se frascos de vidro transparente e adicionaram-se 0,1 – 2,0  $\text{cm}^2$  da membrana modificada, sendo 0,5  $\text{cm}^2$  a melhor condição observada entre custo e potencial fotocatalítico; e 1-20 mL da solução do corante. Após 20 (vinte) minutos de exposição à radiação solar em intervalos de 10 –10:20 h, 11 –11:20 h, 12 –12:20 h, 13 –13:20 h, 14 –14:20 h e 15 –15:20 h; a solução resultante foi analisada através de espectroscopia de absorção eletrônica, avaliando-se a supressão das bandas de absorção do corante testado. A ausência de bandas na região do ultravioleta-visível indicou que houve a mineralização ou oxidação do corante avaliado.

[021] Os corantes testados e utilizados foram o padrão de azul de metileno, amarelo araquel, amarelo brilhante, azul turqueza, preto araquel, escarlate araquel, verde sade, vermelho biomax e violeta araquel, sendo estes últimos oito corantes oriundos de indústrias têxteis.

[022] Os testes da capacidade fotocatalítica resultaram em absorbâncias com valores entre 0 – 0,008, sendo as absorbâncias cerca de 70-100% menores que a absorbância das soluções dos corantes antes de serem submetidos a exposição solar. A presente invenção mostrou-se eficiente na fotodegradação de corantes têxteis, ressaltando que o tempo de exposição foi reduzido quando comparado aos tempos utilizados para degradação de padrões de corantes (azul de metileno) da titânia pura, sem a presença da celulose.

[023] A presente invenção apresentou-se eficiente na fotodegradação do padrão de azul de metileno, com a total mineralização das amostras (ABS = 0) em apenas 15 (quinze) minutos de exposição à radiação solar.

[024] Após os testes de atividade fotocatalítica foram realizados ensaios físico-químicos para a avaliação da qualidade da água residual. Estes ensaios foram feitos também com água potável e ultrapura, a fim de comparar os resultados obtidos para as soluções residuais pós-teste.

[025] Tabela 1. Resultados obtidos para as soluções residuais, água potável e ultrapura, quanto às propriedades físico-químicas.

Propriedades	Soluções residuais	Água potável	Água ultrapura
Físico-químicas			
pH	7,1	4,9	7,0
Condutividade (mV)	20	124	26

[026] Os resultados obtidos demonstram que as soluções residuais apresentaram propriedades físico-químicas próximas ao obtido para água ultrapura, considerando que o processo fotocatalítico através da presente invenção, membranas de celulose-titânia, aconteceu de forma satisfatória.

[027] As membranas obtidas na presente invenção podem ser utilizadas na descontaminação de águas residuais, do consumo humano ou industriais.

## REIVINDICAÇÕES

1. “TITÂNIA SUPORTADA EM MEMBRANA DE CELULOSE BACTERIANA” **caracterizado pelo** presente produto consistir em um fotocatalisador à base de celulose bacteriana e dióxido de titânio, em uma determinada faixa de proporção (massa/volume), como apresentado no relatório descritivo.
2. “TITÂNIA SUPORTADA EM MEMBRANA DE CELULOSE BACTERIANA” conforme reivindicação 1, **caracterizado por** apresentar como suporte químico e absorvedor de radiação eletromagnética a celulose bacteriana, modificada através de processo catalítico (ácido ou básico) com alcóxidos de titânio.
3. “TITÂNIA SUPORTADA EM MEMBRANA DE CELULOSE BACTERIANA” **caracterizado por** um processo de produção da membrana de celulose bacteriana seguido de modificação química desta celulose por precursores da titânia em atmosfera de hidróxido de amônio para caracterizar o processo de síntese e purificação em meio ultrassônico da membrana de celulose-titânia.

## RESUMO

“TITÂNIA SUPORTADA EM MEMBRANA DE CELULOSE BACTERIANA”. A presente invenção consiste em fotocatalisador à base de celulose bacteriana e dióxido de titânio, com promissora aplicação mitigadora ambiental, para o tratamento de águas contaminadas, o que pode dispensar a utilização de reatores caros e que consomem recurso elétrico. O material final obtido é aplicado ao controle ambiental de resíduos orgânicos, presentes em águas contaminadas, cuja atuação se deve à completa mineralização dessas espécies através de um processo fotocatalítico que se vale de radiação solar. A matriz celulósica bacteriana (absorvedora) foi utilizada visando um melhor aproveitamento da radiação solar, eliminando-se resíduos orgânicos presentes em águas para o consumo humano, gerando assim, uma melhor qualidade de vida. Os testes de capacidade fotocatalítica da presente invenção frente a uma solução padrão de azul de metileno ( $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>) apresentaram absorvância zero após 20 (vinte) minutos de exposição à radiação solar. Estes resultados demonstram que a presente invenção apresenta um maior potencial em aplicação ao tratamento de águas, haja vista que o dióxido de titânio puro apresenta um tempo de resposta, nas mesmas condições testadas, de 60 (sessenta) a 120 (cento e vinte) minutos. Os resultados obtidos demonstram que as soluções residuais apresentaram propriedades físico-químicas próximas ao obtido para água ultrapura, considerando que o processo fotocatalítico promovido pela presente invenção, aconteceu de forma eficiente e satisfatória.