

OXIDAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS SELECIONADOS COM CATALISADORES DE TiO_2 , TiO_2/Pt E TiO_2/Pd E LUZ UV

M. PONCZEK¹, T. FUJIMOTO¹ e E. TOMAZ¹

1 - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química
E-mail para contato: milenapon@gmail.com

RESUMO – Uma das tecnologias ambientais promissoras para o controle da emissão de compostos orgânicos voláteis (COVs) é a fotocatalise heterogênea em fase gasosa, pois pode-se decompor COVs de forma eficiente e em condições próximas às ambiente. A atividade fotocatalítica do TiO_2 pode ser melhorada pela adição metais na sua superfície. Neste trabalho, preparou-se catalisadores de TiO_2 por impregnação de Pt e Pd (1 % m/m) através de redução com NaBH_4 e caracterização por DRX, XPS, UV -Vis e MEV para a validação do método de síntese. Todas as técnicas confirmaram a presença dos metais incorporados à estrutura do TiO_2 . Foram realizados testes de degradação com n-octano, com concentração de 100 ppm em reatores tubulares com os catalisadores imobilizados nas paredes internas. A conversão foi estudada variando-se o tempo de residência.

1. INTRODUÇÃO

Compostos orgânicos voláteis, ou COVs, são uma classe importante de poluentes do ar, comumente encontrados na atmosfera ao nível do solo em centros urbanos e industriais. Muitos COVs são substâncias tóxicas ou cancerígenas para a saúde humana, porém a situação se tornou mais expressiva nos últimos anos por conta da relação entre estes compostos e uma série de problemas ambientais de preocupação recente, dentre estes: formação de ozônio troposférico, destruição do ozônio estratosférico, contribuição com o efeito estufa global, acumulação e persistência no ambiente (DERWENT, 1995).

Os compostos orgânicos voláteis são emitidos à atmosfera principalmente em descargas de gases em processos industriais, respiro de tanques, operações de refino de petróleo, armazenagem e distribuição de petróleo e gás natural, além daqueles provenientes de emissões veiculares. Essas fontes devem ser controladas e regulamentadas e mesmo em pequenas quantidades, as frações de COVs devem ser removidas da atmosfera.

Neste contexto, o tratamento de dos compostos orgânicos voláteis provenientes de fontes industriais através da fotodegradação oxidativa se apresenta como uma boa alternativa. Estes sistemas são promissores como tecnologia de controle de poluição, já que podem decompor baixas concentrações de COVs de forma eficiente e em condições ambiente (EINAGA et al, 2004). Além

disso, não há seletividade em relação ao substrato a ser degradado, por isso uma grande gama de compostos orgânicos diferentes (hidrocarbonetos, aromáticos, álcoois, cetonas, etc) pode ser eliminada através deste processo. Um dos problemas que ainda impede sua aplicação industrial é a desativação do catalisador.

De forma geral, esta tecnologia envolve o uso de um material semicondutor que deve receber energia de fótons provenientes de irradiação luminosa. Esse mecanismo catalisa reações de oxirredução que mineralizam os poluentes. O fotocatalisador mais comumente utilizado é o dióxido de titânio. A recombinação entre elétrons e lacunas formadas na superfície do TiO_2 é um fator que limita a eficiência fotocatalítica. Por este motivo, muitos esforços têm sido feitos para maximizar a separação de cargas, a fim de melhorar a eficiência fotocatalítica (HE et al, 2005). Uma das alternativas propostas é adicionar metais nobres à estrutura do TiO_2 .

O objetivo do trabalho é o estudo da degradação de compostos orgânicos voláteis (COVs) através da oxidação fotocatalítica heterogênea com luz ultravioleta utilizando como catalisadores TiO_2 puro e TiO_2 impregnado com 1% de platina ou 1% de paládio. Após a síntese dos catalisadores pelo método de redução com NaBH_4 e caracterização, foram feitos os testes de degradação dos COVs selecionados em um reator tubular com monitoramento através de um analisador contínuo de hidrocarbonetos (FID).

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para o procedimento de síntese dos catalisadores impregnados com metal utilizou-se o dióxido de titânio comercial (Sigma Aldrich 99% de pureza) e os sais (H_2PtCl_6 para platina e $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ para o paládio). Este procedimento foi baseado naquele descrito por Naldoni et al., 2013. Uma solução aquosa de cada um dos sais com quantidade equivalente à 1% de impregnação foi adicionada à suspensão de TiO_2 e água deixando-se sob agitação em ultrassom para que os metais fossem adsorvidos na superfície do TiO_2 . Depois, uma solução aquosa de NaBH_4 em quantidade 3x a estequiométrica foi gotejada na suspensão de TiO_2 com metais. A redução dos metais ocorre *in-situ*, ou seja, na superfície do TiO_2 . Após lavagem, filtração e secagem, os catalisadores TiO_2 , TiO_2/Pt e TiO_2/Pd foram caracterizados por DRX, XPS, UV –Vis com Refletância Difusa e MEV.

Os testes de degradação dos COV's foram realizados em um reator tubular com monitoramento através de um analisador contínuo de hidrocarbonetos. O reator tubular é constituído por dois tubos cilíndricos, um externo de titânio e outro interno, de quartzo resultando em um volume interno útil anular de 1.160 mL. Os gases escoam na região anular entre o cilindro de titânio e o de quartzo, sendo a entrada feita pela parte superior do reator e a saída pela parte inferior, os compostos entram em contato com o catalisador que está imobilizado na forma de filme na parede interna do reator. A lâmpada UV (potência de 100 W caracterizada por comprimentos de onda de 254 nm - Trojan Technologies Company, modelo 602807) foi colocada no interior do tubo de quartzo. As concentrações na entrada e na saída do reator são analisadas através do monitoramento contínuo com um analisador de hidrocarbonetos (Thermo Scientific – Modelo 51i LT) com detector de ionização de

chama (FID).

Antes de iniciar o recobrimento, o reator é polido para eliminar eventuais contaminantes aderidos às paredes. Foi feita a aplicação de uma suspensão de água, álcool etílico e o catalisador em pó (TiO_2 puro, TiO_2/Pt ou TiO_2/Pd) no interior do reator a fim de formar um filme fino e bem distribuído aderido à superfície interna.

O COV utilizado neste trabalho foi o n-octano. A injeção dos COV no reator foi preparada por meio da saturação do reagente líquido através do borbulhamento de um fluxo de ar no interior de um recipiente contendo o composto líquido. É utilizado ar ambiente tratado com sílica gel para remoção da umidade e posteriormente um filtro de carvão ativado para remoção de poluentes orgânicos. O controle da umidade é feito a partir de um saturador, borbulhando-se ar num recipiente com água. Este fluxo foi mantido em 100 mL/min. Para diluição e mistura das correntes de COV e umidade, utiliza-se uma terceira corrente de ar puro que ajusta a concentração e vazão total de entrada e, desta forma, também regula o tempo de residência dos reagentes no reator. Para os testes de degradação dos COV's fixou-se a concentração de entrada em aproximadamente 100 ppmv e então, variou-se a vazão total de entrada (ar puro) a fim de modificar o tempo de residência no reator. O cálculo da conversão (degradação do composto) é feito através da Equação 1.

$$X[\%] = \frac{C_{ent} - C_{sai}}{C_{ent}} * 100 \quad (1)$$

Um fluxograma da instalação experimental é mostrado na Figura 1.

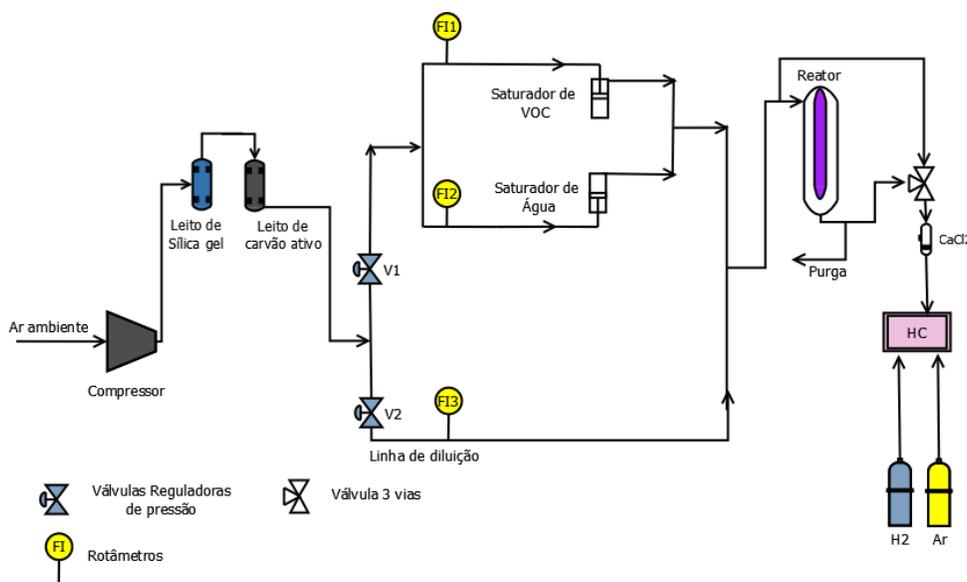


Figura 1 – Fluxograma da instalação experimental completa.

3. RESULTADOS

Os métodos de caracterização validaram o procedimento de síntese, pois confirmam a presença dos metais na forma reduzida, bem como a manutenção da cristalinidade do TiO₂.

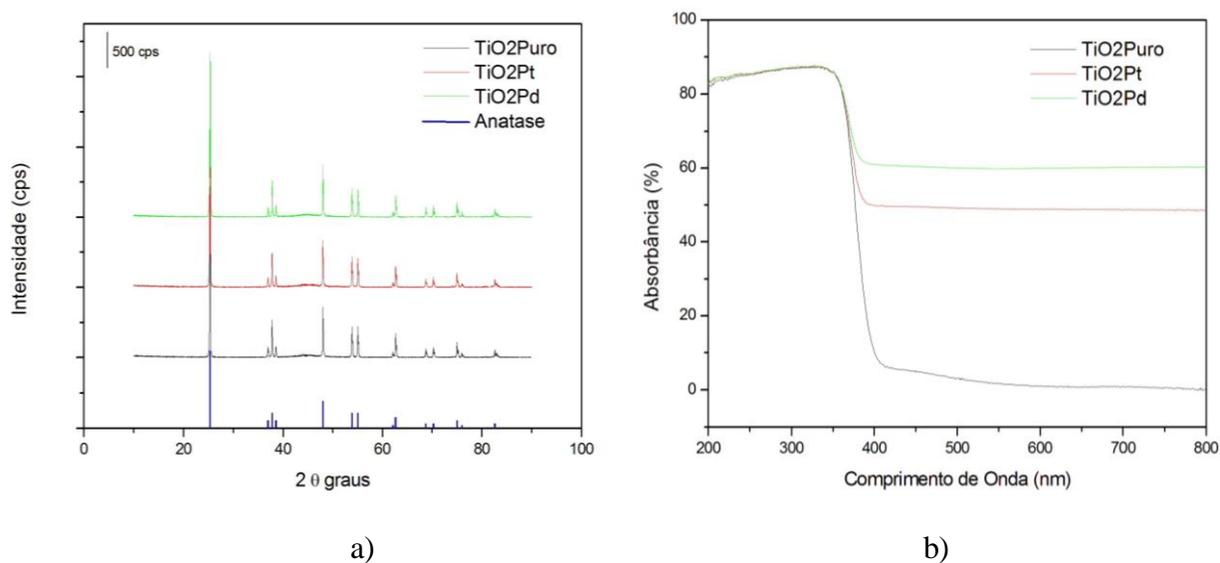


Figura 2: Caracterização dos catalisadores TiO₂ comercial, TiO₂/Pt e TiO₂/Pd a) Difração de Raios-X com o espectro padrão da JCPDS para a anatase e b) UV-Vis

Na Figura 2a), tem-se os espectros de difração de raios X. Comparando os espectros de TiO₂ puro e amostras impregnadas com metal, vê-se padrões muito semelhantes, indicando que o processo de deposição de metal na matriz de TiO₂ não modifica as fases cristalinas do material. Todos os picos estão em boa concordância com o espectro padrão (JCPDS) referente à anatase. Além disso, não são encontrados picos característicos da fase rutilo, demonstrando não haver TiO₂ nesta forma cristalina.

Na Figura 2b), vê-se o espectro de absorção de luz na faixa UV-Vis. De 200 a 400 nm, todos os materiais absorvem/refletem a luz do mesmo modo, mais de 80%. A partir de 400 nm, na gama de luz visível (400 a 800 nm), todos os materiais absorvem menos luz, no entanto, a presença de metais muda claramente o espectro de TiO₂ na região da luz visível. Calculou-se o bandgap pelo método proposto por Tandon e Gupta (1970), fornecendo valores de band gap em torno de 3,1 eV para todos os materiais.

Na Figura 3, tem-se os resultados da espectrometria foto-eletrônica de raios X (XPS), técnica de caracterização de superfícies que fornece informações sobre a dispersão dos metais sobre o TiO₂ e do estado de oxidação destes na matriz de TiO₂.

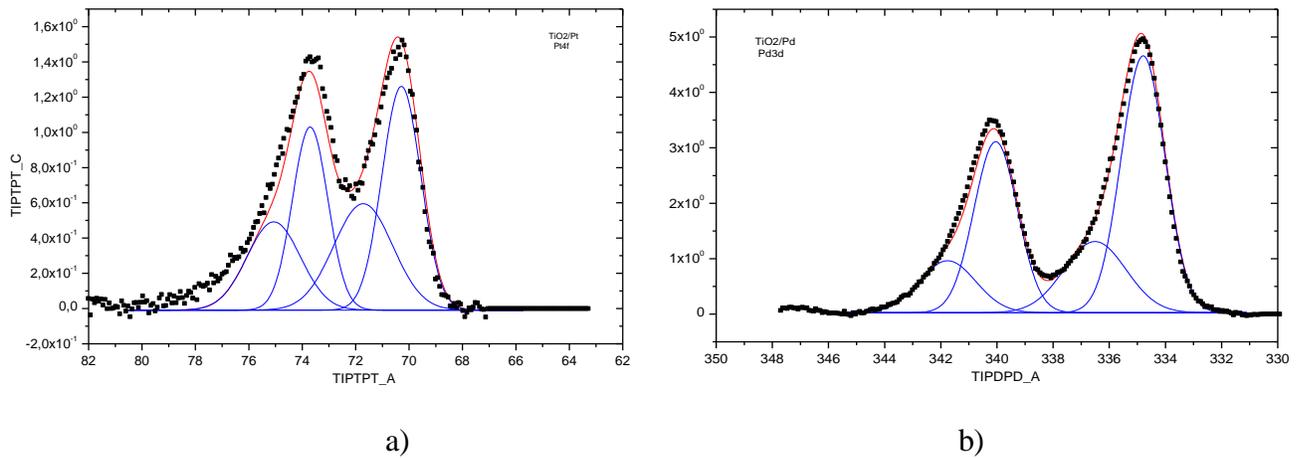


Figura 3: Espectros de XPS para a) Pt4f e b) Pd3d

Os espectros incluem picos de deconvolução para identificar os diferentes estados de oxidação dos metais. Em ambos os espectros, tem-se a identificação de dois dupletos um de maior e outro de menor intensidade. Os dupletos mais intensos correspondem ao estado reduzido, 70,2 e 73,7 eV para $\text{Pt}^{(0)}$ e 340 e 334,8 eV para $\text{Pd}^{(0)}$. Os outros dupletos em 71,7 e 75,6 eV para platina e 341,75 e 336,5 eV para o paládio, estão associados ao estado oxidado, Pt^{2+} e Pd^{2+} , respectivamente.

Para o estudo da influência da impregnação dos metais nobres na titânia, foram realizados experimentos fotocatalise num reator recoberto com TiO_2 puro, um reator recoberto com TiO_2/Pt e outro recoberto com TiO_2/Pd . O resultado dos testes é mostrado na Figura 4.

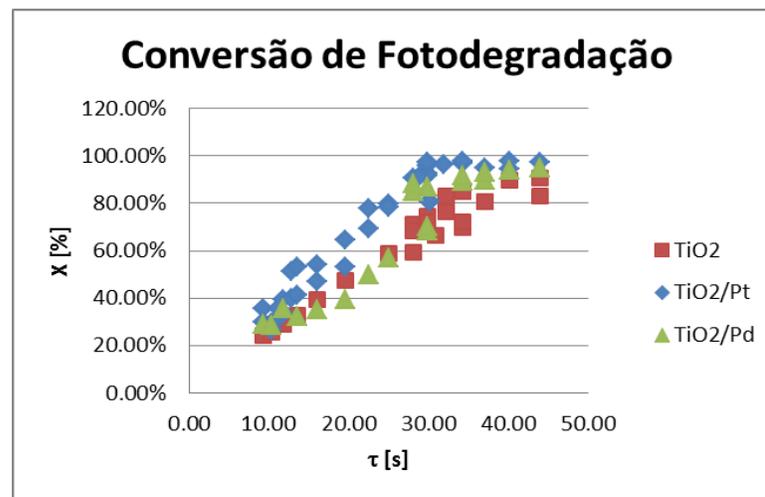


Figura 4: Conversão de fotodegradação de n-octano em função do tempo de residência para $C_i=100\text{ppmv}$.

A partir dos resultados apresentados na Figura 4, constata-se que para a fotodegradação do n-octano a conversão obtida do TiO_2 , TiO_2/Pt e TiO_2/Pd as conversões obtidas foram acima de 80% para tempos de residência a partir 30 s. Comparando-se o rendimento dos catalisadores, a modificação do catalisador através da impregnação de platina, apresentou aumento na conversão, pois foram obtidas conversões acima de 95% em tempos de residência a partir 30 s. Para o catalisador impregnado com paládio, foram obtidas conversões acima de 93% em tempos de residência a partir 30 s, enquanto o TiO_2 puro ficou próximo de 80%.

Foi feito o ajuste de modelos cinéticos de 1ª ordem, 2ª ordem e também do modelo de Langmuir-Hinshelwood que leva em conta a adsorção simples em sítios ativos e, portanto é muito utilizado em estudos de reações catalíticas em superfície. A figura 5 ilustra os gráficos dos modelos cinéticos testados e a Tabela 1, os valores das constantes de cada modelo.

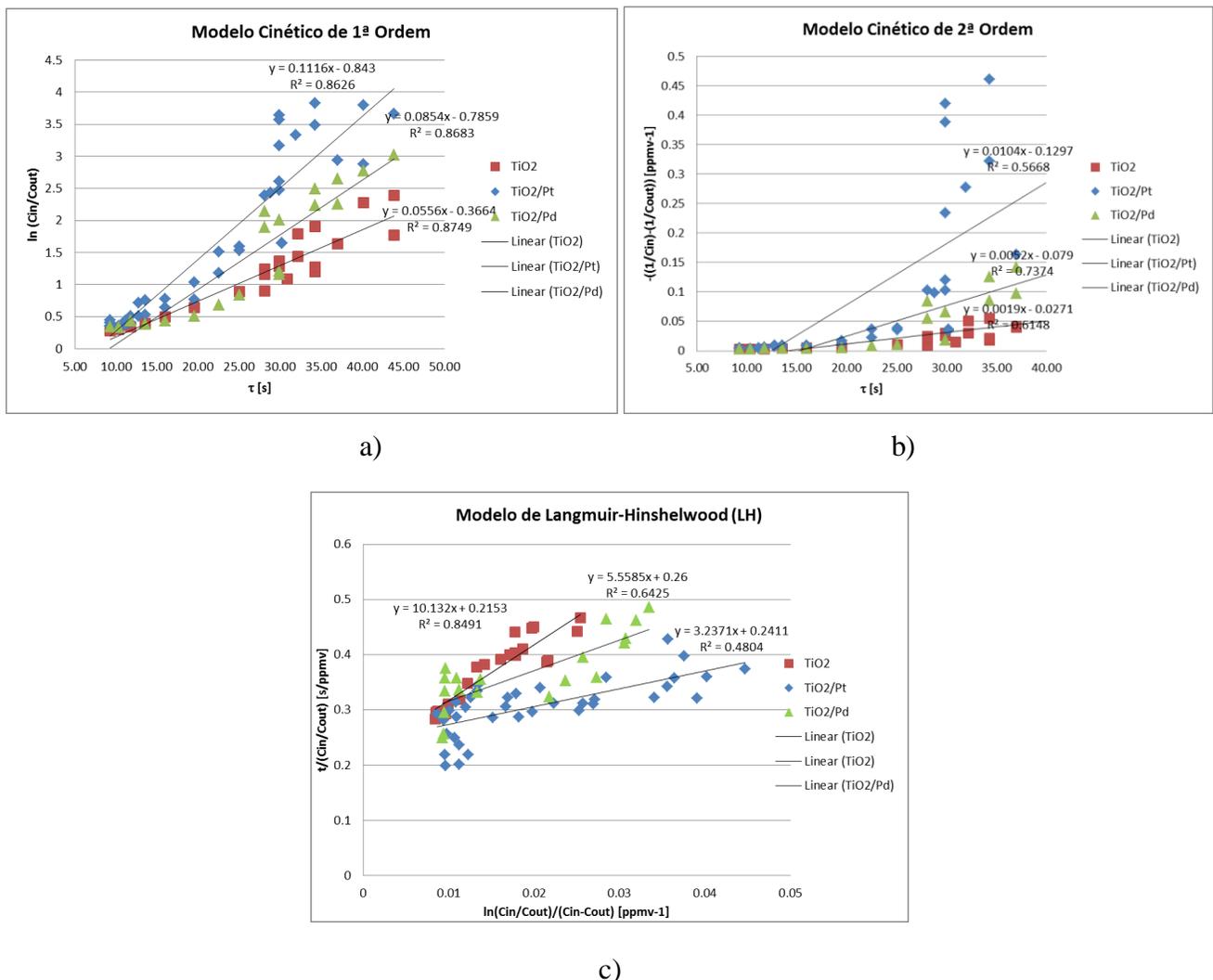


Figura 5: Ajuste cinético de (a) 1ª Ordem (b) 2ª Ordem e (c) Langmuir-Hinshelwood.

Tabela 1 – Constantes Estudo Cinético

	1ª ordem	2ª ordem	LH
TiO₂	0.058	0.002	4.516 (k1)
			0.023 (K)
TiO₂-Pt	0.113	0.011	4.046 (k1)
			0.081 (K)
TiO₂-Pd	0.085	0.005	3.846 (k1)
			0.047 (K)

O ajuste do modelo cinético de 1ª ordem aos dados experimentais é o mais preciso, para todos os catalisadores. A inclinação da reta representa a constante da taxa, é consideravelmente maior para TiO₂/Pt e para TiO₂/Pd comparados com TiO₂ puro, Tabela 1. Deve-se ressaltar que as reações de oxidação são um mecanismo complexo que envolve uma série reações intermediárias e radicais que não são conhecidos, portanto o modelo cinético é um ajuste aos dados experimentais para que se possa analisar quantitativamente o processo.

4. CONCLUSÕES

O método de impregnação de metais em TiO₂ através da redução com NaBH₄ mostrou-se adequado, pois há a impregnação do metal, em sua forma reduzida, na superfície do catalisador sem promover modificações estruturais no TiO₂.

A oxidação fotocatalítica do n-octano foi efetiva para os três catalisadores testados, pois as conversões obtidas foram acima de 80% para tempos de residência a partir 30 s. A modificação do catalisador através da impregnação de platina, apresentou aumento significativo na conversão, pois foram obtidas conversões acima de 95% em tempos de residência a partir 30 s. Para o catalisador impregnado com paládio, foram obtidas conversões acima de 93% em tempos de residência a partir 30 s, enquanto o TiO₂ puro ficou próximo de 80%.

O tratamento de compostos orgânicos voláteis por intermédio da fotocatalise heterogênea apresenta grande potencial de aplicação para a fase gasosa. Conclui-se que a adição de metais nobres ao TiO₂ comprova uma melhoria na eficiência fotocatalítica nas reações de oxidação de COVs.

Desta-forma, conclui-se que adicionar metais nobres à estrutura do TiO₂ é uma alternativa que pode ser explorada para o tratamento de COVs, já que os resultados experimentais apresentaram melhor rendimento para os catalisadores modificados.

5. REFERÊNCIAS

- DERWENT, R. G. *Sources, distributions and fates of VOCs in the atmosphere*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1-15, 1995
- EINAGA, H.; IBUSUKI, T.; FUTAMURA, S. *Environ Sci & Tech*, (38), 2004
- HE, C. et al. *Thin Solid Films*, (503), 1-7, 2006
- NALDONI, Alberto et al. *Appl Catal B*, Elsevier, (130-131), 239, 2013
- TANDOM, S.P., GUPTA, J.P., *Phys. Stat. Sol.* (38),363, 1970