



**Impregnação de dióxido de titânio em diferentes tipos de materiais de suporte visando sua aplicação na fotodegradação de tolueno gasoso em sistema de reator de borbulhamento em líquido e catalisador em suspensão.**

**Autora:** Maria Brito Garcia

**Coautora:** Nilza Tatiane das Graças Santos

**Orientador:** Prof. Dr. Edson Tomaz

**RESUMO** – *A presença de Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) em meio aquoso e gasoso é um problema que recentemente vem sendo tratado. Muito se fala sobre a utilização de Processos Oxidativos Avançados (POAs) para a degradação destes poluentes. Dentre estes processos, destaca-se a fotocatalise heterogênea, a qual utiliza um semicondutor que é ativado na presença de luz UV. Ressalta-se o uso do Dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>) como fotocatalisador, devida sua alta eficiência de degradação proporcionada pelo seu tamanho nanométrico, mistura entre fases cristalinas e extensa área superficial. Além disso, visando a recuperação dessas partículas assim como a combinação com o processo de adsorção, o qual pode gerar uma otimização na degradação dos compostos, explora-se a impregnação do TiO<sub>2</sub> em diferentes suportes: carvão ativo granular (CAG) e zeólita. De acordo com a metodologia de imobilização elaborada, o melhor resultado obtido foi de 75,2% de impregnação do fotocatalisador em CAG utilizando a água como solvente. Além disso, apesar dos processos de tratamento térmico, ou seja, estufa à 115°C e calcinação à 500°C, os resultados das caracterizações de partículas realizadas, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Fissorção de N<sub>2</sub> (BET) e Difração de Raio X (DRX), evidenciaram a ausência de modificação no grau de cristalinidade das partículas e efetivo preenchimento superficial do catalisador. Somada à evidente porosidade do carvão ativado, a qual variou minimamente após o processo de impregnação do fotocatalisador, essencial para o processo de adsorção, juntamente com a recuperação dos sítios ativos por meio do POA, espera-se um eficiente desempenho e otimização no tempo de degradação dos COVs.*

## 1. INTRODUÇÃO

Os Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) são definidos, de acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA), como qualquer composto com um número menor ou igual a 15 átomos de carbono e que participe de reações fotoquímicas na atmosfera. Estes compostos estão diretamente relacionados a distúrbios de saúde, principalmente se tratando da qualidade do ar com a formação do *smog* fotoquímico, além de intervenções a fenômenos da natureza, como o efeito estufa, degradação da camada de ozônio e alterações climáticas.

Existem inúmeras técnicas disponíveis para o controle desses poluentes no ar. Dentre estas, destaca-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), os quais são baseados na geração de radicais livres, principalmente o hidroxila (•OH), possuindo um enorme poder oxidante e promovendo a degradação eficiente dos COVs. Dentre as metodologias compreendidas pelos POAs, enfatiza-se a Fotocatalise Heterogênea, a qual requer uma fonte luminosa e um semicondutor sólido provocando um aumento expressivo na velocidade de degradação dos compostos.

A escolha do semicondutor envolve diversos fatores, mas o TiO<sub>2</sub> se sobressai devido suas propriedades físicas e químicas que dependem da fase cristalina, tamanho e forma das partículas, além da área superficial e grau de cristalinidade. Sobre sua natureza cristalina, o TiO<sub>2</sub> apresenta-se sobre três formas: anatase, rutilo e broquita. Buscando-se a ampliação do espectro de absorção e ativação mais facilitada do material na presença da fonte luminosa, o mais indicado é a combinação entre fases anatase

e rutilo na proporção aproximada de 76,3% e 10,3% respectivamente, sendo o restante, fase amorfa, segundo o método de Rietveld (OLIVEIRA, 2018; TOBALDI, 2014).

Quando se trata de efluente líquido, muitos estudos fazem uso do  $\text{TiO}_2$  em dispersão ou mistura completa, com o intuito de aumentar a área superficial e minimizar a resistência à transferência de massa. Entretanto, essa metodologia necessita da filtração das nanopartículas após a sua utilização para recuperá-las, tornando-se inutilizável em sistemas extensos devido seu alto custo. Buscando a facilidade de recuperação desse fotocatalisador, utiliza-se métodos de imobilização, principalmente por ligação térmica e recobrimento por sol-gel, sobre diversos suportes como carvão ativado, zeólita, quartzo e vidro. O carvão ativado destaca-se como suporte devido sua alta porosidade, proporcionando uma alta área superficial, estabilidade térmica, alta aderência do catalisador e ótimas propriedades adsorptivas. Propriedades muito semelhantes se aplicam à zeólita.

Sobre as propriedades adsorptivas, alguns trabalhos realizados abordam a combinação da adsorção com os POAs, visto que a técnica de adsorção é muito eficaz na eliminação de poluentes presentes em efluentes, mas após determinado tempo, os adsorventes ou suportes, como carvão ativado e zeólita, saturam e necessitam de um processo de recuperação. Este processo, imprescindível para a regeneração dos sítios ativos do adsorvente, pode ocorrer por meio de POAs, os quais podem ainda proporcionar maior desempenho e menor tempo de tratamento dos poluentes (BELLO; RAMAN, 2019).

Desse modo, espera-se que a imobilização do  $\text{TiO}_2$  em diferentes suportes, apresentando a combinação entre o processo de fotocatalise heterogênea e adsorção, terá um potencial enorme na otimização da degradação de tolueno gasoso presente em meio aquoso.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

A técnica empregada para a imobilização do  $\text{TiO}_2$ , de forma simples e pouco onerosa, consiste no contato do suporte com uma solução impregnante, secagem em estufa e posterior calcinação.

Para o carvão ativado, objetivou-se a uniformização das partículas a serem utilizadas experimentalmente, realizando-se uma análise granulométrica cujo intuito era se obter uma granulometria reduzida que aumente sua área superficial, ao mesmo tempo que seja suficientemente grande para não se tornar pó quando adicionada na coluna de borbulhamento em fase líquida. Fez-se uso do método de peneiramento por meio de um conjunto de 5 peneiras acopladas e um agitador mecânico.

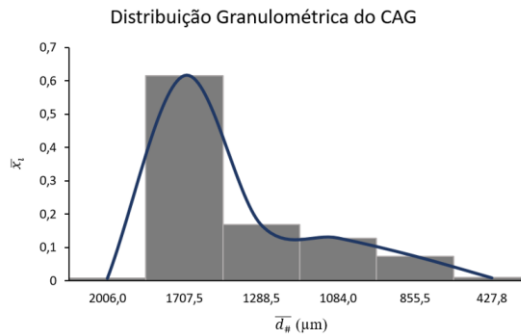
Para a imobilização, utilizou-se como fotocatalisador o  $\text{TiO}_2$ -P25 produzido pela Evonik, fez-se uso de dois suportes, Carvão Ativo Granular 12-32 (CAG) e Zeólita (ZSM-5), e, para o solvente, água deionizada e etanol (96%). A metodologia foi desenvolvida seguindo, principalmente, os trabalhos de Borges et al. (2016) e Adán et al. (2018). Quantidades do semicondutor, suporte e solvente serão apresentadas na Tabela 1 do tópico 'Resultados e Discussões'. A solução foi levada à estufa a 115°C e, posteriormente, mufla a 500°C com rampa de 5°C/min por 2 horas. Ao final desse processo, lavou-se com água deionizada e, novamente, conduziu-os até a estufa. Tanto para a zeólita como CAG, fez-se o mesmo processo para amostra *in natura*.

A partir da imobilização, o melhor resultado foi levado ao Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) para a caracterização das partículas a partir dos métodos de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Fissorção de  $\text{N}_2$  (BET) e Difração de Raio X (DRX).

## **3. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **3.1 Distribuição Granulométrica para o CAG**

Para uma massa total de 503,4 gramas da amostra de carvão ativado, obteve massa retida em todas as peneiras utilizadas, as quais foram diferenciadas pelo número de abertura por polegada linear (mesh) cuja padronização é da série de Tyler, assim como no fundo. Após uma análise granulométrica detalhada, obteve-se a seguinte distribuição gráfica, apresentada na Figura 1 abaixo.



**Figura 1.** Distribuição da frequência simples  $x_i$  versus diâmetro médio das peneiras utilizadas

A partir da análise gráfica, pôde-se perceber que a grande maioria das partículas passaram pelo par -9 + 12 e ficaram retidas na peneira de mesh 12, com diâmetro médio de 1708,5  $\mu\text{m}$  ou 1,7085 mm. Assim, optou-se pela utilização apenas dessa parte da amostra para a continuidade do experimento.

### 3.2 Imobilização

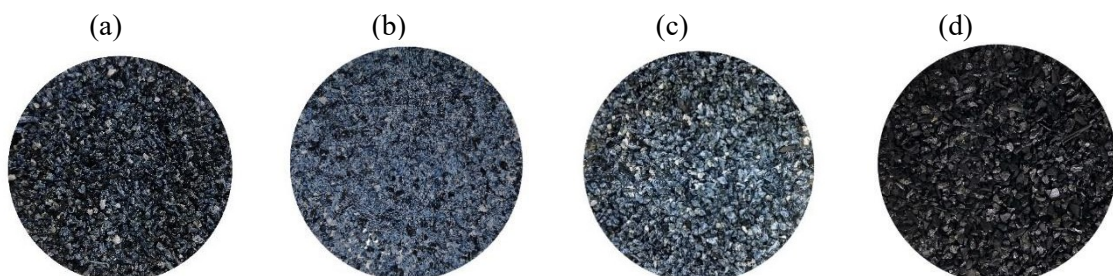
**Tabela 1.** Massas iniciais e resultantes da metodologia para carvão ativado e zeólita

	Vol. solvente (mL)	Massa Suporte (g)	Massa TiO <sub>2</sub> (g)	Massa Final (g)	% Impregnada
Carvão + Água + TiO <sub>2</sub>	50	5,0004	2,5001	5,1090	42,83
Carvão + Etanol + TiO <sub>2</sub>	50	5,0001	2,5002	3,3865	0
Zeólita + Água + TiO <sub>2</sub>	50	5,0215	2,5012	5,2366	0
Zeólita + Etanol + TiO <sub>2</sub>	50	4,9955	2,5007	5,2529	0
Carvão + Água + TiO <sub>2</sub>	20	5,0007	1,0006	4,5110	49,01
Carvão + Água + TiO <sub>2</sub>	20	5,0003	1,5001	5,1483	75,20
Carvão + Água + TiO <sub>2</sub>	20	5,0001	2,0004	4,8657	63,13

Não houve nenhuma impregnação para a utilização da zeólita como suporte, independente da escolha do solvente. Isto pode ser explicado pelo fato de o suporte, apesar de ter ótima estabilidade, resistindo a altas temperaturas da calcinação, ele tem elevada capacidade de adsorção devido sua estrutura cristalina do tipo “gaiola”, ou seja, permite a retenção de outras moléculas dentro de si, principalmente no que diz respeito a fluidos (WOODFORD, 2020).

Do mesmo modo, a utilização de etanol também não se mostrou eficiente para a metodologia. Isso está relacionado com as condições ótimas de infiltração da solução nos poros do catalisador, as quais dependem da polaridade do suporte, da densidade e polaridade do solvente em questão. Assim como, a utilização de etanol pode ter gerado um processo de combustão exotérmica localizada, interferindo no desempenho da impregnação do TiO<sub>2</sub>.

A Figura 2, abaixo, apresenta os melhores resultados de impregnação.



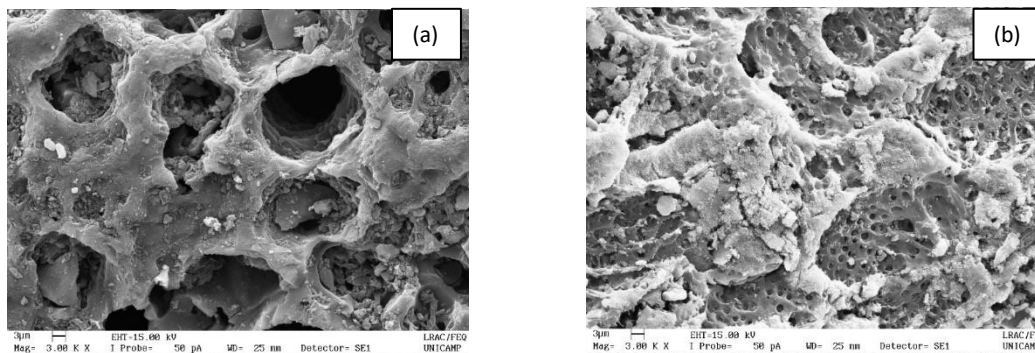
**Figura 2.** Impregnação em carvão ativado para (a) 1g de TiO<sub>2</sub>; (b) 1,5g de TiO<sub>2</sub>; (c) 2g de TiO<sub>2</sub>; (d) sem impregnação.

Como pode ser visto pela comparação entre as imagens apresentadas na Figura 2, a impregnação é evidente para todas as massas de TiO<sub>2</sub>. Entretanto, ainda houve excesso no caso (c), apresentando aglomerados do catalisador, os quais interferem na precisão dos resultados. Em contrapartida, para o caso

(a), a impregnação foi comedida, ou seja, permitiria que houvesse um acréscimo de massa de  $\text{TiO}_2$ . Por outro lado, o caso (b) mostrou-se o mais efetivo, tanto visualmente quanto em relação a porcentagem apresentada na Tabela 1. Este, teve suas partículas caracterizadas, como será visto abaixo.

### 3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise MEV permitiu avaliar a morfologia da superfície das partículas, comparando o carvão ativo puro e impregnado, como pode ser observado na figura 3, abaixo.



**Figura 3.** Morfologia do carvão ativo (a) sem impregnação e (b) impregnado com  $\text{TiO}_2$

Com essa análise foi possível identificar a imensa porosidade do material, importantíssimo para o aumento de sua área superficial e propriedades adsorptivas, também se percebe um preenchimento muito efetivo, gerando até a obstrução de alguns microporos, além de um ótimo recobrimento superficial, fixando bem o fotocatalisador. Como pode ser visto, esse recobrimento ocorre de maneira não uniforme, formando aglomerados de  $\text{TiO}_2$  sobre o suporte.

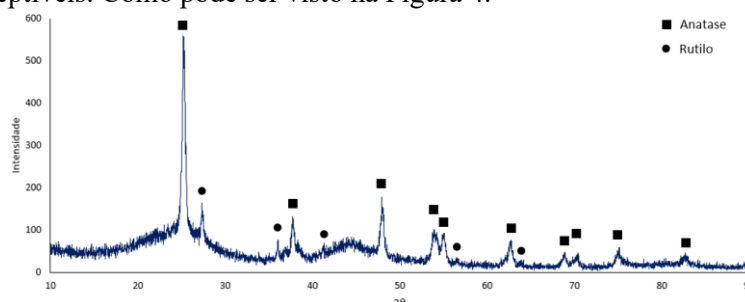
A presença do  $\text{TiO}_2$  na superfície do suporte é imprescindível para satisfatória atividade fotocatalítica, o qual estará em contato direto com a fonte luminosa. Por outro lado, a combinação da grande área interna e a variedade de grupos funcionais na superfície do carvão ativo, proporcionam uma elevada propriedade adsorptiva. Esta, somada com a participação do fotocatalisador, permite a regeneração química dos sítios adsorptivos, potencializando o controle do COV (MURANAKA, 2010). Entretanto, deve-se salientar que a obstrução dos microporos pode interferir negativamente na eficiência do processo, pois reduzem a área interna disponível para a adsorção, além disso, a camada superficial de  $\text{TiO}_2$  pode impedir o alcance de luz no restante, o qual não será fotoativado e, portanto, não acrescentará nos resultados esperados.

### 3.4 Fissorção de $\text{N}_2$ (BET)

Obteve-se uma área superficial de  $702,208 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  para o carvão *in natura* e  $565,315 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  para o CAG impregnado. Além do volume total de poros, sendo  $0,3893 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  e  $0,3796 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , respectivamente.

### 3.5 Difração de Raio X (DRX)

Para a análise das fases cristalinas do  $\text{TiO}_2$ , comparou-se o difratograma com os resultados obtidos pelo trabalho de Oliveira em 2018, cujo a DRX fora realizada para o  $\text{TiO}_2$ -P25 produzido pela Evonik, sem a realização do processo de imobilização em suportes. Comparando os picos esperados para as fases rutilo e anatase e os obtidos após o tratamento térmico realizado, pode-se relatar que as mudanças são, praticamente, imperceptíveis. Como pode ser visto na Figura 4.



**Figura 4.** Difratograma de  $\text{TiO}_2$  evidenciando suas fases cristalinas (rutilo e anatase) em CAG.

Além disso, realizou-se uma comparação com os trabalhos de Xue et al. (2011), o qual apresentou valores para os primeiros oito picos da fase anatase, cuja erro relativo não fora maior que 0,3%. Assim, por meio de ambas comparações, certifica-se que a metodologia aplicada (mufla e posterior calcinação a 500°C) não interferiu no grau de cristalinidade do fotocatalisador, mantendo-o com a presença da mistura entre fases cristalinas de rutilo e anatase.

#### 4. CONCLUSÃO

A partir da idealização de uma nova metodologia de impregnação de TiO<sub>2</sub> em dois diferentes suportes, carvão ativo e zeólita, com dois diferentes solventes, água e etanol, visando a degradação de tolueno gasoso em meio líquido por meio da fotocatalise heterogênea somada ao processo de adsorção, obteve-se resultados muito promissores, principalmente, no que diz respeito às partículas.

A metodologia se mostrou muito eficiente para a utilização do carvão ativo como suporte e água como solvente. Entretanto, para a zeólita, não foi possível verificar impregnação, muito devido a sua estrutura cristalina e poder adsorvivo. Do mesmo modo, a utilização do etanol como solvente apresentou falhas, incluindo uma possível combustão localizada das partículas e, no geral, não resultou em uma imobilização do TiO<sub>2</sub> de maneira eficiente. Fazendo uso de quantidades ótimas de massa de fotocatalisador e volume de solvente, obteve-se um total de 75,2% de impregnação no carvão ativo.

Dado isso, este resultado fora caracterizado pelos métodos de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Fissorção de N<sub>2</sub> (BET) e Difração de Raio X (DRX). Ambas as caracterizações confirmaram a imensa porosidade do carvão ativo selecionado, um recobrimento não uniforme e muito efetivo da superfície, preenchimento parcial dos poros, além de irrelevantes mudanças no grau de cristalinidade, mantendo a mistura entre as fases anatase e rutilo. Vale salientar que o preenchimento dos poros provocou uma possível obstrução, o que acarretaria o desfavorecimento da atividade catalítica, porém, as isotermas de adsorção por meio do BET mostraram que o volume de poros, assim como a área superficial tiveram uma diminuição ínfima, ou seja, uma mudança pouco significativa.

Visto isso, acredita-se que a eficiente imobilização de TiO<sub>2</sub> na superfície do carvão ativo permitirá uma eficaz atividade catalítica, assim como a combinação com as propriedades adsorvivas desse suporte irá auxiliar e acrescentar na degradação do tolueno gasoso quando borbulhado no reator de fase líquida.

Infelizmente, o impedimento na realização de testes no reator em escala piloto devido à interrupção das atividades presenciais na Universidade, impossibilitou a confirmação das hipóteses aqui levantadas, não permitindo a apresentação de dados quantitativos resultantes da degradação do COV.

#### 5. BIBLIOGRAFIA

- ADÁN, C. et al. Concomitant inactivation of *Acanthamoeba* spp. and *Escherichia coli* using suspended and immobilized TiO<sub>2</sub>. **Water Research**, v. 144, p. 512–521, 2018.
- BELLO, M. M.; RAMAN, A. A. A. Synergy of adsorption and advanced oxidation processes in recalcitrant wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, n. 2, p. 1125–1142, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10311-018-00842-0>>.
- BORGES, S. S.; XAVIER L. P. S.; SILVA A. C.; AQUINO S.F. Imobilização de dióxido de titânio em diferentes materiais suporte para o emprego em fotocatalise heterogênea; **Quim. Nova**, v. 39, n. 7, p. 836–844, 2016.
- MURANAKA, N. T. Combinação de adsorção por carvão ativado com Processo Oxidativo Avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo Fenol. **Tese de Doutorado**, p. 165, 2010.
- OLIVEIRA, G. L. Síntese de TiO<sub>2</sub> com diferentes características físicas e químicas e sua aplicação como fotocatalisador no tratamento de efluentes. **Ipen**, 2018.
- TOBALDI, D. M. et al. Fully quantitative X-ray characterisation of Evonik Aeroxide TiO 2 P25®. **Materials Letters**, v. 122, p. 345–347, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.02.055>>.
- WOODFORD, C. Zeólitos. **Explainthatstuff**. Disponível em : <<https://www.explainthatstuff.com/zeolites.html>> acesso julho de 2020.
- XUE, G. et al. Synergy between surface adsorption and photocatalysis during degradation of humic acid on TiO<sub>2</sub>/activated carbon composites. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 765–772, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.063>>.