

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO_2 SUPORTADO
SOBRE CASCA DE ARROZ

MARIA LÚCIA PELLEGRINI ANDRADE

Orientador: Prof. Dr. João Henrique Z. dos Santos

PORTO ALEGRE, NOVEMBRO DE 2006.

AGRADECIMENTOS

A minha família e amigos sempre dispostos a ajudar e incentivar.

Ao meu orientador João Henrique dos Santos pela oportunidade, os ensinamentos e a paciência.

Aos colegas do K-106 pela parceria e apoio em todos os momentos. Um carinho especial a Angélica e Douglas.

Ao professor Celso Camilo Moro pela doação de óxido de titânio e a sempre disponibilidade e boa vontade.

Ao meu supervisor de estágio Enir Fernandes que me deu sempre todo apoio necessário para a conclusão deste.

E a todos que contribuíram com a conclusão deste trabalho, meu sincero muito obrigada.

ÍNDICE

1.	Introdução	4
	
2.	Objetivos	5
	
2.1	Objetivos Gerais	5
	
2.2	Objetivos Específicos	5
	
3.	Pesquisa Bibliográfica	5
	
3.1	Casca de Arroz	5
	
3.2	Processos Oxidativos Avançados (POAs)	7
3.3	Fotocatálise Heterogênea	7
	
3.4	Dióxido de Titânio	1
	0
4.	Parte Experimental	1
	4
4.1	Reagentes e Solventes	1
	4
4.2	Equipamentos	1
	5
4.3	Síntese do Catalisador Suportado	1
	6
4.4	Caracterização do Catalisador	1
	6
4.4.1	Análise Porosimétrica pelo Método BET	1
	6
4.4.2	Espectroscopia de Emissão de Raio-X por Dispersão de Energia (EDS/EDX)	1
	7
4.4.3	Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS)	1
	7
4.4.4	Espectroscopia de Infravermelho (IR e DRIFTS)	1
	7
4.4.5	Espectroscopia de Difração de Raio-X (XRD)	1

5				8
4.5	Testes		Catalíticos	1
			9
5.	Resultados	e	Discusões	1
			9
5.1	Caracterização	do	Catalisador	1
			9
5.1.1	Análise	Porosimétrica	pelo Método	BET
			1
5.1.2	Espectroscopia de Emissão de Raio-X por Dispersão de Energia (EDS/EDX)			2
			0
5.1.3	Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS)			2
			1
5.1.4	Espectroscopia de Infravermelho (IR e DRIFTS)			2
			2
5.1.5	Espectroscopia de Difração de Raio-X (XRD)			2
			3
5.2	Testes		Catalíticos	2
			5
6.	Conclusão			2
			9
7.	Bibliografia			3
			0

1. Introdução

Com a evolução dos processos industriais e o conseqüente surgimento de inúmeros produtos que rapidamente tornaram-se de primeira necessidade, a atividade industrial adquiriu um caráter essencial na sociedade contemporânea. Tais processos industriais utilizam, em muitos casos, grande volume de água contribuindo significativamente com a geração de efluentes. Dentro deste contexto, uma importante parcela dos processos de contaminação pode ser atribuída às atividades das refinarias de petróleo, indústrias químicas, mineradoras, têxteis e papeleiras.

Embora exista a preocupação universal de evitar episódios de contaminação ambiental, estes eventos prejudiciais continuam acontecendo principalmente porque grande parte dos processos produtivos são intrinsecamente poluentes, visto que, ao longo de décadas, a atividade industrial vem produzindo rejeitos gasosos, líquidos e sólidos nocivos ao ambiente. Da mesma forma, processos industriais que utilizam grandes volumes de água contribuem significativamente com a contaminação dos corpos de água, principalmente pela ausência de sistemas de tratamento para grandes volumes de efluentes líquidos produzidos. Por outro lado, não somente atividades industriais acabam produzindo rejeitos. A agroindústria é responsável também por grande quantidade de resíduos gerados. Dentre eles, destaca-se a produção de arroz, cuja quantidade de casca gerada é bastante substancial.

Devido às considerações acima discutidas, este trabalho tem por finalidade estudar uma forma de tratamento quaternário e alternativo para a degradação de compostos orgânicos através da fotocatalise heterogênea. Esse processo de tratamento de efluentes tem sido amplamente estudado nas últimas décadas. Seu princípio envolve a ativação de um semicondutor inorgânico em suspensão por luz solar ou artificial, podendo ocorrer a total destruição ou mineralização da matéria orgânica. Nesse contexto, resíduos de casca de arroz poderiam ser suportes potenciais para a imobilização de fotocatalisadores.

2. Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Investigar a potencialidade de desenvolver catalisadores fotoativos a partir da síntese *in situ* de TiO_2 suportado sobre casca de arroz.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o grau de fotodegradação de poluentes orgânicos (poliaromático, fenol e corante)
- Correlacionar a estrutura e a textura do catalisador com a atividade catalítica
- Avaliar a capacidade de reutilização do catalisador.

3. Pesquisa Bibliográfica

3.1 Casca de Arroz

A produção de casca de arroz no mundo chega a 80 milhões de toneladas por ano. Somente no estado do Rio Grande do Sul foram produzidos 6,310 milhões de toneladas das cascas de arroz na safra de 2004/2005 [1]. Sabendo-se que as cascas representam 20% desse valor, a produção anual desse rejeito no Estado é da ordem de 1.162.000 toneladas. Há alguns anos, quase todo esse material tinha como destino as lavouras e o fundo de rios, num descarte prejudicial e criminoso, liberando gás metano - prejudicial à camada de ozônio - ao se decompor.

Na indústria do arroz temos, como subproduto mais volumoso, as cascas, as quais podem ser aproveitadas de diversas maneiras. A geração de energia através da queima de arroz é uma alternativa praticável do ponto de vista tecnológico, viável de ponto de vista econômico e ética do ponto de vista ecológico, uma vez que existe tecnologia para a conversão, a matéria-prima é abundante na região e todo CO_2 produzido na queima volta para o ciclo do carbono da biosfera terrestre. No caso da geração de energia pela combustão

direta, o resíduo final é a cinza impura. Se ela for utilizada, direta ou indiretamente, para algum fim comercial, se fechará o ciclo da industrialização do arroz sendo possível o total aproveitamento da matéria-prima proveniente da lavoura, já que o farelo, gérmen e outras partes já têm seu destino no mercado como carga em rações. Em suma, uma produção industrial ideal é aquela que gera resíduo zero. Se toda esta casca de arroz disponível no Estado fosse queimada para a geração de energia, a produção resultante, em termos de cinza pura, seria de aproximadamente 209 mil toneladas ao ano (cerca de 18% do peso da casca) [2]. Por outro lado, se esta cinza for descartada no ambiente, provocará poluição, pois se sabe que a cinza gerada na combustão apresenta uma certa quantidade de carbono residual, que é um grave poluente para o solo. Fica evidente que seu aproveitamento adequado resultará em benefício ao processo de conservação ambiental.

Como a cinza contém alto teor de sílica (>92%), isto se torna um resíduo valorizado. No entanto, essa cinza só terá alto valor econômico se tiver alta qualidade, que é mensurada, entre outros fatores, pela elevada superfície específica, tamanho e pureza da sílica gerada. Consequentemente, seria um grande desperdício de matéria-prima nobre jogá-la fora, já que pode ser usada em vários ramos industriais como eletrônica, construção civil, cerâmica, indústria química, fabricações de células fotovoltaicas [3].

O presente trabalho se utiliza das cinzas da casca de arroz como suporte para o catalisador de titânio para fotodegradação de compostos orgânicos. O emprego da casca de arroz como suporte catalítico já foi descrito na literatura. Por exemplo, Chang e colaboradores [4] utilizaram cinza de casca de arroz (sílica amorfa) como suporte para preparação de catalisadores à base de níquel. Estes materiais são frequentemente usados em reações catalíticas, como metanação de CO e CO₂, hidrogenação de óleos insaturados, reação de reforma a vapor e hidrogenação de hidrocarbonetos aromáticos. As cinzas, foram usadas

também, na preparação de catalisadores de cobre para uso da hidrogenação do etanol [5].

3.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Dentre os avanços das tecnologias alternativas para a remediação de efluentes, os processos oxidativos avançados, vêm contribuindo para o desenvolvimento do controle da poluição ambiental.

As vantagens mais significativas para este tipo de procedimentos estão representadas pela eficiência na degradação de compostos orgânicos tóxicos e persistentes (ex.: corantes, compostos organoclorados), produzindo para o meio ambiente produtos minerais inofensivos, sem a necessidade de recorrer à utilização de outros oxidantes químicos mais energéticos e poluentes. Os POAs mais utilizados incluem: oxidação fotocatalítica heterogênea, tratamento com ozônio combinado com H_2O_2 , UVA e ambos, sistemas H_2O_2/UV , Fenton e reações foto-Fenton que utilizam como reagentes o Fe^{2+} e H_2O_2 que tem um alto poder na destruição de contaminantes orgânicos biorefratários semelhantes aos clorofenóis, clorobenzenos e nitrofenóis [6].

O radical hidroxila ($HO\cdot$) possui alto poder oxidante ($E^\circ = + 2,8 V$) e é capaz de remover diversos tipos de espécies contaminantes, através do ataque a substâncias orgânicas. Desse modo, os processos oxidativos avançados têm merecido destaque por apresentarem um elevado potencial no processo de descoloração como também na redução da concentração de compostos biorefratários. Também são bastante eficazes na remoção de poluentes orgânicos e apresentam alto índice de mineralização.

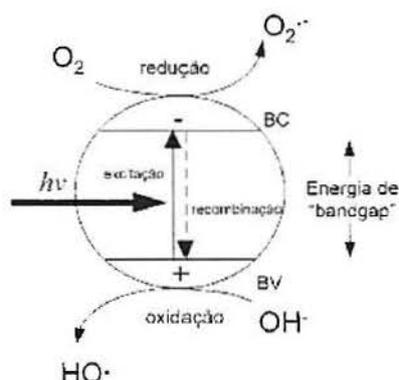
3.3 Fotocatálise Heterogênea

A fotocatálise heterogênea teve sua origem por volta de 1970, quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais baratos, visando a

transformação de energia solar em química [7]. Em 1972, Fujishima e Honda [8] descreveram a oxidação da água em suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. A partir de então, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos.

A possibilidade de aplicação da fotocatalise à descontaminação foi explorada pela primeira vez em dois trabalhos de Pruden e Ollis [9] onde foi demonstrada a total mineralização de clorofórmio e tricloroetileno para íons inorgânicos durante iluminação de suspensão de TiO_2 . Desde então, a fotocatalise heterogênea vem atraindo grande interesse de diversos grupos de pesquisa de todo mundo devido a sua potencialidade de aplicação como método de degradação de poluentes.

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (geralmente TiO_2) por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e por bandas de condução (BC) sendo a região entre elas chamada de intervalo (*band-gap*) (Esquema 1). A absorção de fótons com energia superior à energia do intervalo resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na banda de valência. Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semicondutor e do pH. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais $\text{HO}\cdot$ a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor [10-11].



Esquema 1. (Adaptado da ref. 14)

A eficiência do processo fotocatalítico pode ser otimizada pelo uso de dopantes como Ag, Au, Pt e Pd. Isto pode ser explicado pelo fato de metais de transição poderem diminuir o intervalo (*band-gap*) do semicondutor, favorecendo a transferência do elétron da banda de valência para a banda de condução [12], também podendo influenciar no fenômeno de recombinação elétron/lacuna que ocorre na superfície do fotocatalisador. A dopagem do catalisador é comumente empregada em trabalhos de desinfecção, pois alguns dopantes como a prata apresentam, por si só, propriedades biocidas.

Sistemas comerciais que utilizam fotocatalise heterogênea com TiO_2 como catalisador objetivando desinfecção, já são realidade, como é o caso de dois projetos financiados pela NASA, o Bio-KES (projetado para eliminar gás etileno de locais para armazenamento de frutas e vegetais) e o AiroCide TiO_2 (para eliminar microrganismos patogênicos do ar, principalmente os utilizados para bioterrorismo, como o Anthrax) [13]. No Japão, uma das aplicações mais importantes é o uso de azulejos auto-esterilizantes para salas cirúrgicas, os quais permanecem continuamente ativos, enquanto houver iluminação [14].

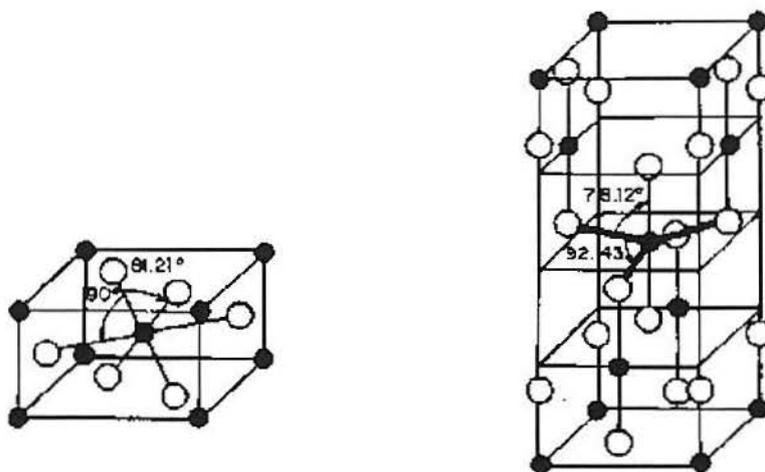
A luz pode exercer um grande efeito numa molécula porque quando esta absorve luz, sua habilidade de ganhar ou perder elétrons é alterada. Um tratamento químico, aplicado neste caso, tem a finalidade de melhorar a

qualidade da amostra tratada pela eliminação de compostos tóxicos, como também a formação de intermediários biodegradáveis. Os processos de transferência de elétrons podem gerar espécies altamente oxidantes ($\text{HO}\cdot$) que por sua vez podem ser usadas para decompor poluentes em produtos menos perigosos.

3.4 Dióxido de Titânio

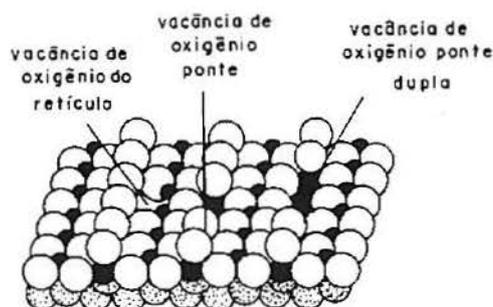
Muitos semicondutores como TiO_2 , CdS , ZnO e Fe_2O_3 podem agir como sensibilizadores em processos de oxidação e redução mediados pela luz devido a sua estrutura eletrônica. Entretanto, a combinação de fotoatividade e fotoestabilidade não é muitas vezes satisfeita. Por exemplo, o semicondutor CdS , que apesar de absorver radiação de até 510 nm, sofre fotocorrosão quando irradiado, gerando Cd^{2+} e enxofre [15], inviabilizando sua utilização em processos de descontaminação. Entre os semicondutores, o TiO_2 é o mais amplamente estudado devido principalmente a sua toxicidade, fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH [16].

Tem sido demonstrados que a atividade fotocatalítica e o mecanismo de reação do TiO_2 são influenciados pela estrutura, defeitos e impurezas, morfologia da superfície e interface, entre outros fatores. Dependendo das faces cristalinas presentes, as quais vão variar com o pré-tratamento e preparação do TiO_2 , partículas com estrutura anatase ou rutilo são obtidas [17-18]. Muitos pesquisadores argumentam que a forma rutilo é menos fotoativa que a anatase ou até mesmo que não possui atividade fotocatalítica, enquanto outros atribuem uma atividade seletiva junto a certos substratos. Em consequência do exposto, a forma anatase é preferencialmente usada [Esquema 2].



Esquema 2. Cella unitária de TiO₂. (a) rutile e (b) anatase [14]

O TiO₂ pode ser preparado a partir de diferentes sais (sulfato, cloreto) os quais podem deixar sobre sua superfície quantidades de impurezas aniônicas que afetam as propriedades do óxido. O comportamento de adsorção de uma superfície de TiO₂ livre de defeitos é bem diferente da superfície real na qual a presença de defeitos conduz à maior atividade fotocatalítica. A superfície livre de defeitos é composta de colunas de átomos de oxigênio (sobre a camada de superfície) ligados em ponte com os átomos de titânio. Alguns tipos de defeitos podem ser produzidos pela remoção de um átomo de oxigênio da ponte ou um átomo de oxigênio do retículo do TiO₂. As vacâncias de oxigênio conferem propriedades de oxidação-redução, além de favorecer processos de adsorção sobre a superfície de TiO₂ [Esquema 3].



Esquema 3: Modelo estrutural da superfície do TiO₂ rutila [14]

Entre os diferentes fabricantes, o TiO₂ fabricado pela Degussa, TiO₂ P25 (80% anatase), é o mais comumente utilizado devido a sua alta fotoatividade quando comparado a de outras fontes. Isso se deve a sua relativa alta área específica, em torno de 50 m²/g, e a sua complexa microestrutura cristalina resultante de seu método de preparação que promove melhor separação de cargas inibindo a recombinação [19]. No entanto, apesar de o TiO₂ ser considerado o semicondutor mais fotoativo, a recombinação elétron/lacuna é apontada como o principal limitante para o rendimento total do processo. Algumas tentativas para tentar minimizar tal recombinação têm sido estudadas tal como a incorporação de metais à sua estrutura cristalina ou à sua superfície. Para a fotodegradação de 1,4-diclorobenzeno, por exemplo, foi observado um aumento de 37% na atividade fotocatalítica do TiO₂ com prata fotodepositada, com relação ao TiO₂ puro [20].

Uma grande variedade de classes de compostos orgânicos tóxicos é passível de degradação por fotocatalise heterogênea. Na maior parte, a fotodegradação leva à total mineralização dos poluentes gerando CO₂, H₂O e íons do heteroátomo presente. Algumas classes de compostos passíveis de degradação por fotocatalise são alcanos, cloroalifáticos, álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis, clorofenóis, herbicidas, surfactantes e corantes. A Tabela 1 apresenta alguns exemplos recentes de trabalhos da literatura envolvendo a degradação de compostos orgânicos por fotocatalise heterogênea, empregando TiO₂.

Tabela 1: Exemplos de trabalhos recentes da literatura empregando TiO₂ em fotocatalise.

Substratos	Comentários	Ref
Laranja de acridina Brometo de etidium	Catalisador em suspensão aquosa. Degradação dependente de pH, e presença de H ₂ O ₂ , KBrO ₃ , (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ .	21
Preto remazol B Alaranjado remazol 3R Amarelo remazol RNL	Tratamento eletroquímico e fotoeletroquímico para corantes têxteis	22
Anilina Ácido salicílico	Destruição fotocatalítica de orgânicos usando TiO ₂ no ânodo com simultânea produção de H ₂ O ₂ no cátodo.	23
Etil Violeta	Catalisador em suspensão aquosa.	24
Fenol	Catalisador em suspensão aquosa. Efeitos da fotodegradação com adição de H ₂ O ₂ .	25
Black 168	Catalisador em suspensão aquosa. Degradação dependente do tamanho dos poros e tempo de imersão da membrana.	26 (a)
Diclofenaco	Catalisador em suspensão aquosa. Degradação dependente da variação do substrato e do catalisador.	27
Aminas primárias	Catalisador em suspensão aquosa. Degradação dependente de pH.	28
Azul de metileno	Catalisador em suspensão aquosa. Foi usado o óxido de titânio comercial, Degussa P-25	29 (b)

(a) sistema suportado em Al_2O_3 (b) cobertura uniforme de carbono

Entre as mais recentes aplicações da fotocatalise heterogênea, algumas estão sendo desenvolvidas por companhias japonesas e já começaram a ser industrializadas como: a) desodorização de ambientes através da utilização de filtros impregnados com TiO_2 , que sob iluminação é capaz de degradar substâncias causadoras de mau odor; b) tintas fotocatalíticas para revestimentos anti-bactericidas e auto-limpantes de paredes de centros cirúrgicos; c) vidros e espelhos anti-embaçantes, onde a característica super-hidrofílica do TiO_2 quando iluminado com luz UV é aproveitada. Neste caso, a água espalha rapidamente formando um filme uniforme sobre a superfície ao invés de gotículas evitando o embaçamento; d) vidros auto-limpantes para iluminação de túneis, onde a formação de filme de poeira oleosa na superfície dos holofotes pode ser destruída por fotocatalise, mantendo assim o vidro sempre limpo [30].

4. Parte Experimental

Neste trabalho fez-se uso de três compostos orgânicos diferentes - naftaleno, fenol e azul de metileno - para testar a metodologia da fotocatalise heterogênea com TiO_2 suportada por casca de arroz.

4.1 Reagentes e Solventes:

Os solventes utilizados neste trabalho foram o hexano (Merck) e água ultrapura Milli-Q (purifications Parck, Quetin Yvelines Cedex).

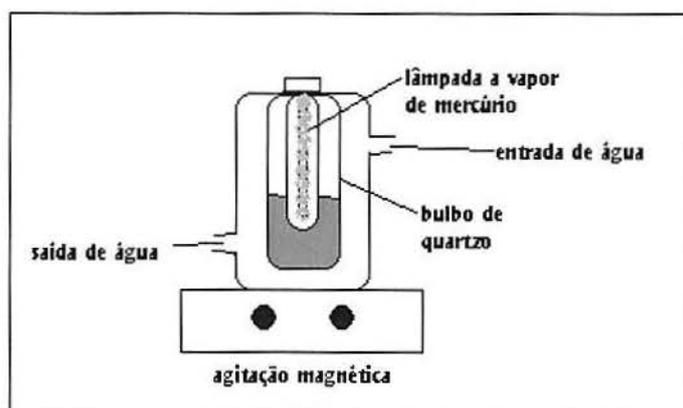
Os reagentes utilizados foram ácido clorídrico (Merck), hidróxido de sódio (Quimex), tetracloreto de titânio - densidade $1,73 \text{ gmL}^{-1}$ - (Merck), dióxido de titânio (P25 Degussa), fenol (Merck), naftaleno (Merck) e azul de metileno (Merck).

Foi utilizado também casca de arroz gentilmente cedido por produtores agrícolas da região de Criciúma, Brasil.

4.2 Equipamentos:

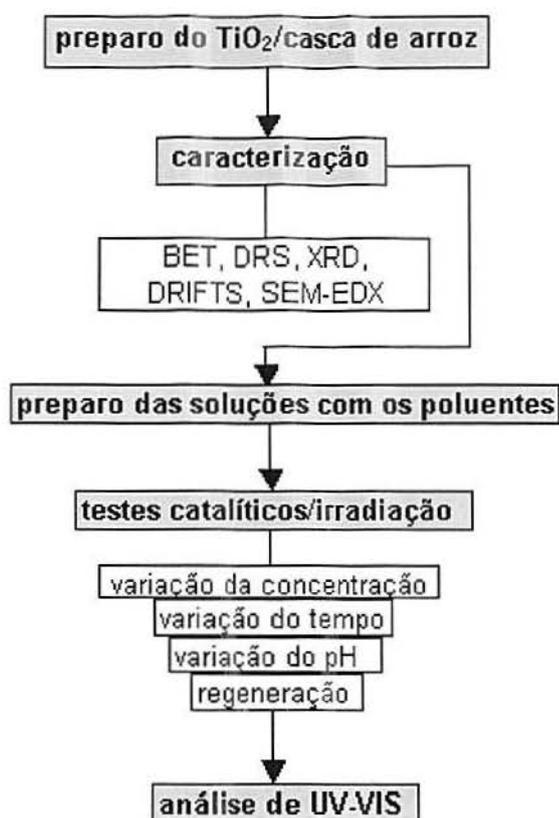
- Medidor de pH modelo TPH - 2 Testa - Tecnologia Eletrônica, eletrodo Digimed.
- Sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore) resistividade $18 \text{ M}\Omega$.
- Para se processar a fotocatalise utilizou-se um reator fotoquímico de bancada (0,5 L de capacidade), equipado com refrigeração por água e agitação magnética. A radiação ultravioleta foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 220 W (sem bulbo protetor), inserida na solução por meio de um bulbo de quartzo (Esquema 4). A fotodegradação foi acompanhada por

espectroscopia de Ultravioleta-Visível (Varia Cary 100) em uma faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm.



Esquema 4: Reator fotoquímico de bancada

Este trabalho envolve etapas de síntese de catalisador, caracterização e avaliação das reações de fotodegradação de poluentes orgânicos, conforme Esquema 5, que será a seguir detalhado.



Esquema 5: Fluxograma da metodologia utilizada

4.3 Síntese do Catalisador Suportado:

Em uma preparação típica, cerca de 21 mL (191,5 mmol) de TiCl_4 foram solubilizados em 20 mL de hexano, sob atmosfera inerte. Uma vez homogeneizada a solução, essa foi adicionada a cerca de 30 g de casca de arroz, previamente moída e lavada abundantemente com água. O sistema foi deixado agitar por 45 min. O solvente foi evaporado à pressão atmosférica. O sólido resultante foi calcinado ao ar, por 6 h a 450°C .

4.4 Caracterização do catalisador

4.4.1) Análise Porosimétrica pelo Método BET:

Para a determinação da área específica, de volume e diâmetro de poro empregou-se a técnica de adsorção física de N₂, na temperatura normal de ebulição (-196 °C), utilizando-se o aparelho V-Moldels de Micromeritics Gemini. As isotermas de BET foram obtidas na faixa de pressão de 45 a 160 mmHg usando-se N₂ super seco.

Cerca de 0,2 g de catalisador foi submetido a um pré-tratamento térmico a 110 °C sob vácuo de 15×10^{-6} mmHg por aproximadamente 4 horas. Após este procedimento, submeteu-se o catalisador à adsorção de nitrogênio. Os parâmetros texturais foram calculados pelos métodos de Brunauer-Emmet-Teller (BET).

4.4.2) Espectroscopia de Emissão de Raio-X por Dispersão de Energia (EDX):

A análise foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura-espectrômetro de energia dispersiva de raios-X JEOL, modelo JSM 5800, operando em 20KW. A amostra foi depositada sobre a superfície de uma fita adesiva dupla face, aderida ao porta-amostra de alumínio e metalizada com uma camada de ouro.

4.4.3) Espectroscopia de Refletância Difusa (UV-DRS):

A refletância difusa no UV-VIS foi medida em um espectrômetro Varian Cary 100 em uma faixa de 200 a 800 nm. As amostras foram analisadas na forma de pastilha.

4.4.4) Espectroscopia de Infravermelho(IR e DRIFTS):

As análises foram realizadas em um espectrômetro Bomem. Os espectros foram obtidos com 32 varreduras e 4 cm^{-1} de resolução, as amostras de infravermelho foram preparadas em KBr através da mistura de cerca de 1 % do adsorvente analisado. A análise de DRIFTS foi feita com o adsorvente masserado e contou com o auxílio de um acessório para sólidos.

4.4.5) Espectroscopia de Difração de Raio-X (XRD):

Os difratogramas dos materiais foram obtidos no Instituto de Geociências da UFRGS utilizando-se um aparelho da marca Rigaku, modelo DMAX 2200. Como fonte de radiação, a linha de emissão de cobre ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0,154\text{ nm}$), com voltagem de aceleração do tubo de emissão de 40 kV, corrente de 17,5 mA e velocidade de varredura de $2^\circ 2\theta\text{ min}^{-1}$.

4.5 Testes Catalíticos

As três soluções aquosas com os poluentes orgânicos foram preparadas da mesma maneira, porém com concentrações diferentes, a partir de uma curva de calibração e tendo em vista o coeficiente de absorvidade molar característico de cada composto (Tabela 2). As preparações foram realizadas com aquecimento brando e agitação constante para facilitar a dissolução dos componentes.

Tabela 2: Concentração, comprimento de onda máximo de absorção, absorvância e absorvância molar dos compostos orgânicos utilizados como substrato

	Naftaleno	Fenol	Azul de Metileno
Concentração (ppm)	2,16	50	8
Comprimento de onda máximo de absorção (nm)	219	243	292
Absorvância	0,679	1,3	0,772
Coefficiente de absorvância ($L \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$) ¹⁾	40416,66	24440	308800

Realizaram-se ensaios em escala laboratorial para verificar a atividade do catalisador previamente sintetizado conforme item 3.3. Foram feitos os mesmos testes para cada um dos compostos orgânicos. Em todos os casos, alíquotas de 150 mL foram tomadas em intervalos de tempo pré-estabelecidos (5; 10; 15; 30 e 60 minutos), sendo posteriormente submetidos à análise de espectrofotometria de UV-VIS, com cubetas de quartzo (5 mL e 1 cm de caminho óptico), para verificar se ocorreu a degradação dos compostos pela diminuição da absorvância através dos obtidos.

O estudo investigou o efeito de algumas variáveis que poderiam influenciar no processo fotocatalítico, entre eles a concentração do catalisador (de 0 até 6,25 mmóis de titânio) e a variação do pH (de 2 até 8). Também foi avaliada a capacidade de reutilização do óxido sintetizado com casca de arroz e com o comercial (P25 Degussa).

Sempre que adicionado catalisador às amostras, fez-se uso de uma centrífuga para permitir que as análises de ultravioleta fossem feitas, sem que

houvesse potencial fenômeno de espalhamento devido a partículas do catalisador suspensas na solução.

5. Resultados e Discussões

5.1 Caracterização do Catalisador

5.1.1) Análise Porosimétrica por adsorção de nitrogênio:

Os dados obtidos na caracterização textural da amostra, calculados pelo método BET encontram-se descritos na Tabela 3:

Tabela 3: Propriedades texturais do catalisador sintetizado.

Catalisador	Área específica (S_{BET}) (m^2g^{-1}) 1)	Volume do poro (V_p) (m^3g^{-1}) 1)	Diâmetro do poro (D_p) (Å)
TiO ₂ /casca	105	0,18	6,7

Os dados de área específica são relativamente altos, próximos de Alumina e Sílica comerciais.

5.1.2) Espectroscopia de Emissão de Raio-X por Dispersão de Energia (EDS/EDX):

A Figura 1 apresenta o espectro de EDX do catalisador, mostrando os principais constituintes: C, O, Si e Ti. De acordo com essa análise, existe um grande teor de C residual da casca de arroz, sugerindo que deve haver um compósito de carvão com sílica no catalisador gerado.

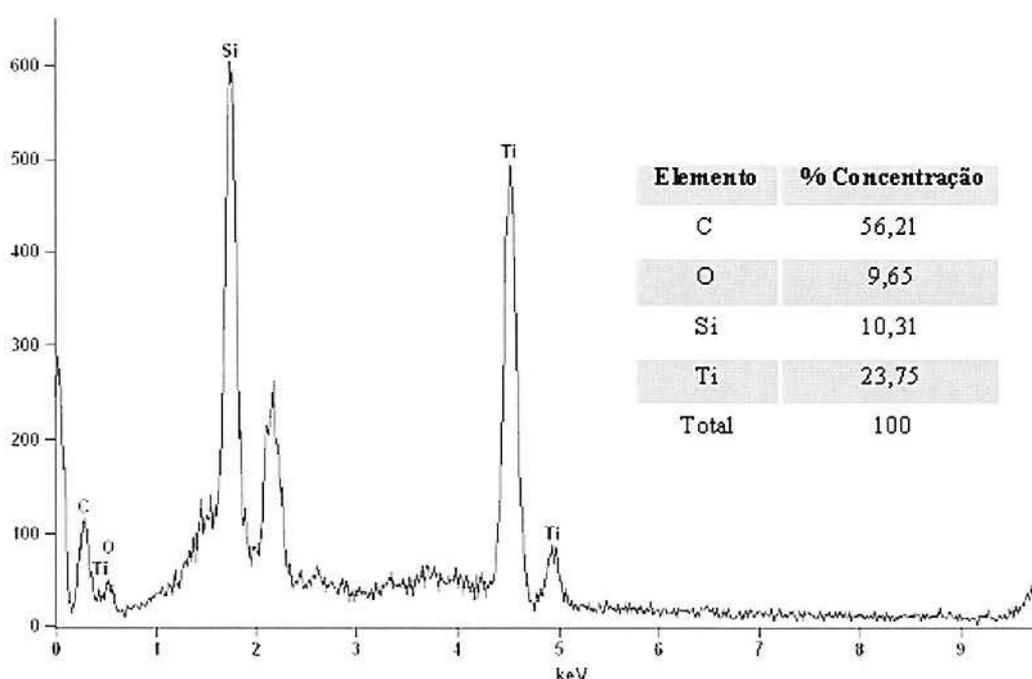


Figura 1: EDX do TiO_2 /casca - no detalhe tabela com o percentual da concentração em peso de cada elemento presente no catalisador.

O mapeamento da distribuição do Ti nos grãos do catalisador foi avaliado por EDS/EDX através da medida de análise elementar em vários pontos (Figura 2).

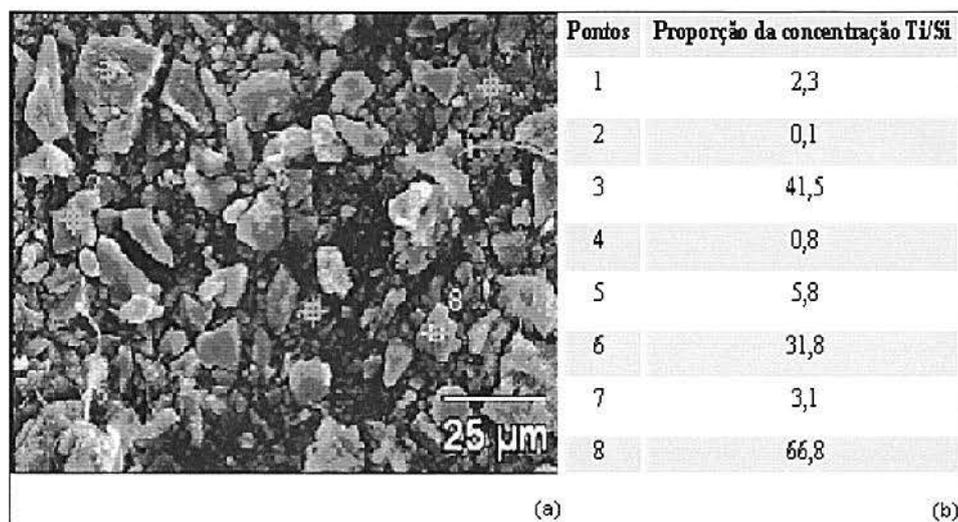


Figura 2: (a) MEV: imagem do TiO_2 /casca (b) tabela de distribuição da concentração de Ti/Si em diversos pontos do catalisador realizado pelo microscópio

De acordo com a Figura acima, a distribuição de Ti/Si variou de 0,1 a 66,8, demonstrando que a distribuição do catalisador sobre o suporte é bastante heterogênea.

5.1.4) Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS):

A análise de DRS realizada na região de 200 a 800 nm determinou os máximos de absorção dos catalisadores sintetizados (com casca de arroz) e do comercial (P25 Degussa), resultado este mostrado na Figura 3. Ambos os sistemas apresentam máximos na mesma região, em aproximadamente 310 nm, confirmando a geração de TiO_2 a partir da calcinação do sistema suportado.

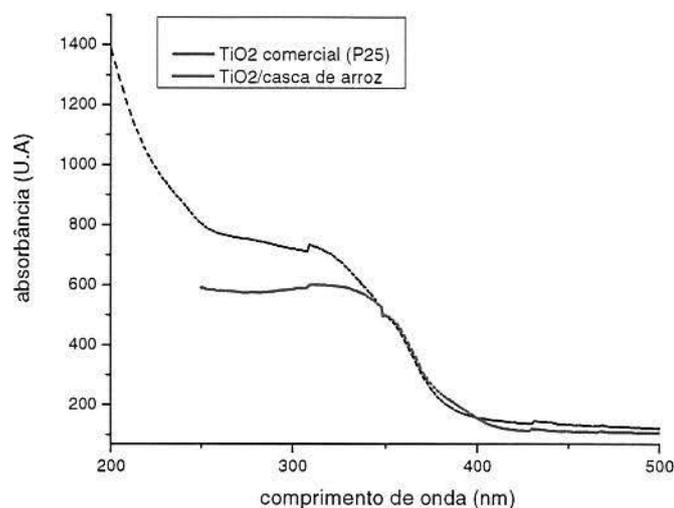


Figura 3: Espectros de Refletância Difusa sobrepostos dos óxidos de titânio sintetizado (TiO₂/casca) e comercial (P25 Degussa)

5.1.5) Espectroscopia de Infravermelho (IR e DRIFTS):

O espectro de DRIFTS (Figura 3) é caracterizado por uma banda a 960 cm⁻¹, atribuída a Ti-O-Si. Considerando que DRIFTS é uma técnica de superfície, esse resultado sugere que a espécie de Ti é formada preferencialmente na superfície do suporte. Por outro lado, o espectro de transmitância (Figura 4), revela grupos funcionais ao longo de toda a amostra, indicando a presença de sílica: bandas em 1085 e 810 cm⁻¹, referentes as ligações Si-O-Si e entre 700 e 400 cm⁻¹ típicas da presença de TiO₂, nos comprova que a amostra foi analisada como um todo.

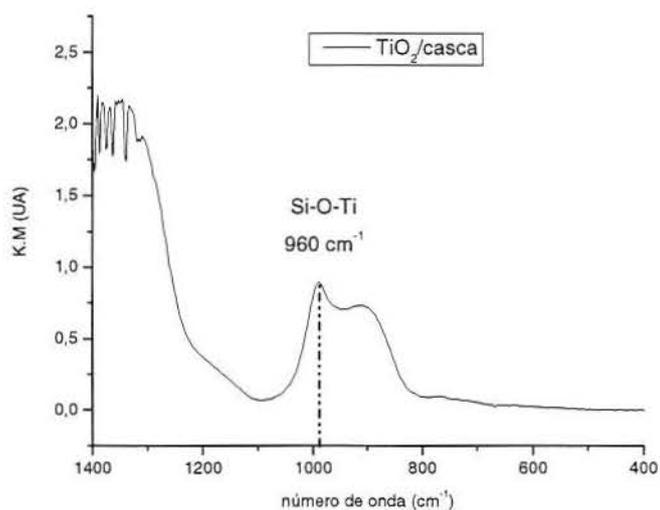


Figura 4: Análise de DRIFTS do óxido de titânio com casca de arroz sintetizado.

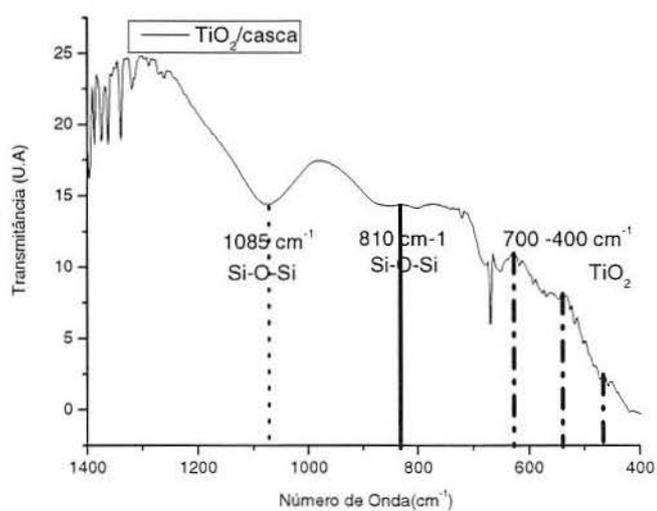


Figura 5: Análise de IV do óxido de titânio com casca de arroz sintetizado.

5.1.6) Espectroscopia de Difração de Raio-X (XRD):

A amostra de óxido de titânio sintetizado com casca de arroz foi caracterizada através de análise de XRD, a qual resultou no difratograma mostrado na Figura 6 onde pode-se observar o pico referente à presença de óxido de titânio (anatase) ($2\theta = 25$).

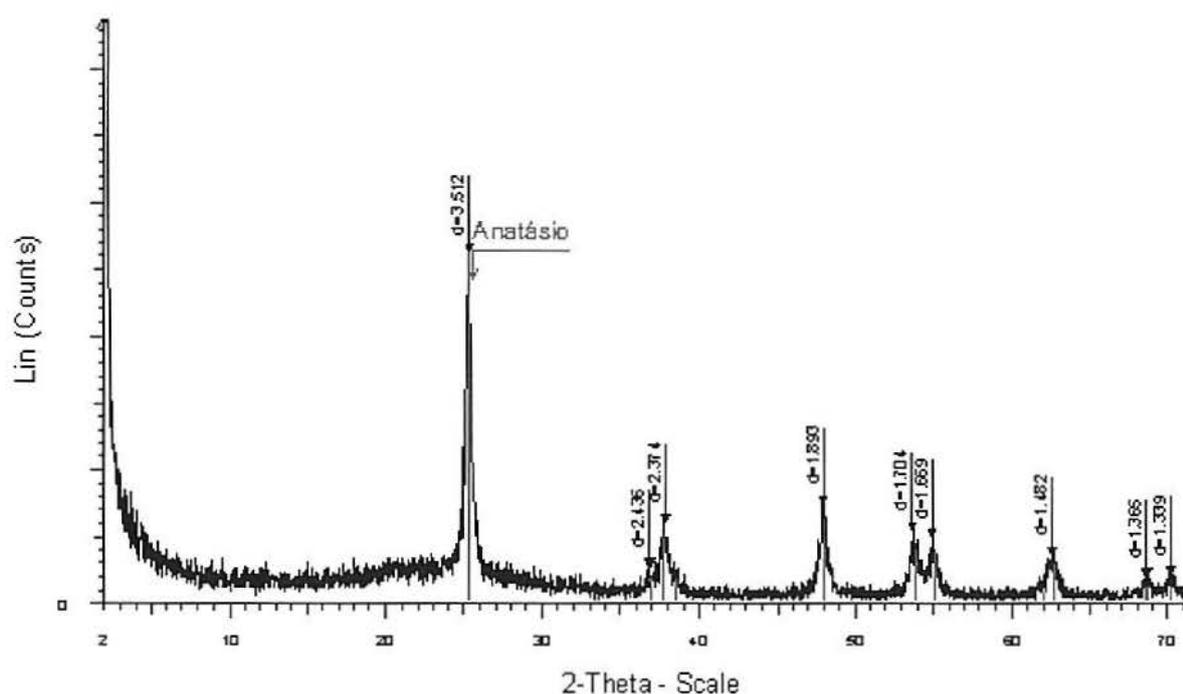


Figura 6: Difratograma do catalisador sintetizado com casca de arroz.

O tamanho do grão foi calculado a partir da equação de Scherrer que é mostrada a seguir na equação 1:

$$t = 0,9 \lambda / B \cos(B\theta) \quad (\text{equação 1})$$

Onde: t = tamanho do grão

λ = comprimento de onda do filamento de cobre (1,54 Å)

B = largura a meia altura

$B\theta$ = ângulo do pico

O valor encontrado foi de 2,85 nm demonstrando que as partículas são nanocristalinas.

5.2 Testes Catalíticos

Testes iniciais com naftaleno e o fenol apresentaram problemas de repetibilidade. O corante Azul de Metileno apresentou um melhor comportamento. Seu espectro típico no UV-vis é apresentado na Figura 7.

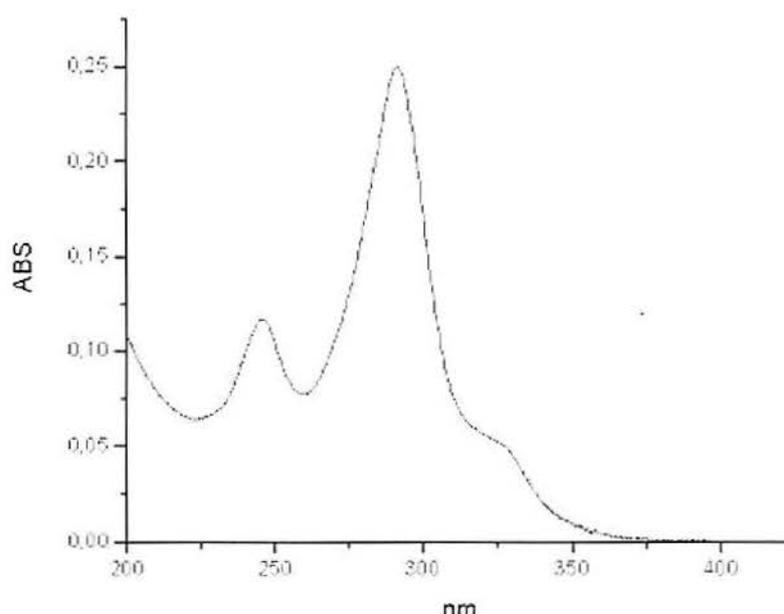


Figura 7: Espectro UV-VIS típico de uma solução do corante de azul de metileno

Com o objetivo de escolher a melhor concentração de substrato para se realizar os testes catalíticos foram preparadas diversas soluções de naftaleno, fenol e azul de metileno com concentrações diferentes. Estas foram analisadas em espectroscopia de UV/VIS e logo após traçado um gráfico com a respectiva curva de calibração, para determinar a faixa de linearidade da concentração.

A Figura 8 apresenta a curva de calibração encontrada para o azul de metileno ($R^2 = 0,9994$), na qual foi escolhido trabalhar com a concentração de 8,0 ppm - ponto acima do ponto médio da curva - pois será mais fácil de se observar as degradações que ocorrerão durante os testes.

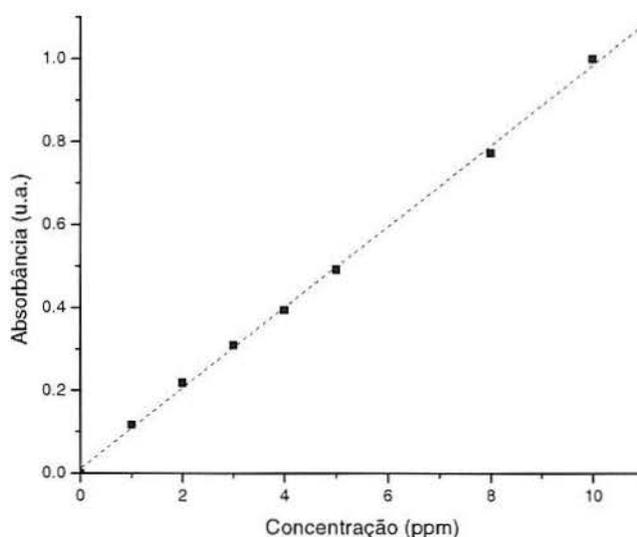


Figura 8: Curva de calibração encontrada para o corante azul de metileno
($R = 0,9994$)

O primeiro teste realizado foi o da influência do tempo de irradiação com a amostra pura, com o catalisador sintetizado (TiO_2 /casca de arroz) e com catalisador comercial (P25 Degussa). Os resultados encontram-se apresentados na Figura 9:

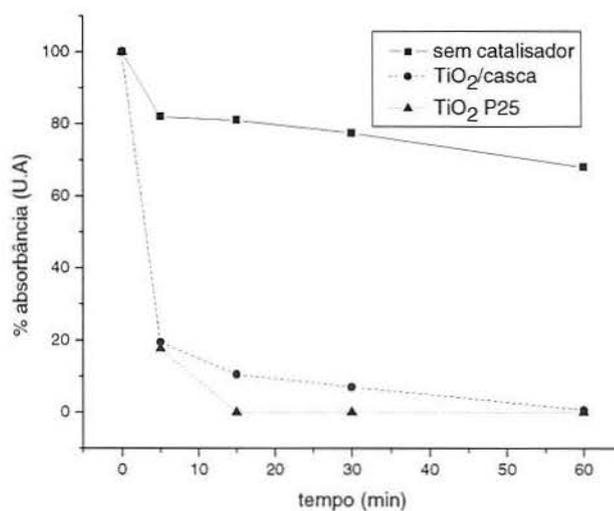


Figura 9: Comparação da fotodegradação com a solução do corante azul de metileno puro, o catalisador sintetizado e o catalisador comercial

A Figura 10 mostra a degradação do corante durante o tempo de processamento fotoquímico. Pode-se constatar que o catalisador, tanto o sintetizado, como o comercial, é fundamental no processo, já que quando somente se irradiou luz na amostra pura não conseguiu se chegar a 70% de degradação em 1 hora de irradiação. Quando se faz uma comparação entre os dois catalisadores, observa-se que a degradação é mais rápida no início do processo, onde os primeiros 5 minutos foram suficientes para a redução de, aproximadamente, 80% da absorbância inicial. Para degradar por completo a solução contendo o catalisador com casca de arroz, foi necessária 1 hora irradiação, enquanto para o catalisador comercial foi preciso 15 minutos.

Como em 15 minutos conseguiu-se diminuir mais do que 50% da absorbância inicial, este tempo foi fixado para se realizar os demais testes. A seguir, foi avaliado o efeito da variação da concentração do catalisador sintetizado pela sua absorbância. Trabalhou-se em uma faixa de zero a 6,25 mmóis de titânio presente na amostra (Figura 9).

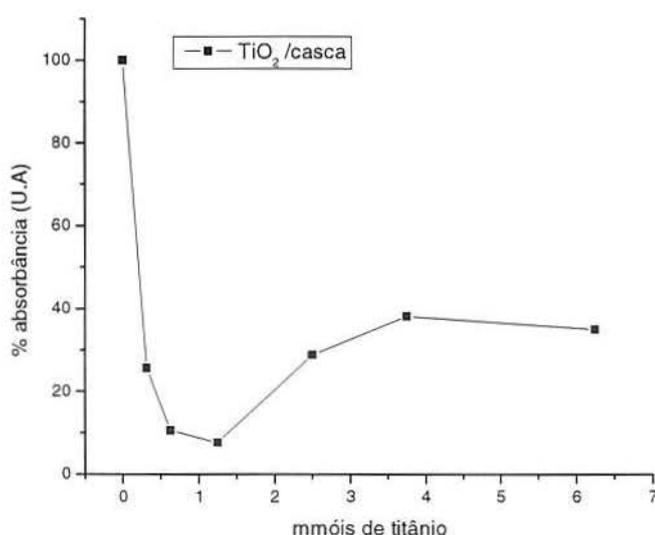


Figura 10: Observação do percentual da degradação fotoquímica de acordo com a variação da massa de catalisador utilizado.

De acordo com a Figura 10, a melhor degradação fotoquímica observada ocorreu em 1,25 mmóis, como mostrado. Observa-se que o aumento da concentração de Ti acarreta uma degradação de corante mais efetiva em 15 min até o valor de 1,25 mmóis. Após, para maiores valores de concentração, a capacidade de degradação diminui, ficando a taxa de redução de absorção na ordem de 70 %. Como essa variação do teor de Ti implicou a variação na massa de catalisador utilizado, é possível que o aumento de sólido no reator esteja influenciando o processo catalítico através de efeitos de espalhamento, por exemplo.

O efeito da variação do pH da solução do corante azul de metileno na eficiência de degradação fotoquímica foi também avaliado. Esse foi variado de 2 até 8.

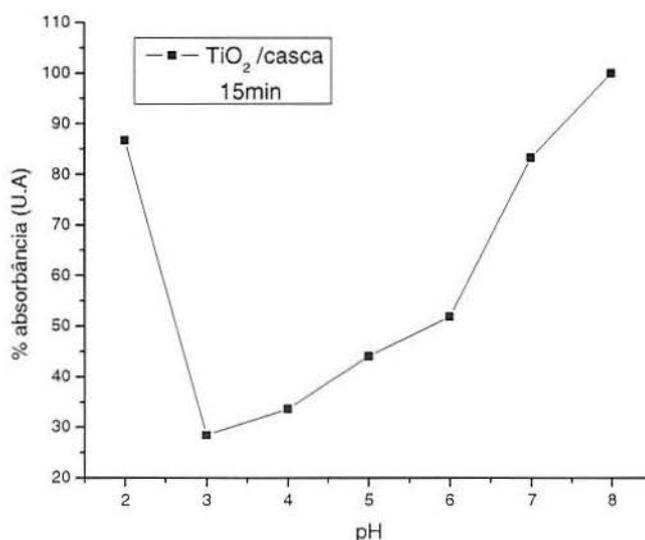


Figura 11: Observação do percentual da degradação fotoquímica de acordo com a variação do pH da solução do corante azul de metileno.

Analisando a Figura 11, observa-se que a melhor degradação fotoquímica ocorreu no pH 3. Normalmente o processo de fotocatalise envolvendo o uso de TiO_2 é favorecido em meio ácido ($\text{pH} < 6$), em razão de importantes modificações das propriedades superficiais do catalisador, as quais estão relacionadas com o ponto isoelétrico ou ponto de carga zero do catalisador. No caso do TiO_2 o ponto isoelétrico ocorre com um valor de $\text{pH} = 6$. Para valores de pH inferiores a 6, a superfície do TiO_2 apresenta uma concentração de cargas positivas que favorece a migração dos elétrons foto-produzidos e suprime a recombinação do par elétron-lacuna, levando assim a um incremento na eficiência do processo fotoquímico [31]. No presente caso, o efeito do suporte carvão-sílica parece ter alterado as condições do ponto isoelétrico, deslocando o máximo de atividade catalítica para valores de pH inferiores.

Foi realizado também um estudo da capacidade de reutilização do catalisador sintetizado. As condições para esta sequência de experimentos foram fixadas em 15 minutos de exposição à radiação UV utilizando 150 mL de solução de azul de metileno com concentração de 8 ppm. A primeira absorbância foi lida no espectrofotômetro de UV-VIS e, em seguida a amostra foi filtrada a vácuo e utilizada novamente nas mesmas condições. A segunda leitura resultou em 58% da absorbância inicial. Quando foi feita a terceira leitura, encerrou-se o teste pois houve menos de 50 % de degradação em relação à primeira medida.

6. Conclusão

A metodologia utilizada para degradar compostos orgânicos se mostrou muito eficiente frente ao corante azul de metileno. Comparado com o catalisador comercial (P25 Degussa), o catalisador sintetizado com a casca de arroz apresentou resultados muito satisfatórios mostrando-se eficiente na degradação deste corante. Verificou-se que as variáveis independentes (pH, tempo e concentração do catalisador) escolhidas no estudo da degradação são significativas ao sistema na faixa estudada e que é possível reutilizar o catalisador sintetizado até 2 vezes se alcançando menos do que 50% da degradação do catalisador de partida.

7. Bibliografia

- [1] Disponível em [http:// www.iraga.rs.gov.br](http://www.iraga.rs.gov.br), acessada em setembro de 2006.
- [2] Foletto, E. L.; Hoffman, R.; Química Nova, 2005, 28, 6.
- [3] Houston, D. F.; Rice Chemistry and Technology, American Association of Cereal Chemists, Inc.; St. Paul; USA, 1972.
- [4] Chang, F. W.; Hsiao, T. J.; Chung, S. W.; Lo, J.; Appl. Catal.; 1997, 164, 225.
- [5] Chang, F. W.; Kuo, M. S.; Lee, K. C.; Appl. Catal.; 2003, 246, 253.
- [6] Safarzadeh - Amiri, A.; Bolton, J. R.; Wat. Res. 1997, 31,787.
- [7] Nogueira, R.F.P; Jardim, W.F.; Química Nova; 1998, 21, 69.
- [8] Fujishima, A.; Honda, K.; Nature (London) 1972, 238, 37.
- [9] Pruden, A.; L.; Ollis, D. F.; J. Catal.; 1993, 83, 404.
- [10] Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. f., Química Nova, 1998, 21,130.
- [11] Kondo, M. M.; Jardim, W. F.; Water Res.; 1991, 25, 823.
- [12] Disponível em http://science.nasa.gov/headlines/y2002/01feb_anthrax.htm, acessada em setembro de 2006.
- [13] Tryk, D. A.; Fujishima, A.; Honda, K.; Electrochim. Acta. 2000, 45, 2363.
- [14] Williams, R.; J Phys. Chem. 1960, 32, 1505.
- [15] Hoffmann, M. R.; Choi, W.; Bahnemann, D. W.; Chem. Rew. 1995, 95, 69.
- [16] Ziolli, R.L.; Jardim, W.F.; Química Nova 21 (1998) 319.
- [17] Bredow, T.; Jug, K.; Surf. Sci. 1995, 99, 285.
- [18] Bickley, R. I.; Gonzalez-Carreno, T.; Lees, J. S.; Palmisano, L.; Tilley, R. J. D.; J. Solid State Chem. 1991, 92, 178.
- [19] Lee, W.; Shen, H-S.; Dwight, K.; Wold, A.; J. Solid State Chem. 1993, 106, 288.
- [20] Faisal, M.; Tariq, M. A.; Muneer, M., Dyes and Pigments, 2007, 72, 233.
- [21] Castanho, M.; Malpass, R. P.; Motheo, A. J.; Química Nova, 2006, 29, 5.

- [22] Leng, W. H.; Zhang, Z.; Ni, J.; Cao, C. N.; *Applied Catalysis*, 2006, 300, 24.
- [23] Chen, C., Lu, C.; Chung, Y.; *J. of Photochemistry and Photobiology*, 2006, 181, 120.
- [24] Kabir, M. F.; Vaisman, E.; Langford, C. H.; Kantzas, A.; *Chem. Engineering Journal*, 2006, 118, 207.
- [25] Zhang, H.; Quan, X.; Chen, S.; Zhao, H.; Zhao, Y.; *Separation and Purification Technology*, 2006, 50, 147.
- [26] Calza, P.; Sakkos, V. A.; Albanis, T., Medana, C.; Dimou, A.; Pelizzetti, E.; *Applied Catalysis*, 2006, 67, 169.
- [27] Peng, T.; Haibo, S.; Xiao, J.; Lui, H.; Qin, J.; *J. Of Non-Crystalline Solids*, 2006, 352, 3167.
- [28] Lin, L., Lin, W.; Zhu, Y. X.; Zhao, B. Y.; Xie, Y. C.; He, Y.; Zhu, Y. F.; *J. of Molecular Catalysis*, 2005, 236, 46.
- [29] Passos, J. A.L.; Pereira, F. A.; Tomich.; *Water Sci. Tech.*, 1994, 29, 105.
- [30] Freire, R. S.; Pelegrini, R.; Kubota, L. T.; *Química Nova*, 2000, 504.
- [31] Torre, M. ; Marina, M. L; *Critical Reviews in Anal. Chem.* ; 1994, 24, 327.