

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Avaliação da conversão catalítica de monoaromáticos derivados do petróleo em água utilizando materiais nanoestruturados

AUTORES:

Mirna F. Farias¹, Lidiane A. Moraes¹, Maria J. F. Costa¹, Antonio S. Araujo¹, Yldeney S. Domingos², Francisco L. Castro², Glauber J. T. Fernandes²

INSTITUIÇÃO:

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Laboratório de Catálise e Petroquímica, Instituto de Química, 59078-970, Natal RN

²Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis, Laboratório de Química Ambiental, 59063-400, Natal RN

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

AVALIAÇÃO DA CONVERSÃO CATALÍTICA DE MONOAROMÁTICOS DERIVADOS DO PETRÓLEO EM ÁGUA UTILIZANDO MATERIAIS NANOESTRUTURADOS

Abstract

Environmental protection agencies have shown concern for groundwater contamination from oil-derived compounds, such as gasoline. This presents in its composition BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes) compounds that are considered hazardous. Among the various existing techniques for degradation of pollutants, there is the advanced oxidation using H_2O_2 generating hydroxyl radical ($\cdot OH$). In this work, the material Co-MCM-41 was used in catalytic degradation of BTEX in aqueous using H_2O_2 . The Co-MCM-41 was synthesized by hydrothermal method and techniques used for characterization were XRD, TG and N_2 adsorption-desorption. The catalytic tests were carried out in reactors of 20 mL containing BTEX (100.0 $\mu g/L$), H_2O_2 (2.0 M) and Co-MCM-41, varying concentrations 2.0 g/L and 1.0 g/L in acid medium. The reaction occurred for 5 h at 60 °C and analysis were performed by gas chromatography with photoionization detector and static headspace sampler. The characterizations have proven the effectiveness of the synthesis method used and the incorporation of cobalt in the material. The catalytic tests showed satisfactory results for both catalysts presenting high conversions for the compounds studied.

Introdução

Dados estatísticos das agências de proteção ambiental vem demonstrando que o solo tem sido contaminado frequentemente com problemas decorrentes de vazamentos, derrames e acidentes durante a exploração, refinamento, transporte e operações de armazenamento do petróleo e seus derivados. Destes, a gasolina merece destaque, seja pela quantidade envolvida, ou pela periculosidade, verificado pela liberação, ao entrar em contato com a água subterrânea, dos compostos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), que são substâncias depressoras do sistema nervoso central e causadoras de leucemia (CORSEUIL e MARINS, 1997). No Brasil, a portaria Nº 518/2004 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2004) determina que as concentrações máximas de BTEX permitidas para que a água seja considerada potável é de 5 $\mu g/L$ para o benzeno, 170 $\mu g/L$ para o tolueno, 200 $\mu g/L$ para o etilbenzeno e 300 $\mu g/L$ para os xilenos, assim como a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) Nº 357/2005 (BRASIL, 2005), a concentração máxima para o benzeno em águas doces é de 0,005 mg/L.

O Brasil é o país que adiciona a maior proporção de etanol na gasolina. Esta proporção tem variado entre 20 e 26%. Apesar de trazer benefícios econômicos para o país, esta mistura modifica o comportamento físico e químico de vários compostos presentes na gasolina, o que pode representar efeitos negativos sobre os processos ambientais. À medida que aumenta a concentração do etanol misturado à gasolina, pode ocorrer um aumento da solubilidade dos hidrocarbonetos aromáticos na água subterrânea. Este processo é denominado efeito de co-solvência e provoca o aumento da magnitude da contaminação como consequência do aumento da concentração dos compostos orgânicos na água (FINOTTI et al., 2009).

Muitos processos são utilizados para a remediação de matrizes ambientais contendo poluentes orgânicos. No entanto, as técnicas são limitadas por altos custos, reações lentas ou por não atingirem a situação real de degradação. Em função destas limitações, existe uma necessidade imediata de desenvolvimento e utilização de processos que realmente possam degradar e preferencialmente mineralizar (conversão dos poluentes orgânicos em CO_2 e H_2O), as espécies poluentes e, assim, garantir a qualidade de nossos recursos hídricos (PEREIRA, 2005).

Os processos que envolvem o uso do ozônio (O_3), radiação UV e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) são caracterizados pela rápida geração de espécies químicas de alto poder de oxidação, principalmente o radical hidroxil ($\cdot OH$), são classificadas como tecnologias avançadas de oxidação (AOTs, do inglês *Advanced Oxidation Technologies*). Possivelmente, esse termo pode ser atribuído a GLAZE et al. (1987) que apontam que a oxidação do radical hidroxil é característica comum a esses processos. A importância desses processos é devido à alta reatividade e potencial redox do radical que não reage seletivamente com a matéria orgânica presente na água.

A nanotecnologia tem auxiliado na criação de novas e eficazes tecnologias para o tratamento de águas e solos contaminados. A rápida evolução no domínio da nanotecnologia levou à criação de novas nanopartículas com propriedades físicas e químicas únicas que podem ser ajustadas de modo a torná-las altamente reativas e específicas para remediar contaminações ambientais por poluentes orgânicos e inorgânicos. Estas características sugerem que as nanopartículas possam acelerar a taxa de degradação dos contaminantes, diminuindo o tempo e o custo da reparação dos danos em relação às tecnologias de tratamentos existentes citadas acima (LOWRY, 2007).

Desde sua descoberta em 1992 pelo grupo de pesquisadores da *Mobil Corporation*, as peneiras moleculares mesoporosas da família M41S vem ganhando destaque na área científica. Dentre os silicatos desta extensa família, o MCM-41 é o membro mais popular por possuir ordenamento hexagonal de canais cilíndricos e tamanho de poros que variam aproximadamente de 1,5 a 10 nm, além de possuírem alta área superficial (acima de $700 \text{ m}^2/\text{g}$) (BECK et al., 1992). Entretanto, para atuarem como catalisadores ácidos, íons de metais de transição devem ser incorporados à estrutura gerando sítios ativos (KRESGE et al., 1992; YAMAMOTO et al., 1979).

Este trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar o material mesoporoso de sílica Co-MCM-41 e avaliar a variação da concentração (1,0 g/L e 2,0 g/L) na degradação catalítica dos BTEX em água.

Metodologia

Síntese hidrotérmica do Co-MCM-41

O material mesoporoso Co-MCM-41 foi sintetizado através do método hidrotérmico adaptado do procedimento descrito por Antonio e Jaroniec (9). O cobalto foi incorporado ao MCM-41 num processo de síntese direta numa razão Si/Co = 50 e foi realizada utilizando sílica amorfa, nitrato de cobalto (II) hexahidratado (fonte de cobalto), hidróxido de sódio (agente mineralizante), água destilada (solvente) e brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr) como direcionador estrutural. Estes reagentes foram adicionados de acordo com a seguinte composição molar: $1\text{CTMABr}:4\text{SiO}_2:1\text{Na}_2\text{O}:200\text{H}_2\text{O}:0,08\text{CoO}$.

A síntese envolveu os seguintes passos: (a) preparação de uma mistura contendo sílica, hidróxido de sódio e água, que foi agitada por 2 h a 60°C ; (b) preparação de uma mistura contendo CTMABr e água, que foi agitada por 30 min a temperatura ambiente. Em seguida, a mistura (a) foi adicionada a (b) e agitada por 1 hora a temperatura ambiente. O gel final foi adicionado em uma autoclave de teflon a 100°C durante 120 h. O pH do gel foi corrigido diariamente com uma solução de ácido acético 30 % até a faixa de pH 9,0 – 10,0. O gel foi lavado com 100 mL de água e 100 mL de uma solução a 2 % de ácido clorídrico em etanol. O material recuperado, através da filtração a vácuo, foi seco em estufa a 100°C por 5 h. Finalmente, o material foi calcinado a 500°C , com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, por 1 h em nitrogênio e em seguida, 1 h em ar.

Caracterização

O difratograma de raios-X (DRX) do Co-MCM-41 calcinado foi obtido num difratômetro da Shimadzu, modelo XRD 6000, utilizando radiações de $\text{CuK}\alpha$, filtro de níquel, voltagem de 30 kV e corrente do tubo de 30 mA, abertura da fenda foi de $0,15^\circ$, o feixe foi defasado em relação à amostra com velocidade de $1^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ$. O difratograma foi obtido na faixa 2θ de $1^\circ - 10^\circ$. A análise termogravimétrica da amostra não calcinada foi realizada em uma termobalança da Mettler-STGA, modelo 851. A curva termogravimétrica foi obtida aquecendo a amostra num cadinho de alumina, da temperatura ambiente até 900°C , com uma razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e sob atmosfera dinâmica de hélio ($25\text{ mL}/\text{min}$). A isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio foi obtida em um equipamento NOVA 1200e da Quantachrome. Para a análise foram utilizados cerca de 30 mg de amostra calcinada, que foi degaseificada a 300°C , sob vácuo, por 3 horas, antes de ser submetida à adsorção de nitrogênio a 77 K. A isoterma de adsorção-dessorção foi obtida numa faixa de pressão parcial (P/P_0) de 0,05 a 0,95. A área superficial específica da amostra foi determinada pelo método de BET, o volume total de poros e o diâmetro de poros pelo método BJH (LEOFANTI, 1998).

Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados de modo a simular uma contaminação de água subterrânea por gasolina. As reações aconteceram em reatores de 20 mL (*vials* fechados com tampa contendo septo de teflon) em meio aquoso durante 5 h a 60°C e $\text{pH} = 3,0$, onde os BTEX foram adicionados em concentrações conhecidas. Antes de iniciar os testes catalíticos foram realizados brancos na seguinte sequência:

(i) BTEX ($100,0\text{ }\mu\text{g}/\text{L}$) em água; (ii) BTEX ($100,0\text{ }\mu\text{g}/\text{L}$) e Co-MCM-41 ($2,0\text{ g}/\text{L}$) em água; (iii) BTEX ($100,0\text{ }\mu\text{g}/\text{L}$) e H_2O_2 ($2,0\text{ M}$) em água.

As reações com o catalisador no meio reacional continham: (iv) BTEX ($100,0\text{ }\mu\text{g}/\text{L}$), H_2O_2 ($2,0\text{ M}$) e Co-MCM-41 $1,0\text{ g}/\text{L}$ e (v) BTEX ($100,0\text{ }\mu\text{g}/\text{L}$), H_2O_2 ($2,0\text{ M}$) e Co-MCM-41 $2,0\text{ g}/\text{L}$.

As análises foram realizadas de hora em hora em um cromatógrafo a gás com detector de fotoionização (PID) com amostrador por headspace estático da marca Thermo SCIENTIFIC.

Resultados e Discussão

O difratograma de raios-X do material Co-MCM-41 calcinado em baixo ângulo está apresentado na Figura 1. Foi possível verificar os três picos de difração, referentes aos planos, cujos índices (100), (110) e (200), são característicos deste tipo de material com estrutura hexagonal (BECK, 1992; ZHAO, 1996), indicando que a síntese foi realizada com sucesso e a incorporação do cobalto, pelo método de síntese direta, no MCM-41 não destruiu a estrutura deste material. Já a Figura 2 mostra o difratograma de raios-X do Co-MCM-41 calcinado em alto ângulo contendo os picos característicos do óxido de cobalto. As fases cristalinas foram identificadas com auxílio da biblioteca do ICDD-JCPDS (*International Center for Diffraction Data*). Os picos identificados para o Co_3O_4 foram: $2\theta = 36,75; 44,82; 65,14$ e $77,46$. Estes picos também foram reportados por SOUZA (2009) e por WANG et al. (2009). Estes últimos pesquisadores atribuíram a identificação apenas do Co_3O_4 devido à razão $\text{Si}/\text{Co} = 50$ ser considerada alta, favorecendo a formação de cristais mais largos com sinais de difração mais fortes.

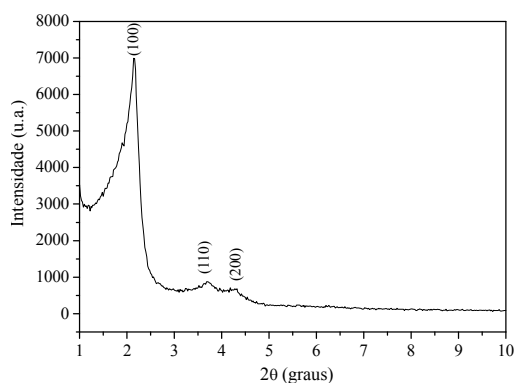


Figura 1. Difratoograma de raios-X do material Co-MCM-41 em baixo ângulo.

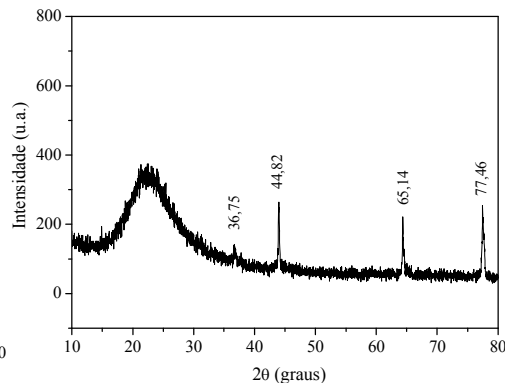


Figura 2. Difratoograma de raios-X do material Co-MCM-41 em alto ângulo.

A Figura 3 apresenta as curvas TG/DTG do material Co-MCM-41 não calcinado. A amostra apresentou duas perdas de massa bem definidas e a terceira perda foi bastante discreta. As perdas ocorreram nas faixas de temperatura 25 °C – 121 °C e 178 °C – 430 °C com perdas de 3,75 % e 20,23 %, respectivamente. Segundo Araujo e Jarionec (2000), a primeira perda é atribuída à dessorção de água fisicamente adsorvida, a segunda à decomposição do direcionador orgânico, CTMABr, e a terceira perda à decomposição do surfactante residual e condensação de grupos silanóis.

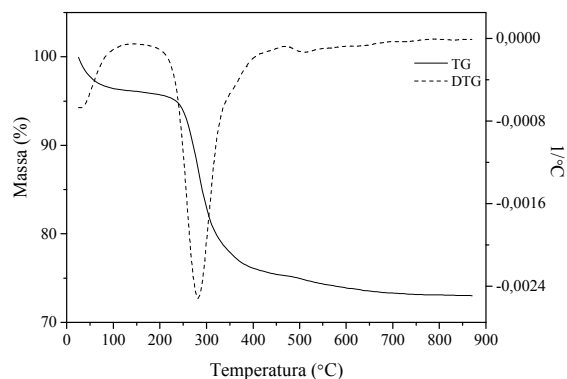


Figura 3. Curvas TG/DTG do material Co-MCM-41 não calcinado.

A Figura 4 mostra a isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio do material Co-MCM-41. A amostra apresenta isoterma do tipo IV com histerese (a isoterma não segue o mesmo caminho para a adsorção e dessorção) do tipo I, característica de material com sistema cilíndrico de mesoporos uniformes, como a peneira molecular MCM-41 (LEOFANTI, 1998). As propriedades texturais obtidas através das isotermas (área superficial – S_{BET} , volume de poros – V_p e diâmetro de poros – D_p) e dos dados de DRX (parâmetro de célula unitária – a_0 e espessura da parede dos poros – w) estão apresentadas na Tabela 1.

As propriedades texturais do Co-MCM-41, como os valores de área superficial, volume de poros e diâmetro de poros, são coerentes com os resultados citados na literatura (CHALIHA e BHATTACHARYYA, 2009; JIBRIL e AHMED, 2006; ZHAO, 2007), comprovando que a síntese do Co-MCM-41 foi realizada com sucesso e devido às suas características estruturais ele pode ser utilizado como catalisador para degradação catalítica de aromáticos. Já o parâmetro de célula unitária, que foi obtido a partir do valor da distância interplanar no plano (100) do DRX, e a espessura da parede, que leva em consideração o parâmetro de célula unitária e o diâmetro de poros também estão de acordo com resultados reportados na literatura para MCM-41 (BECK, 1992), indicando que o material sintetizado apresentou estrutura bem ordenada de poros e espessura de parede bastante expressiva. O valor do a_0 deve ser maior no Co-MCM-41 quando comparado ao MCM-41 devido ao

comprimento da ligação Co-O ser maior que o comprimento da ligação Si-O. Segundo SELVARAJ e KAWI (2008) isso acontece pelo fato do cobalto possuir um maior raio iônico que o silício.

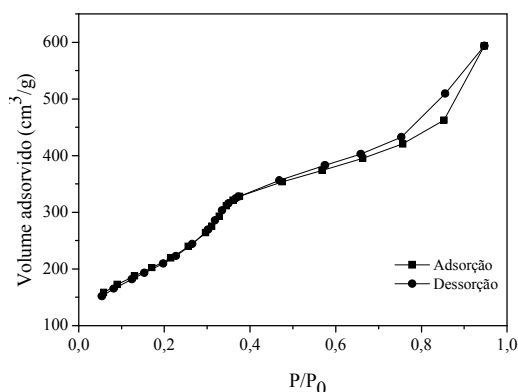


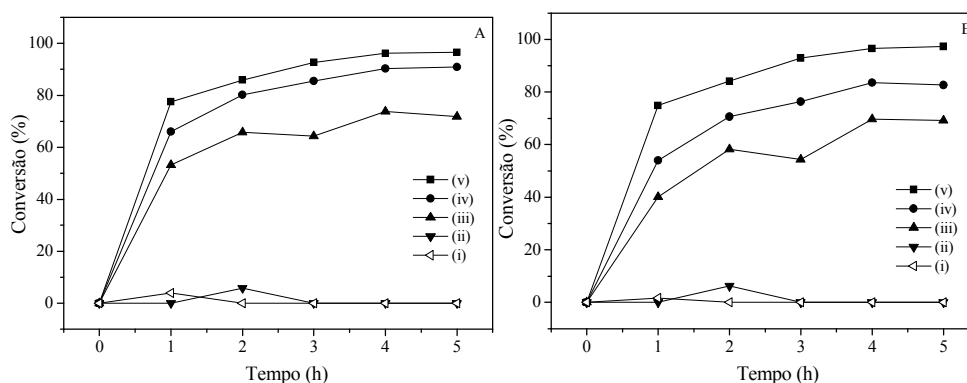
Figura 4. Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio do Co-MCM-41.

Tabela 1. Propriedades texturais do Co-MCM-41.

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (nm)	a_0^a (nm)	w^b (nm)
Co-MCM-41	831	0,55	1,51	4,74	3,23

$$^a a_0 = 2d_{(100)}/\sqrt{3}; \quad ^b w = a_0 - D_p$$

A partir dos resultados dos testes catalíticos apresentados na Figura 5 foi possível chegar às seguintes conclusões: para (i) e (ii) não verificou-se conversão considerável. Em (i) estes compostos voláteis são estáveis e não se decompõem a 60 °C; em (ii) o material Co-MCM-41 sozinho é um catalisador pobre e não consegue fazer com que aconteça alguma decomposição dos BTEX. Já em (iii) é observado um bom percentual de conversão e isto é atribuído ao peróxido de hidrogênio que consegue gerar os radicais hidroxil ($\cdot\text{OH}$) a 60 °C. Finalmente, em (iv) e (v) verificou-se conversões mais altas, devido às reações utilizarem os radicais $\cdot\text{OH}$ da superfície do catalisador (estes são oriundos da formação do óxido metálico quando o catalisador foi calcinado), além dos que são gerados pelo peróxido de hidrogênio. Os radicais gerados sobre a superfície do catalisador, provavelmente, são formados a partir das interações entre o átomo de oxigênio excitado do catalisador e os átomos de hidrogênio clivados dos substratos ou até mesmo o hidrogênio da água, já que as reações acontecem em meio aquoso (CHALIHA e BHATTACHARYYA, 2009). O catalisador na concentração 2,0 g/L de Co-MCM-41 apresentou conversões mais altas para todos os compostos quando comparado ao de concentração 1,0 g/L, isto deve-se ao fato do primeiro dispor de maior quantidade de oxigênio liberados pelo óxido na superfície do material.



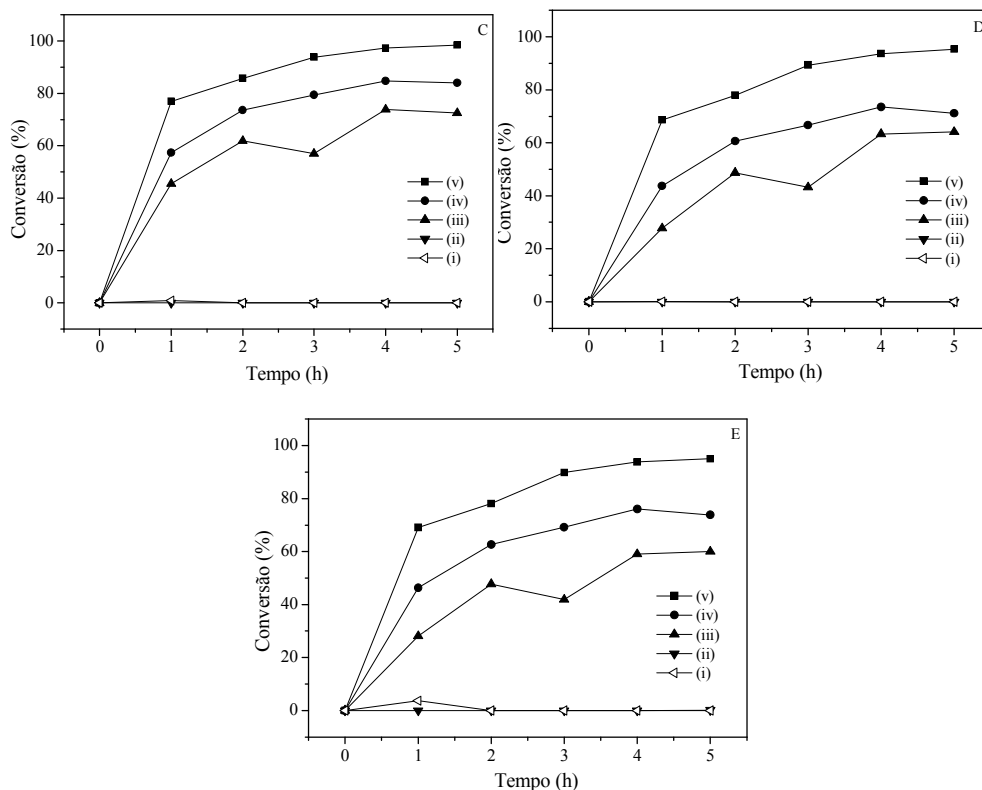


Figura 5. Conversão dos BTEX em meio aquoso e ácido: A (benzeno), B (tolueno), C (etilbenzeno), D (m+p-xilenos) e E (o-xileno), sendo (i) BTEX (100,0 µg/L) em água; (ii) BTEX (100,0 µg/L) e Co-MCM-41 (2,0 g/L) em água; (iii) BTEX (100,0 µg/L) e H₂O₂ (2,0 M) em água; (iv) BTEX (100,0 µg/L), Co-MCM-41 (2,0 g/L) e H₂O₂ (1,0 M) e (v) BTEX (100,0 µg/L), Co-MCM-41 (2,0 g/L) e H₂O₂ (2,0 M).

Conclusões

O material Co-MCM-41 foi sintetizado através do método hidrotérmico e o cobalto foi incorporado durante a síntese. As técnicas utilizadas para caracterizar o Co-MCM-41 apresentaram resultados satisfatórios, comprovando a eficácia da síntese. Para os testes catalíticos em meio aquoso e ácido, os dois materiais (2,0 g/L de Co-MCM-41 e 1,0 g/L de Co-MCM-41) mostraram atividade, pois apresentaram alta conversão para os compostos monoaromáticos estudados (BTEX), chegando a mais de 95 % para o primeiro catalisador.

Agradecimentos

Os autores agradecem a UFRN e ao CNPq pelo apoio financeiro, ao CTGÁS-ER pelos testes catalíticos e ao NUP-ER pelos difratogramas de raios-X.

Referências Bibliográficas

- ARAUJO, A. S.; JARONIEC, M., Thermogravimetric monitoring of the MCM-41 synthesis, *Thermochimica Acta*, v. 363, n. 1-2, p. 175-180, 2000.
- BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T. W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, Y. B.; SCHELENKER, I. L., A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *Journal of American Chemical Society*, v. 114, n. 27, p. 10834-10843, 1992.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução N° 357, de 17 de março de 2005.

BRASIL. *Ministério da Saúde*. Portaria N° 518, de 25 de Março de 2004.

CHALIHA, S.; BHATTACHARYYA, K. G., Fe(III)-, Co(II)- and Ni(II)-impregnated MCM-41 for wet oxidative destruction of 2,4-dichlorophenol in water, *Catalysis Today*, v. 141, n. 1-2, p. 225-233, 2009.

CORSEUIL, H. X.; MARINS, M. D. M., Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: O problema é grave?, *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.2, n.2, p. 50-54, 1997.

FINOTTI, A. R.; TEIXEIRA, C. E.; FEDRIZZI, F.; NASCIMENTO FILHO, J. C. I., Avaliação da influência do etanol sobre o grau de volatilização BTEX em solos impactados por derrames de gasolina/etanol, *Engenharia Sanitária Ambiental*, v.14, n.4, p. 443-448, 2009.

GLAZE, W. H.; KANG, J. W.; CHAPIN, D. H., The Chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone Science and Engineering*, v. 9, n. 4, p. 335-342, 1987.

JIBRIL, Y.; AHMED, S., Oxidative dehydrogenation of propane over Co, Ni and Mo mixed oxides/MCM-41 catalysts: Effects of intra- and extra-framework locations of metals on product distributions, *Catalysis Communications*, v. 7, n. 12, p. 990-996, 2006,.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J., Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*, v. 359, 710-712, 1992.

LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B., Surface area and pore texture of catalysts, *Catalysis Today*, v. 41, n. 1, p. 207-219, 1998.

LOWRY, G. V., Nanomaterials for groundwater remediation. In: WIESNER, M.; BOTTERO, J., Ed(s). *Environmental Nanotechnology*. Nova York: McGraw-Hill, 2007, p. 297-336.

PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S., Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes, *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 130-136, 2005.

SELVARAJ, M.; KAWI, S., Direct synthesis and catalytic performance of ultralarge pore GaSBA-15 mesoporous molecular sieves with high gallium content, *Catalysis Today*, v. 131, n. 1-4, p. 82-89, 2008.

SOUSA, B. V. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, 2009.

WANG, C.; LIM, S.; DU, G.; LOEBICKI, C. Z.; LI, N.; DERROUCHE, S.; HALLER, G. L., Synthesis, characterization, and catalytic performance of highly dispersed Co-SBA-15, *Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 33, p. 14863-14871, 2009.

YAMAMOTO, Y.; NIKI, E.; SHIOKAWA, H.; KAMIYA, Y., Ozonation of compounds organics, *Journal of Organic Chemistry*, v. 44, n. 13, p. 2137-2142, 1979.

ZHAO, Q.; CHU, J.; JIANG, T.; YIN, H., Synthesis and stability of Co-MCM-41 mesoporous molecular sieve using cetyltrimethyl ammonium bromide as a template by two step hydrothermal method, *Colloids and Surface A*, v. 301, n. 1-3, p. 388-393, 2007.

ZHAO, X. S.; LU, G. Q.; MILLAR, G. J., Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 35, n. 7, p. 2075-2090, 1996.