

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



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTUDO DA ATIVIDADE CATÁLITICA DO $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ NA DEGRADAÇÃO DE AROMÁTICOS ORIUNDOS DA CONTAMINAÇÃO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA POR DERIVADOS DE PETRÓLEO

AUTORES:

Lidiane A. Morais¹, Mirna F. Farias¹, Taisa C. M. Dantas¹, Adriana P. B. Santos¹, Yldinei S. Domingos³, Francisco L. Castro³, Luiz D. Souza², Antonio S. Araújo¹

INSTITUIÇÃO:

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Laboratório de Catálise e Petroquímica, Instituto de Química, 59072-970, Natal RN

² Universidade do Estado do Rio Grande do Norte - UERN, Laboratório de Físico-Química, Departamento de Química, 59610-090, Mossoró RN

³ Centro de Tecnologia do Gás e Energias Renováveis – CTGÁS-ER, 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.

ESTUDO DA ATIVIDADE CATÁLITICA DO $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ NA DEGRADAÇÃO DE AROMÁTICOS ORIUNDOS DA CONTAMINAÇÃO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA POR DERIVADOS DE PETRÓLEO

Abstract

Leaks at gas stations cause serious problems to the environment, especially with regard to contamination of groundwater. The biggest problem of contamination with gasoline is related to aromatic hydrocarbons, among which stand out the BTEX, which pose a high pollution potential. Among the, degradation of pollutants, there is the advanced oxidation processes using H_2O_2 for the generation of hydroxyl radical ($\bullet\text{OH}$). In this study, we used $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ catalysts with different percentages of titanium in the reaction of degradation of BTEX in water. The materials were characterized by X-ray diffraction, nitrogen adsorption-desorption. It was verified through the characterization of titanium incorporation into the holder. The catalytic tests show a good efficiency of the catalysts in relation to the compounds studied.

Introdução

A contaminação de aquíferos causada por derramamentos de gasolina em tanques de armazenamento de combustível tem sido uma preocupação para o mundo atual (CORSEUIL et al., 1997). Os maiores problemas de contaminação são atribuídos aos hidrocarbonetos monoaromáticos denominados BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) que são contaminantes extremamente tóxicos e potencialmente cancerígenos; e são os constituintes da gasolina mais solúveis e com maior potencial de migração na água subterrânea (BARKER et al., 1990). Experiências têm demonstrado que diferentes formulações na gasolina podem afetar o destino e transporte dos BTEX, pois uma alta concentração de etanol na água pode, então, facilitar a transferência dos BTEX presentes na gasolina para a fase aquosa, aumentando a solubilidade dos hidrocarbonetos monoaromáticos na água subterrânea, processo este denominado efeito co-solvência, uma vez que o etanol é completamente miscível em água (CORSEUIL et al., 1997).

Nos últimos anos, entre os diversos métodos de tratamentos de águas contaminadas com substâncias orgânicas tóxicas, os que têm mais se destacado são os processos oxidativos avançados (POA). Estes processos apresentam como principal vantagem a capacidade de degradar a substância tóxica, gerando produtos mais biodegradáveis ou mesmo resultando na completa mineralização dos poluentes (BOLTON et al., 1995), devido à geração de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), que são altamente oxidantes e não seletivos, sendo capazes de atacar a maioria das moléculas orgânicas (MOTA, 2005).

Vários processos de produção de radical hidroxila têm sido estudados e dentre eles estão os sistemas combinados catalíticos (ANDREOZZI et al., 1999). Os chamados processos de oxidação catalítica por peróxido, do tipo CWPO (*Catalytic Wet Peroxide Oxidation*), são mais potentes que aqueles que utilizam o oxidante isoladamente, uma vez que apresentam uma grande vantagem sobre os métodos de oxidação convencionais, que é a possibilidade de tratar isoladamente um único poluente, ou um grupo de poluentes (BRITTO, 2008). As recentes investigações científicas têm buscado o desenvolvimento de catalisadores que apresentem alta atividade de conversão, estabilidade física e química.

Materiais mesoporosos têm despertado grande interesse e estão sendo utilizadas com a finalidade de determinar novas propriedades para a aplicação nas mais diversas áreas científicas. Em 1992 pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* descobriram a família dos silicatos e aluminossilicatos mesoporosos M41S (BECK et al., 1992). Utilizando uma fonte de sílica e de moléculas de surfactante, obtêm-se à formação do material com poros ordenados de óxido de silício com tamanho superior aos dos materiais microporosos. Dentre os materiais desta família, destaca-se o MCM-41 (*Mobil*

Composition of Matter); que são caracterizados por possuírem uma matriz hexagonal mesoporosa ordenada, área superficial e volume de poros elevados, podendo ser sintetizados com poros de diferentes diâmetros no intervalo entre 2 -10 nm (CAN et al., 2005).

Desde a descoberta do MCM-41, muito interesse tem sido dedicado as amostras que contêm metais (CORMA, 1997), entre eles, o titânio tem atraído grande atenção devido ao sucesso das zeólitas Ti-substituídas na oxidação de vários substratos orgânicos e na preparação de materiais com alta atividade catalítica (POPOVA et al., 2008). A introdução de heteroátomos em materiais de sílica pode ser realizada tanto por processo pós-síntese, enxertando metal na superfície interna do material mesoporoso, ou pela incorporação de metais durante a síntese. Diante disso, o objetivo do trabalho foi sintetizar e caracterizar os materiais mesoporosos do tipo $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ com diferentes percentuais de titânio e estudar a sua atividade catalítica na degradação dos BTEX em água.

Metodologia

Síntese Hidrotérmica do MCM-41.

A peneira molecular MCM-41 foi sintetizada pelo método hidrotérmico partindo de procedimento adaptado da síntese de Araujo e Jaronic (2000). Neste caso se utilizou sílica amorfa como fonte de sílica, como direcionador brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTMABr), hidróxido de sódio como agente mineralizante e como solvente água destilada. A síntese foi conduzidas em um autoclave de teflon a uma temperatura de 100 °C por um período de cinco dias com correção diária de pH na faixa de 9-10 com uma solução 30% de ácido acético. O gel teve a seguinte composição molar: 1 CTMABr: 4 Na_2O : 1 SiO_2 : 200 H_2O . Após a síntese hidrotérmica, o material obtido foi filtrado e lavado com água destilada, seco em estufa a 100 °C durante 4 horas. Em seguida o material foi submetido à calcinação até 500 °C sob atmosfera dinâmica de nitrogênio seguido de ar sintético, com fluxo de 100 mL min^{-1} com uma taxa de aquecimento de 10°C min^{-1} , por uma hora para cada gás.

Deposição de Titânio sobre o suporte de MCM-41.

O Titânio suportado em MCM-41 foi preparado pelo processo de co-impregnação com excesso de solvente, partindo do precursor Tricloreto de Titânio 15% em HCl, numa concentração necessária para obtenção de 31,5% e 48,0% em massa de titânio; os materiais foram submetidos à agitação e aquecimento a 100 °C até completa evaporação do solvente e secos em estufa a 100 °C por 4 horas. Em seguida os materiais foram calcinados a 500 °C por 1h em atmosfera de ar sintético, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Caracterização

Os difratogramas de raios-X foram obtidos utilizando radiação de $\text{CuK}\alpha$ numa varredura angular de 2θ de 1 a 10° para o suporte MCM-41 e de 10 a 80° para os catalisadores de $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$, em um equipamento da Rigaku Miniflex II. O levantamento das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K do suporte e dos catalisadores foram realizados num equipamento Nova 1200e, no qual se utilizou cerca de 30 mg de amostra previamente tratadas a 300 °C durante 3 horas sob vácuo, numa faixa de P/P_0 de 0,05 até 0,95. A área superficial foi determinada usando o método BET, e os dados relativos a volume e diâmetro de poros foram correlacionados por modelos matemáticos pelo método BJH.

Teste Catalítico

Foi preparado solução de BTEX em água com concentração de 100 $\mu\text{g/L}$ simulando água descartada de efluentes oriundos das indústrias petrolíferas. Para os ensaios experimentais de degradação catalítica foram realizados em reatores de 20 mL (*vials* fechados com tampa contendo septo de teflon) sem *headspace* para evitar a perda dos voláteis. As reações aconteceram em meio aquoso durante 5 h

a 60 °C sob banho termostático e pH = 3,0. Antes de iniciar os testes catalíticos com os catalisadores foi feito um branco e a avaliação da eficácia de degradação dos BTEX foi realizada de hora em hora em um cromatógrafo a gás acoplado a um detector de fotoionização (PID), com um amostrador por *headspace* estático, modelo Thermo Scientific.

Resultados e Discussão

O MCM-41 foi sintetizado pelo método hidrotérmico, sendo o pH ajustado a cada 24 h durante a síntese, com a finalidade de controlar o processo de auto-organização da estrutura do material. Depois da síntese para a remoção do direcionador dos poros da peneira molecular e para a obtenção da fase de silício foi utilizada a técnica de calcinação. De acordo com Araújo e Jaroniec (2000), temperaturas e tempos adequados, favorecem uma rápida remoção do direcionador orgânico, por outro lado, o excedente pode causar a destruição da estrutura. Após a impregnação dos catalisadores com tricloreto de titânio, estes foram submetidos a um processo de calcinação, cujo objetivo foi o a fonte de titânio no respectivo óxido sobre a superfície do suporte.

A Figura 1 mostra a análise de difração de raios X para o suporte mesoporoso e dos catalisadores de $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ em baixo ângulo. Para o suporte MCM-41 se observa a formação de cinco picos de reflexão característica de peneiras moleculares do tipo MCM-41, apresentando um pico intenso em $2,4^\circ$ relacionado ao plano cristalográfico (100) e outros de menor intensidade no intervalo de 3 a 7° relacionados aos planos (110), (200), (210) e (300) respectivamente. Esses planos são característicos de uma estrutura hexagonal, comumente encontrada em materiais do tipo MCM-41. Esses picos de difração são observados tipicamente em baixo ângulo (2θ de 1 a 8°). Para os catalisadores se observa que a impregnação não alterou a estrutura original do suporte.

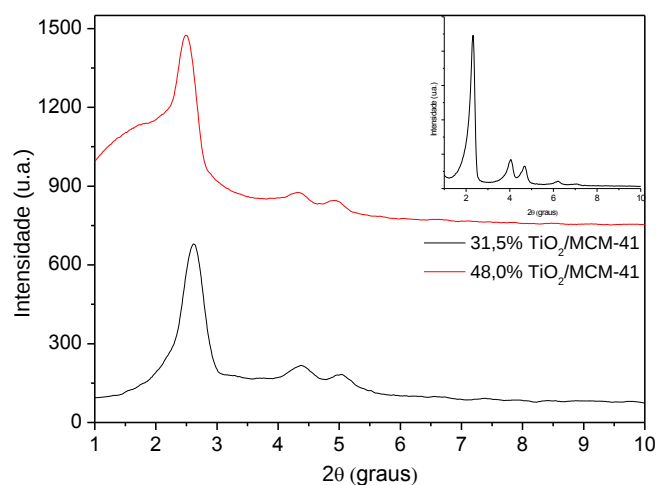


Figura 1. Difratograma de raios-X do suporte MCM-41 e dos catalisadores de $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ em baixo ângulo.

Pela análise de difração de raios-X e com o auxílio do banco de dados JCPDS foi possível identificar as fases cristalinas presentes nos catalisadores de $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$, juntamente com seus planos cristalinos que podem ser visualizados nos difratogramas em alto ângulo na Figura 2, onde para a amostra de 31% de $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$, verificou-se mais de uma fase cristalina com picos correspondente a formação da anatase, rutila e bruquita. Para a amostra de 48% de $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ observa-se picos de difração em (101), (004), (200), (105), (211), (204) e (116), correspondentes à formação de fase cristalina correspondente a anatase.

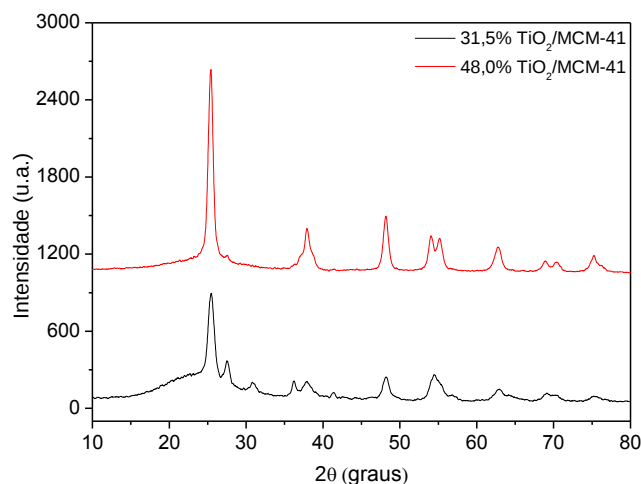


Figura 2. Difratoograma de raios-X dos catalisadores de $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ em alto ângulo.

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 do MCM-41 e dos catalisadores de $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ são apresentados nas Figuras 3 e 4, onde se obtêm isotermas do tipo IV com loop de histerese, característica de materiais mesoporosos de acordo com a classificação da IUPAC (*Internacional Union of Pure and Applied Chemistry*). Para o suporte MCM-41 é observada uma isoterma com histereses (H tipo I) que são características de materiais com sistema de poros cilíndricos, ou feitos a partir de agregados ou aglomerados, de partículas esferoidais (SOUZA, 2005). Observa-se que à medida que se aumenta a porcentagem de titânio no suporte se tem uma diminuição nos mesoporos.

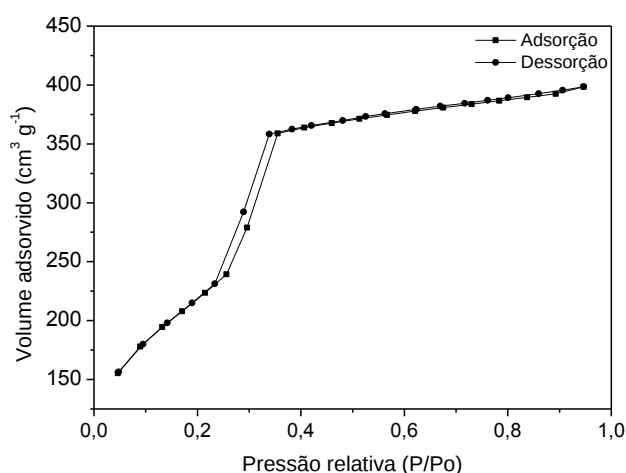


Figura 3. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 do suporte MCM-41.

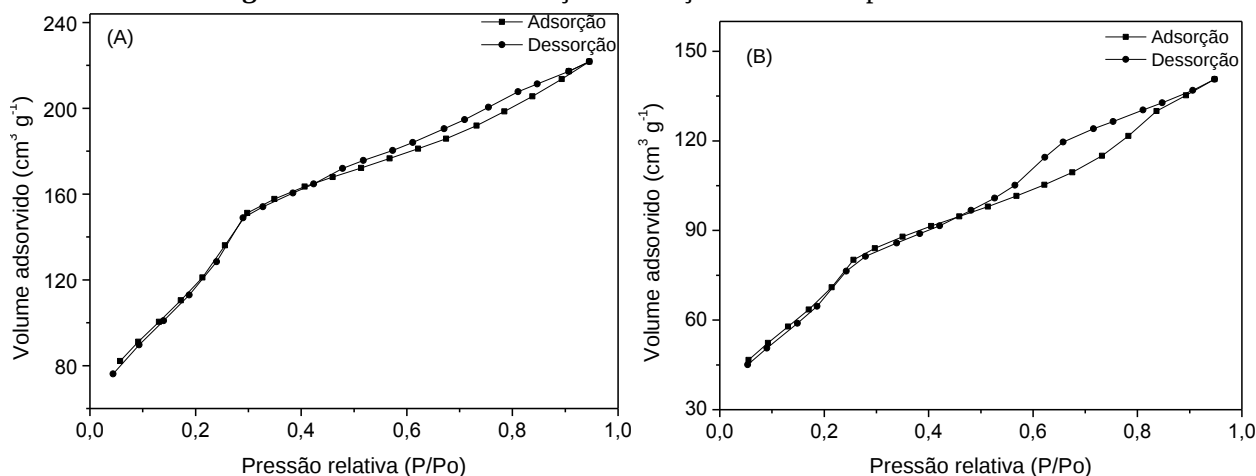


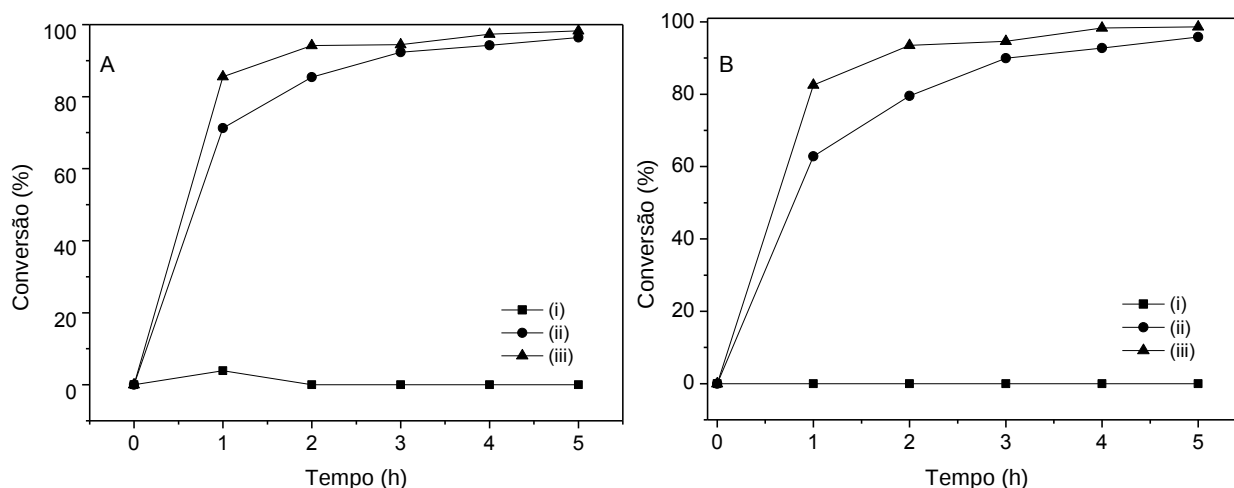
Figura 4. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (A) 31,5% $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ e (B) 48,0 % $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$.

Os correspondentes resultados de área superficial, tamanho médio de poro, e volume total de poro dos materiais obtidos são apresentados na Tabela 1. O suporte MCM-41 apresenta uma alta área de superfície ($854 \text{ m}^2/\text{g}$). Após a impregnação à medida que se aumenta o percentual de titânio no meio, observa-se uma diminuição na área superficial. A amostra 31,5% de $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ exibe uma na área específica ($486 \text{ m}^2/\text{g}$) e a amostra de 48,0% de $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ possui uma área superficial de ($276 \text{ m}^2/\text{g}$); com isso se observa que a introdução do titânio é normalmente acompanhada por uma diminuição na regularidade no volume de poros, quando comparados com os graus de sílica pura, mas não tem grande influencia sobre o diâmetro de poro.

Tabela 1: Propriedades Texturais dos Materiais Mesoporosos.

Amostra	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	$D_p (\text{nm})$	$V_p (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$
MCM-41	854	1,6	0,91
31,5% $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$	486	1,8	0,14
48,0% $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$	276	1,8	0,08

A tentativa deste estudo foi a avaliar a atividade catalítica dos catalisadores de $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ com diferentes porcentagens de titânio em relação aos BTEX em água, em função do tempo de reação, com 30% de peróxido de hidrogênio. Os resultados da reação são mostrados na Figuras 5, onde é possível perceber: para (i) não se verifica conversão considerável, uma vez que os BTEX são estáveis e não se decompõem a 60°C ; em (ii) e (iii) verifica-se uma alta conversão dos catalisadores em relação aos compostos de estudo; este fato é atribuído às reações utilizarem os radicais ($\bullet\text{OH}$) da superfície do catalisador (estes são oriundos da formação do óxido metálico TiO_2), 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.



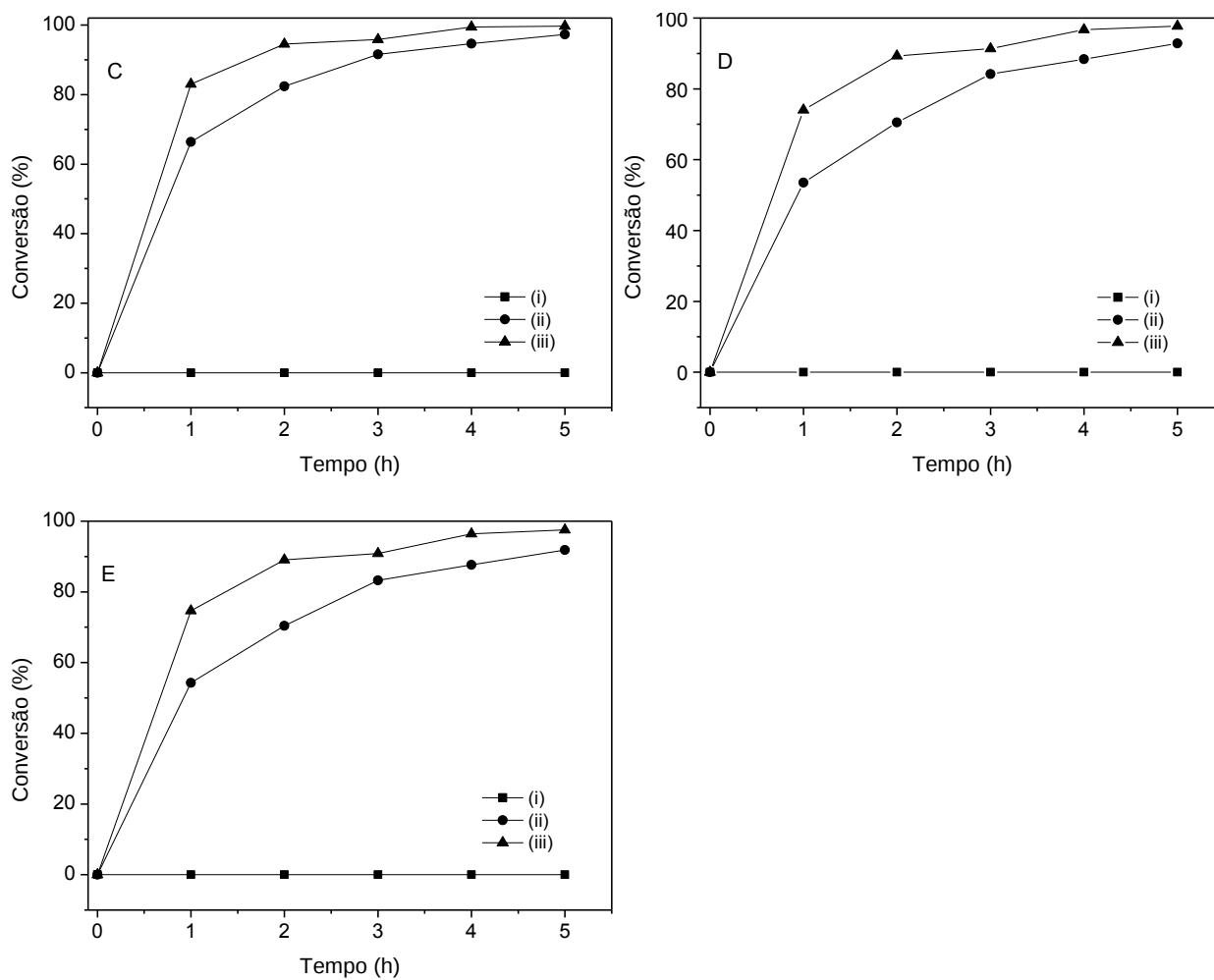


Figura 5. Conversão dos BTEX. A (benzeno), B (tolueno), C (etilbenzeno), D (m+p-xilenos) e E (o-xileno), sendo (i) BTEX (100,0 µg/L) em água; (ii) BTEX (100,0 µg/L), 31,5% de TiO₂/MCM-41 (2,0 g/L) e H₂O₂ (2,0 M); (iii) BTEX (100,0 µg/L), 48,0% de TiO₂/MCM-41 (2,0 g/L) e H₂O₂ (2,0 M).

A Tabela 2 apresenta a porcentagem de conversão dos BTEX em relação aos catalisadores de TiO₂/MCM-4, onde foi possível perceber que para o catalisador de 48,0% de TiO₂/MCM-41 apresentou um maior percentual de conversão para todos os compostos aromáticos estudados.

Tabela 2. Conversão de BTEX em água com diferentes % de TiO₂/MCM-41 em 5 h de reação.

Meio Reacional	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m+p-Xileno	o-Xileno
BTEX+H ₂ O ₂ + 31,5% TiO ₂ /MCM-41	96,39	95,82	97,30	96,39	91,83
BTEX+H ₂ O ₂ + 48,0% TiO ₂ /MCM-41	98,27	98,64	99,66	97,72	97,54

Conclusões

O presente trabalho pôde mostrar, através das caracterizações (DRX, Adsorção/Dessorção de N₂) realizadas nas amostras obtidas, que houve a ocorrência da impregnação do óxido de titânio no suporte mesoporoso MCM-41. Os resultados obtidos da avaliação catalítica dos catalisadores de TiO₂/MCM-41 com diferentes porcentagens de titânio apresentou uma alta atividade de conversão para ambos os catalisadores em relação aos compostos aromáticos estudados (BTEX), principalmente pra a amostra

de 48,0% com um percentual de conversão de aproximadamente 99%, confirmando assim, que a medida que se aumenta o percentual de titânio no meio se tem uma maior conversão.

Agradecimentos

Os autores agradecem a UFRN e à Agência Nacional de Petróleo (ANP) pelo apoio financeiro, ao LAMOp – UERN pela realização de DRX, e ao LQA - CTGÁS-ER pelos testes catalíticos.

Referências Bibliográficas

ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A. MAROTTA, R., Advance oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Cat. Today*, v 55, p. 51, 1999.

ARAUJO, A. S.; JARONIEC, M., Thermogravimetric monitoring of the MCM-41 synthesis, *Thermochim. Acta*, v. 175, p. 363, 2000.

BARKER, J.F., HUBBARD, C.E., LEMON, L.A. The Influence of Methanol and MTBE on the Fate and Persistence of Monoaromatic Hydrocarbons in Groundwater. Proceedings of the NWWA/API Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection, and Restoration. Houston, p.13,1990.

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, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 114, p. 10834, 1992.

BOLTON, J. R., BIRCHER, K. J., TUMAS, W., TOLMAN, C. A., Figures-of-Merit for the Technical Development and Application of Advanced Oxidation Processes, *J. Advan. Oxidat. Technol*, v.2, 1995.

BRITTO, J. M., RANGEL, M. C., Processos Avançados de Oxidação de Compostos Fenólicos em Efluentes Industriais, *Quim. Nova*, v. 31, p.114, 2008

CAN, M.; AKÇA, B.; YILMAZ, A.; ÜNER, D., Synthesis and characterization of Co-Pb/SBA-15 mesoporous catalysts, *Turk. J. Phys.*, v. 29, p. 287, 2005.

CORMA, A.; KAN, Q.; NAVARRO, M. T.; PARIENTE, J. P; REY, F., Synthesis of MCM-41 with different pore diameters without addition of auxiliary organics, *Chem. Mat.*, v.9, p. 2124, 1997.

CORSEUIL, H. X., MARTINS, M. D. M. Contaminacao de Aguas Subterraneas por Derramamentos de Gasolina: O Problema e Grave? *R. Engenh. Sanit. Amb.* v.2, No. 2, 1997.

MOTA, A. L. M., **Desenvolvimento de Um Reator Fotoquímico Aplicável no Tratamento de Efluentes Fenólicos Presentes na Indústria de Petróleo.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2005.

POPOVA, M., SZEGEDE, Á.; KOSTOVA, N., TSONCHEVA, T.; Titanium Modified MCM-41 as a Catalyst for Toluene Oxidation. *Catal. Commun.* p. 304-308, 2008

SOUZA, M. J. B., **Desenvolvimento de catalisadores de cobalto e molibdênio suportados em materiais tipo MCM-41 para a hidrodessulfurização de frações de petróleo.** Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.