

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de **P&D** em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

EFEITO DA ADIÇÃO DE COBRE NA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS CATALISADORES BASEADOS EM TITÂNIO PARA APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DE POLUENTES DE PETRÓLEO

AUTORES:

Alexandre da Silva Ribeiro¹, Hadma Souza Ferreira ², Flávia Cavalcante Souto M. Rodrigues Lopes^{3*}, Carlos Augusto de Moraes Pires⁴

INSTITUIÇÃO:

Aluno de Graduação UFBA-DEQ, E-mail: flavia-souto@hotmail.com, ¹DEQ, LERQ- Escola Politécnica, UFBA, ² QUÍMICA-LERQ-PPEQ, Escola Politécnica, UFBA, ^{3,4} PPEQ, Escola Politécnica, UFBA

* Mestre em Engenharia Química. E-mail: flavia-souto@hotmail.com

**EFEITO DA ADIÇÃO DE COBRE NA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS
CATALISADORES BASEADOS EM TITÂNIO PARA APLICAÇÃO NA
DEGRADAÇÃO DE POLUENTES DE PETRÓLEO**

Abstract

It is also a matter of ambiguity that is the result of the fact that this is the case of petrochemical, but the pre-empowering of the governing body of the planet, the main stereotype of the world, is the source of all the high toxicity in human health. Dentrin hydrocarbons, as well as the case of Anthracene. The photocatcher, as well as the chemistry that is the result of the intervals and alerts, is very important to the importation of the immeasurable impulse as well as the process of degradation or policos. This is why the process of degradation of organic compounds has been developed and has been processed by a semiconductor so light. The catalyst used for the development of heterogeneous catalysts is titanium dioxide (TiO₂). In the village of the village, you can use the nanocomposites, associated with other semiconductors, or doped with metals. It is presently based on the content of the subject, with the focus of the presentation, and at the opening of the photocatalytic on titanium based catalysts attained with the comparison of the reactions of the with as well as the catalysts without copper with catalysts with copper addition at three different concentrations (1%, 4% and 7%). In addition to the use of fixed leuro, the 250 mg as radiation melt of mercury, the second dozen petroleum use of Anthracene, 1 g mass, 0.1 g of catalyst. The degradation of anthracene as well as product intermediates has been investigated by the high teak chromatography (HPLC) which results in the most commonly known interrogation and addition of copper

Introdução

Nas últimas décadas, as emissões de gases tóxicos oriundos de atividades industriais, as liberações de resíduos sem o tratamento adequado e o aumento populacional vêm ocasionando vários problemas ambientais tais como, a—contaminação da água e a poluição do ar que interferem diretamente em atividades básicas da sociedade, causando danos à animais e plantas e afetando a saúde do homem. Os resíduos eliminados pela indústria do petróleo são considerados uns dos mais perigosos devido à sua elevada toxicidade. Esses resíduos são constituídos principalmente por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) que são de difícil degradação no meio ambiente. Além disso, de acordo com a *International Agency for Research on Câncer* (IARC), o benzo-antraceno, o benzo-fluoranteno, o benzo-pireno e o dibenzo-antraceno são provavelmente os com maior potencial carcinogênico.

Entre esses compostos, o antraceno (C₁₄H₁₀), um hidrocarboneto aromático tricíclico cristalino que devido a sua estrutura é bastante resistente à degradação no meio ambiente.

Neste contexto, a utilização de tecnologias limpas vêm sendo priorizada dentre as possíveis medidas para diminuir o nível de poluição, uma vez que, não causam danos ao meio ambiente e podem também tornar as reações de degradação mais eficientes. Na literatura são descritas várias tecnologias empregadas na degradação de poluentes orgânicos em água. Entre os quais, merecem destaque os processos de oxidação avançada (POA), que comparados a outros métodos, apresentam simplicidade operacional e elevada eficiência na degradação de compostos orgânicos tóxicos e persistentes, características importantes para o tratamento de efluentes industriais.

Os POAs são processos empregados na descontaminação ambiental que podem ou não ser combinados com a radiação ultravioleta e são fundamentados na formação de radicais hidroxila, agentes altamente oxidantes (E_o=2,8 V). que reagem com uma grande variedade de compostos tais como os organoclorados e derivados de petróleo, levando à formação de intermediários

biodegradáveis e, muitas vezes, à total mineralização tendo como produtos finais do tratamento o dióxido de carbono (CO_2), a água (H_2O) e íons inorgânicos. sua total oxidação dióxido de carbono e água. Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea, processo que envolve reações redox na superfície de semicondutores induzidas pela radiação, vem sendo amplamente estudada no processo de descontaminação ambiental, em particular em efluentes da indústria têxtil.

O catalisador mais empregado para o estudo e desenvolvimento de processos fotocatalíticos heterogêneos é o dióxido de titânio (TiO_2), na fase anatase. Apesar de suas inúmeras vantagens, o TiO_2 apresenta energia da *band gap* em torno de 3,2 eV, o que o torna eficiente na região até 385 nm, inviabilizando a sua utilização sob a irradiação visível. Para aumentar seu campo de aplicação, é possível utilizá-lo na forma de nanocompostos, associado a outros semicondutores,⁵⁻⁷ ou dopado com metais. Os dopantes podem ser introduzidos através de impregnação, coprecipitação e dopagem ou processo sol-gel. A escolha da rota desempenha um papel significativo na atividade fotocatalítica, pois é possível que uma amostra dopada tenha boa absorção na região do visível, porém sem ação fotocatalítica.

Demonstrou-se que os materiais de nanoestrutura a base de titânio, tais como, titânia mesoporosa e titania dopada (2.2 eV), possuem uma energia reduzida e a atividade fotocatalítica na luz visível melhorada em comparação com potências de TiO_2 (3.2 eV) [Ref.].

Nos últimos anos, vários métodos foram propostos para preparar nanoestruturas de TiO_2 porosas. Shao et al. [18] TiO_2 mesoporoso dopado com V preparado usando rotas sintéticas sol-gel de um passo e dois passos na ausência de surfactantes. Fei e Wei [ref.] Sintetizadas poroso rutilo TiO_2 microflowers por um método hidrotérmico com a ajuda de ácido oxálico. Makwana et al. [Ref.] Adquiriu nano- TiO_2 usando um processo contínuo de síntese de fluxo hidrotérmico da escala da planta piloto (CHFS) para controle do tamanho do cristalito.

Metodologia

Para a realização dos experimentos referentes à degradação do antraceno, a temperatura foi mantida constante e na faixa de 40°C. Foram realizados quatro experimentos com o intuito de comparar a influência do cobre no catalisador baseado em dióxido de titânio (TiO_2). No primeiro deles, foi utilizado catalisador puro, ou seja, sem cobre como dopante, a fim de verificar e confirmar a lentidão do processo de degradação com relação aos catalisadores com cobre como dopante. Nos últimos três experimentos foi utilizado catalisador com diferentes concentrações de cobre (1%, 4% e 7%). O primeiro experimento teve duração de 5 horas, enquanto os últimos três tiveram duração de 4 hs cada. Para a análise das amostras, foi recolhida uma amostra de 1,5 ml a cada 30 min de reação através de uma seringa e um filtro e colocado em um vial. Tal vial foi levado imediatamente para análise no HPLC. Esse procedimento se repetiu até o final do processo, de forma que fosse possível acompanhar a evolução do processo de degradação do antraceno e da consequente formação de subprodutos em função do tempo.

✓ Preparo da solução com o catalisador

Em todos os quatro experimentos realizados, o preparo da solução seguiu o mesmo procedimento. Foi pesado 1 g de antraceno juntamente com 0,1 g de catalisador em um vidro de relógio e ambos foram colocados em um balão de 1 litro, sendo devidamente avolumados até o máximo volume já mencionado.

✓ **Preparo do reator e início das reações**

Inicialmente a solução preparada foi introduzida no tanque de reciclo [A]. Nesse mesmo tanque [A] foi colocado o termômetro [B] acoplado ao banho termostato (B) e a mangueira com a vazão de ar [C]. Antes de iniciar o processo fora coletado, por seringa, uma amostra de 1,5 ml do tanque de reciclo de filtrada no vial [G] e levada para o HPLC [H]. Essa primeira amostra foi denominada de ponto zero. Todo o sistema foi recoberto com papel alumínio a fim de evitar ou minimizar a saída da radiação ultravioleta do reator.

Figura 1 - fotos do sistema do processo de degradação fotocatalítica do antraceno.



Fonte : Rodrigues et al., 2014.

Para que a reação ocorresse o com o devido sucesso desejado, foi realizado as seguintes etapas :

- Ligou-se o banho [B] para manter a temperatura em torno de 40°C;
- Ligou-se a bomba [E] para recircular a solução pelo leito catalítico até estabilizar, aproximadamente uns 10 minutos.
- Ligou-se a vazão de ar [C];
- Ligou-se a luz [F];

Durante toda a reação de degradação fotocatalítica do antraceno, as amostras foram recolhidas a cada 30 minutos de reação e levadas para análise no HPLC [H].

✓ **Análise da degradação por Cromatografia Líquida (HPLC)**

As amostras coletadas a cada hora de reação foram analisadas em um cromatógrafo líquido, Marca Shimadzu, modelo UFLC, Coluna C-18, modelo CTO-20A – 150mm de comprimento, 4,6 mm de diâmetro interno. A temperatura inicial utilizada na coluna foi 25 °C, tempo de análise de 16 minutos. A fase móvel 60% Acetonitrila e 40% água. Eluente utilizado foi o Metanol. As bombas com pressão máxima de 10MPa e fluxo de 0,8 microlitro/min. Modelo das bombas LC-20 A/D. Módulo de comunicação modelo CBM-20 A. Detector modelo SPD – M20A e degaseficador modelo DGU-20 A3. Todos da marca Shimadzu.

Resultados e Discussão

✓ **Caracterizações (XPS, DRX, ÁREAS BET E ANÁLISE QUÍMICAS)**

Os padrões de difração de raios X das amostras calcinadas a 500 °C são apresentados na Figura 2. Os resultados de área superficial especificam são mostrados na Tabela 1.

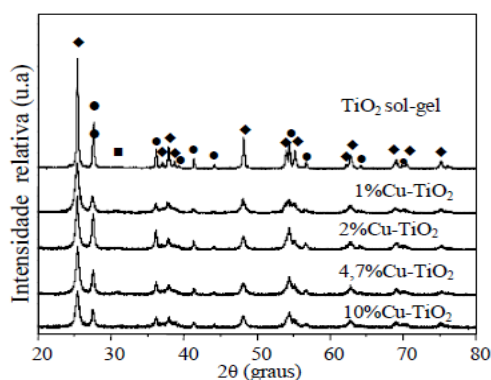


Figura 2 - Difratoogramas de raios X das amostras calcinadas à (a) 400 °C e (b) 500 °C. anatase, rutilo,

Amostras	XPS		%Cu (ICP)	Sg (m ² .g ⁻¹)
	%Cu ²⁺	%Cu ⁺ /Cu ⁰		
TiO ₂ sol-gel	-----	-----		36
1%Cu-TiO ₂	84.45	15.55	1,17	19
4%Cu-TiO ₂	49.29	50.71	3,89	13
7%Cu-TiO ₂	31,85	68,15	6,61	19

Tabela 1: resultados da área superficial pelo método BET

Todas as amostras apresentaram padrão característico da fase anatase (JCPDS 89-4921), em mais alta proporção com relação às fases rutilo (JCPDS 89-4920) e bruquita (JCPDS 29-1360); a proporção entre as fases foi dependente da temperatura de calcinação e do teor de cobre nas amostras. Nota-se, também, uma diminuição da intensidade dos picos de difração com o aumento da razão Cu/Ti, atribuído a uma diminuição do teor de titânio na amostra. Não foi observada nenhuma fase associada à formação de compostos de cobre ou de cobre-titania, sugerindo que cobre pode estar presente na rede do dióxido de titânio ou como aglomerado de óxidos, em tamanho nanométrico na superfície ou nos defeitos da titania tetragonal, como observado em trabalhos anteriores.

As amostras apresentaram isotermas de adsorção/dessorção do tipo IV, com histerese do tipo H1, indicando a presença de poros entre 2-50 nm (aqui não mostrado no resumo). Observa-se que a adição de cobre conduziu a uma diminuição da área superficial específica quando comparadas à amostra sem dopante TiO₂ sol-gel. A Tabela também apresenta os resultados de análise química obtidos por ICP e os resultados de XPS, mostrando o estado de oxidação das espécies de cobre presentes na superfície dos catalisadores. Entretanto, ocorreu uma diminuição no valor deste parâmetro com o aumento da temperatura de calcinação. As amostras calcinadas a 400 °C apresentaram áreas superficiais específicas mais elevadas (115-135 m² g⁻¹), que diminuiram consideravelmente para valores entre 10 e 19 m² g⁻¹, com o aumento da temperatura para 500 °C,

indicando um aumento do tamanho dos cristais de titânia, com o aumento da temperatura de calcinação.

Conversão do antraceno

A conversão do antraceno para cada ensaio experimental realizado foi calculada em função da área do pico encontrada no HPLC em cada tempo específico de reação. Como a concentração é diretamente proporcional a essa área, o cálculo da conversão foi feito como sendo a diferença entre a área inicial e a área final dividida pela área inicial.

$$\text{Conversão} = \frac{\text{área inicial} - \text{área final}}{\text{área inicial}} \times 100 \quad [1]$$

Todos os valores de área encontrados estão mostrados nas tabelas 2, 3, 4 e 5 assim como seus respectivos gráficos nas Figuras 3, 4, 5 e 6.

✓ Conversão do Antraceno ensaio 1 – TiO₂ SOL/GEL

ENSAIO 1 - TiO ₂ SOL/GEL		
TEMPO DE REAÇÃO(HORAS)	CONVERSÃO	ÁREA
0	0	9752275
0,5	1,760932705	9580544
1	2,766277612	9482500
1,5	5,002740386	9264394
2	7,274384695	9042857
2,5	8,177855936	8954748
3	11,3523665	8645161
3,5	12,43326301	8539749
4	13,58254356	8427668
4,5	15,44298125	8246233
5	19,40120639	7860216

Tabela 2: áreas dos picos de antraceno encontrados no HPLC referentes ao ensaio 1 – TiO₂ – SOL/GEL



Figura 3— conversão do antraceno para o ensaio 1 – TiO₂ – SOL/GEL

✓ Conversão do Antraceno ensaio 2 – TiO₂ –Cu-1%

ENSAIO 2 -TiO ₂ - Cu 1%		
TEMPO DE REAÇÃO(HORAS)	CONVERSÃO	ÁREA
0	0	2544081
0,5	6,202947155	2386273
1	15,76750111	2142943
1,5	21,80736384	1989284
2	47,40474065	1338066
3	88,95168825	281078
4	89,32463235	271590

Tabela 3 - áreas dos picos de antraceno encontrados no HPLC referentes ao ensaio 2 – TiO₂ – Cu – 1%



Figura 4 - conversão do antraceno para o ensaio 2 – TiO₂ – Cu – 1%

✓ Conversão do Antraceno ensaio 3 – TiO₂ – Cu – 4%

ENSAIO 3 - TiO ₂ - Cu 4%		
TEMPO DE REAÇÃO(HORAS)	CONVERSÃO	ÁREA
0	0	620130
0,5	36,42832954	394227
1	48,38291971	320093
2,5	50,92964378	304300
3	49,94307645	310418
4	56,20369922	271594

Tabela 4 - áreas dos picos de antraceno encontrados no HPLC referentes ao ensaio 3 – TiO₂ – Cu – 4%

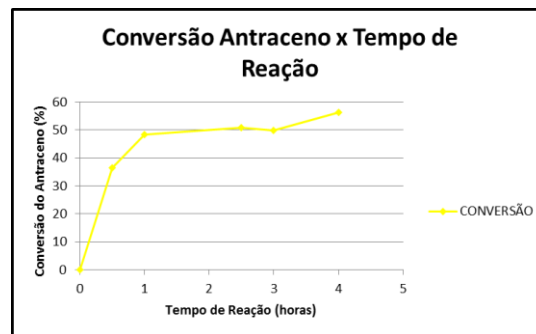


Figura 5 - conversão do antraceno para o ensaio 3 – TiO₂ – Cu – 4%

✓ Conversão do Antraceno ensaio 4 – TiO₂ – Cu – 7%

ENSAIO 4 - TiO ₂ - Cu 7%		
TEMPO DE REAÇÃO(HORAS)	CONVERSÃO	ÁREA
0	0	984519
1	24,90647717	739310
1,5	65,32743401	341358
2,5	67,04776647	324421
3,5	66,3554487	331237
4	71,97484254	275913

Tabela 5 - áreas dos picos de antraceno encontrados no HPLC referentes ao ensaio 4 – TiO₂ – Cu – 7%

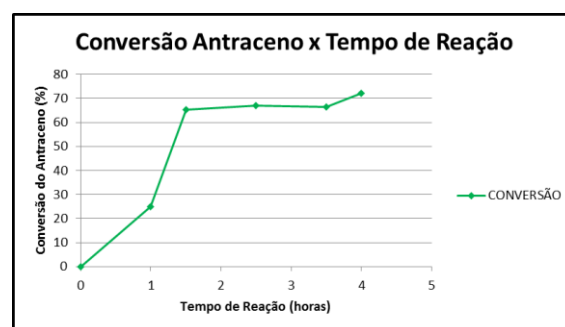


Figura 6 - conversão do antraceno para o ensaio 4 – TiO₂ – Cu – 7%

Comparando os quatro ensaios experimentais realizados, é possível visualizar facilmente que a conversão do Antraceno para as amostras de catalisadores contendo cobre foram bem maiores do que para a amostra de catalisador sem cobre (TiO₂ – SOL/GEL), confirmando assim a tendência que era esperada com a adição de cobre Figura 7.

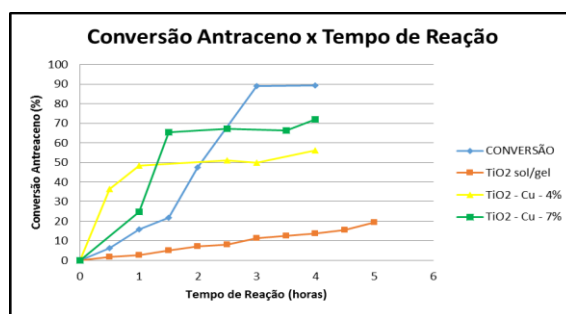


Figura (7) – Conversões do Antraceno para todos os ensaios realizados

✓ Compostos intermediários formados

Foi verificada a formação de alguns compostos intermediários nos quatro ensaios experimentais realizados, ratificando dessa forma a degradação do Antraceno. Infelizmente não foi possível quantificar e mensurar o quanto de CO₂ e H₂O se produziu, pois esses compostos não tem como serem detectados pelo HPLC. Dessa forma, fica difícil fazer uma comparação de qual catalisador teve um melhor comportamento com a análise dos gráficos relativos à formação dos compostos intermediários, uma vez que não é possível afirmar com total exatidão o quanto se formou desses

compostos. Entretanto, mais uma vez é possível verificar que em todas as amostras de catalisadores contendo cobre os resultados foram melhores quando comparados ao catalisador sem cobre (TiO_2 – SOL/GEL). Para o cálculo da produção desses compostos foi feita uma relação entre a área obtida dos mesmos com a área total de antraceno contida em cada ensaio nos respectivos tempos de reação.

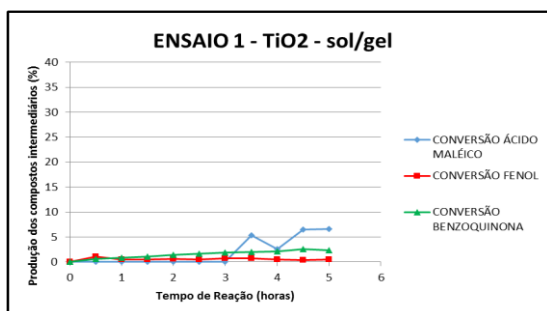


Figura 8 – Formação dos compostos intermediários para o ensaio 1 – TiO_2 – SOL/GEL

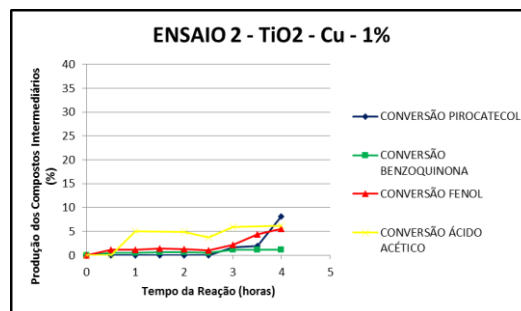


Figura 9 - Formação dos compostos intermediários para o ensaio 2 – TiO_2 – Cu – 1%

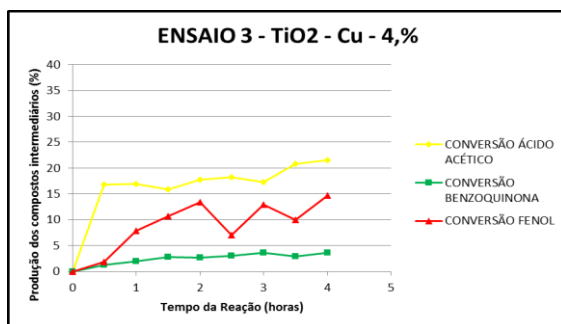


Figura 10 - Formação dos compostos intermediários para o ensaio 3 – TiO_2 – Cu – 4%

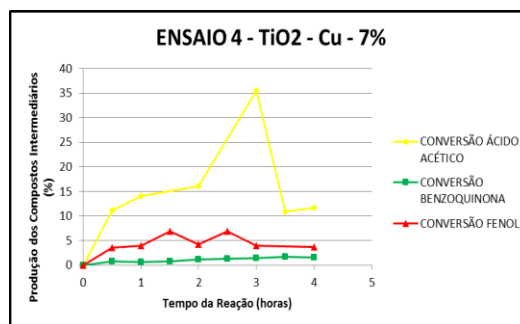


Figura 11 - Formação dos compostos intermediários para o ensaio 4 – TiO_2 – Cu – 7%

Conclusões

De acordo com o real objetivo do trabalho, é possível confirmar que a adição de cobre em catalisadores baseados em titânio (TiO_2) interfere positivamente na atividade fotocatalítica de degradação do Antraceno, já que em todos os ensaios experimentais realizados com catalisadores dopados com cobre os resultados tanto de conversão do Antraceno quanto de formação de compostos Intermediários foram melhores. A adição de cobre aumenta a reatividade da titânia devido ao deslocamento da banda de condução para níveis mais baixos de energia e à estabilização da fase anatase. Também foi possível sugerir, com a comparação dos dados de caracterização apresentados com os resultados da conversão do Antraceno, uma dependência entre ambos. Com o gráfico de DRX (Figura 9) é possível verificar uma maior porcentagem de fase anatase em relação às fases rutilo e bruquita, tornando o catalisador mais estável e melhorando consequentemente sua atividade. A tabela 3 através dos dados de ICP nos fornece os valores exatos de cobre presentes em cada amostra de catalisador, confirmando assim a eficácia do seu preparo. Os dados de XPS sugere que espécies de Cu^+/Cu^0 são mais ativas nas primeiras horas de reação, enquanto a espécie Cu^{2+} é mais presente no meio para o fim da reação. Tal fato explica o comportamento distinto de conversão do Antraceno das diferentes amostras de catalisadores. Por fim, foi possível verificar a formação de compostos intermediários comprovando dessa maneira a degradação do Antraceno. Também foi verificada uma

maior produção de compostos com a presença de catalisadores dopados com cobre do que com o catalisador sem cobre.

Agradecimentos

Aos órgãos financiadores FABESB e CAPES, a pós-graduação de Engenharia Química PPEQ – UFBA. Aos laboratórios de catálise da escola politécnica e ao laboratório de Física Nuclear da UFBA.

Referências Bibliográficas

BOURCEREAU, L. Accumulation des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans les sédiments de la rivière Doubs. Rapport Final. France, 2011.

BREALEY, G. J.; URI, N. Photochemical Oxidation-Reduction and Photocatalysis. The photochemical activity of FeCl_4^- in alcohol as oxidizing agent and as catalyst. *Journal of Chemical Physics*, vol. 20, p. 257-262, 1952.

CANDAL, R. J.; BILMES, S., A.; BLES, M. A. (2001). Semiconductores con actividad fotocatalítica. . In: *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, Ed. Miguel A. Blesa. Red CYTED VIII-G, Cap.4, p.79-101.

CASSANO, A. E.; MARTÍN, C. A.; BRANDI, R. J., ALFANO, O. M. Photoreactor Analysis and Design: Fundamentals and Applications, Ind. Chem. Res., vol. 34, p. 2155-2201, 1995.

N. COUSELO, F. S. G. Einschlag, R. J. Candal, M. Jobbagy; J. Phys. Chem. C 2008, 112, 1094-1100.

DOMÈNECH, X., JARDIM, W. F., LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. Cap. 1, Rede CYTED, La Plata, 2001.

DOS SANTOS, A. C. C. Avaliação de Leitos Catalíticos para a Oxidação Fotocatalítica do Fenol. 2010. Dissertação de Mestrado – UFBA. Salvador.

FOX, M. A.; DULAY, M. T. (1993). Heterogeneous Photocatalysis. *Chemical Review*, v.93, p.341-57.

FREIRE, R. S.; KUNZ, A.; DURÁN, N. Some Chemical and Toxicological Aspects about Paper Mill Effluent Treatment with Ozone. *Environ. Technol.* v. 21, 717, 2000b.

GAYA, U. I. Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids. Dordrecht: Springer, 2014

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I. Oxidation technologies at amb conditions. *Advanced Environmental Research*. v.8, (3-4), p.501-551, 2004.