

ISSN 2236-0476

TRATAMENTO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS EM FASE GASOSA UTILIZANDO CATALISADOR DE TiO_2 e LUZ UV 2

Milena Ponczek¹; Tania Miyoko Fujimoto; Clairon Lima Pinheiro; Edson Tomaz
UNICAMP, Campinas-SP, milenapon@gmail.com

Introdução e Objetivos

Compostos orgânicos voláteis, ou COVs, são uma classe importante de poluentes do ar, comumente encontrados na atmosfera ao nível do solo em centros urbanos e industriais. Muitos COVs são substâncias tóxicas ou cancerígenas para a saúde humana, porém a situação se tornou mais expressiva nos últimos anos por conta da relação entre estes compostos e uma série de problemas ambientais de preocupação recente, dentre estes: destruição do ozônio estratosférico, formação de ozônio troposférico, contribuição com o efeito estufa global, acumulação e persistência no ambiente (DERWENT, 1995).

Os compostos orgânicos voláteis são emitidos à atmosfera principalmente em descargas de gases em processos industriais, respiro de tanques, operações de refino de petróleo, armazenagem e distribuição de petróleo e gás natural, além daqueles provenientes de emissões veiculares. Essas fontes devem ser controladas e regulamentadas e mesmo em pequenas quantidades, as frações de COVs devem ser removidas da atmosfera.

Neste contexto, o tratamento dos compostos orgânicos voláteis provenientes de fontes industriais através da fotodegradação oxidativa se apresenta como uma boa alternativa. Estes sistemas são promissores como tecnologia de controle de poluição, já que podem decompor baixas concentrações de COVs de forma eficiente e em condições ambiente (EINAGA et al, 2004). Além disso, não há especificidade em relação ao substrato a ser degradado, por isso uma grande gama de compostos orgânicos diferentes (hidrocarbonetos, aromáticos, alcóois, cetonas, etc) pode ser eliminada através deste processo. Através da oxidação catalítica, o composto orgânico é degradado gerando CO_2 e água, substâncias menos nocivas à saúde. Um dos problemas que ainda impede a aplicação industrial deste sistema é a desativação do catalisador, por isso a investigação nessa área é necessária para que se possa, futuramente, desenvolver dispositivos mais robustos.

De forma geral, esta tecnologia envolve o uso de um material semicondutor que deve receber energia de fótons provenientes de irradiação luminosa. Esse mecanismo catalisa reações de oxi-redução que mineralizam os poluentes. O fotocatalisador mais comumente utilizado é o dióxido de titânio.

O dióxido de titânio (TiO_2) é um semicondutor que para ter atividade catalítica precisa ser ativado por luz solar ou artificial. Entretanto, devido ao seu “bandgap” de 3,2 eV,

ISSN 2236-0476

o rendimento do processo é limitado pela absorção de comprimentos de onda menores que 385 nm (faixa de radiação UV), que corresponde a aproximadamente 3% do espectro solar (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Por isso, no caso de uma aplicação em larga escala, a utilização de uma fonte artificial de radiação, como a lâmpada ultravioleta fornece melhores rendimentos.

O objetivo deste trabalho é o estudo da degradação de compostos orgânicos voláteis (COVs) através da oxidação fotocatalítica heterogênea. Utilizando-se o aparato experimental disponível, pretende-se estudar e alterar algumas variáveis do processo, como por exemplo:

- Vazão e concentração dos reagentes
- Tipo do reagente a ser degradado

Desta-forma, busca-se entender melhor o processo de oxidação fotocatalítica e consequentemente aumentar as conversões para a degradação de vários tipos de hidrocarbonetos diferentes.

Materiais e Métodos

A metodologia utilizada é a mesma proposta por Rochetto (2012). Será utilizado o mesmo aparato experimental. Neste aparato, o composto a ser degradado, em fase gasosa, entra em contato com o catalisador, dióxido de titânio que está imobilizado na forma de filme na parede do reator, conforme será detalhado adiante.

COVs

O COV utilizado neste trabalho é o n-heptano (Carlo Erba Analytical – Lote: 21323), um hidrocarboneto de médio peso molecular e cadeia linear.

Além deste, pretende-se testar outros hidrocarbonetos de médio peso molecular como o n-octano, iso-octano, n-hexano e aromáticos como xileno, etilbenzeno.

Todos os compostos deverão ser introduzidos no reator em baixas concentrações, na faixa entre 50 e 200 ppmv.

Catalisador

O catalisador a ser utilizado é o TiO₂ comercial (P25 Degussa 80% anatase).

A recombinação entre elétrons e lacunas formadas na superfície do TiO₂ é um fator que limita a eficiência fotocatalítica. Por este motivo, muitos esforços têm sido feitos para maximizar a separação de cargas, a fim de melhorar a eficiência fotocatalítica (HE at al, 2006), como por exemplo adicionar metais nobres a estrutura da titânia.

ISSN 2236-0476

Reator

O reator tubular é constituído por dois tubos cilíndricos, um externo de titânio e outro interno, de quartzo. O cilindro externo tem 6,9 cm de diâmetro interno e 85 cm de comprimento. No interior desta estrutura é fixado o tubo de quartzo que tem 5,5 cm de diâmetro externo e 85 cm de comprimento, resultando em um volume interno útil anular de 1.160 ml. A lâmpada UV é colocada no interior do tubo de quartzo, para impedir o contato deste equipamento sensível com o fluxo gasoso contendo compostos contaminantes. Como o quartzo não absorve radiação UV, os fótons provenientes da lâmpada atravessam o tubo e alcançam a superfície interna do tubo externo onde se encontra a camada de catalisador de TiO_2 que deve ser irradiada.

Os gases escoam na região anular entre o cilindro de titânio e o de quartzo, sendo a entrada feita pela parte superior do reator e a saída pela parte inferior (escoamento descendente).

Variáveis de processo como umidade relativa e concentração da corrente de entrada, temperatura do reator, tempo de residência são controladas e mantidas dentro de faixas ótimas propostas por Rochetto (2012).

As concentrações na entrada e na saída do reator são analisadas através de um monitor contínuo de hidrocarbonetos (Environment S.A., HC 51M, N° 159) com detector de ionização de chama (FID). Este equipamento fornece os valores de concentração de hidrocarbonetos totais presentes na amostra, portanto mede a completa mineralização do composto orgânico (ROCHETTO, 2012).

Testes de degradação

Os testes primeiros testes de degradação dos COV's foram realizados a fim de se estudar o comportamento do reator em relação aos compostos selecionados bem como o rendimento das reações.

Fixa-se a concentração de entrada então, varia-se a vazão a fim de modificar o tempo de residência no reator. O cálculo da taxa de conversão (degradação do composto) é feito através do método seguinte:

$$X[\%] = \frac{C_{ent} - C_{sai}}{C_{ent}} * 100 \quad (\text{Eq 1})$$

Resultados e Discussões

Foi realizado um teste preliminar com n-heptano. Este composto foi escolhido, pois apresenta médio peso molecular, cadeia linear. Além disso, este é um COV que pode ser

ISSN 2236-0476

encontrado em áreas próximas a complexos industriais, como foi reportado por Tresmondi (2003) que relata a existência de n-heptano na atmosfera do município de Paulínia

Na *Figura 1* observa-se o gráfico para a conversão de n-heptano em função do tempo de residência no reator para uma concentração de entrada de 100 ppmv.

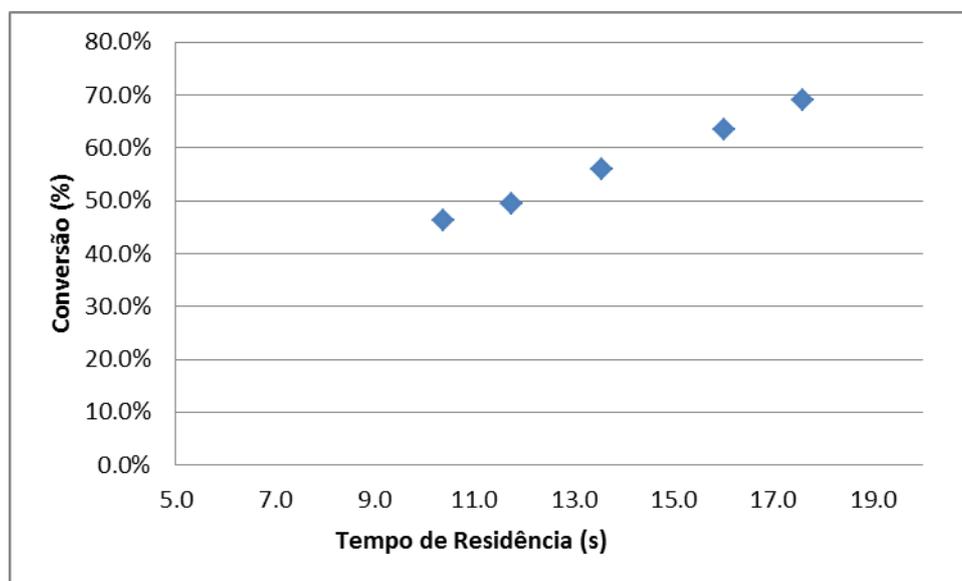


Figura 1: Conversão X tempo de residência para uma concentração de entrada de aproximadamente 100 ppm

Observa-se na *Figura 1* que há um aumento na conversão do n-heptano em função do aumento do tempo de residência no reator. Não foi possível obter pontos para tempos de residência maiores, pois a vazão total no reator ficou muito baixa e tornou-se impossível o ajuste da concentração do n-heptano para 100 ppmv.

Entretanto, os resultados se mostraram satisfatórios e promissores e por isso, pretende-se substituir o sistema de borbulhamento de n-heptano por um sistema de difusão molecular para um melhor controle da vazão de COV. Desta forma, será possível atingir tempos de residência maiores e, conseqüentemente, maiores conversões. Além disso, deseja-se testar outros hidrocarbonetos com diferentes características (maior peso molecular, cadeia ramificada, aromáticos) para verificar se estes compostos também podem ser degradados com rendimentos semelhantes.

Conclusões e Sugestões

O uso de TiO₂ com iluminação de lâmpada UV mostrou-se adequado para a degradação do VOC testado, conforme era esperado.

ISSN 2236-0476

Verificou-se a degradação de 70% do COV testado para tempos de residência de aproximadamente 17s. Espera-se melhorar a conversão de degradação dos compostos orgânicos testados. Rochetto (2012) relata em seu trabalho conversões em torno de 90% para tempos de residência acima de 25s.

O trabalho pretende avançar no entendimento do processo de fotocatalise heterogênea para a degradação de compostos orgânicos voláteis. De acordo com as referências citadas e outros estudos bibliográficos já feitos, os parâmetros escolhidos (faixa de concentração do COV, tempo de residência, umidade) são promissores a fornecerem resultados satisfatórios. Além disso, numa segunda etapa da pesquisa, uma das alternativas propostas é adicionar metais nobres à estrutura do TiO_2 .

Referências Bibliográficas

- DERWENT, R. G. Sources, distributions and fates of VOCs in the atmosphere. in: HESTER, R. E.; HARRISON, R. M. **Volatile organic compounds in the atmosphere**, Issues in Environ. Sci. Technology, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 04 (1995) 1-15;
- EINAGA, H.; IBUSUKI, T.; FUTAMURA, S. Improvement of catalyst durability by deposition of Rh on TiO_2 in photooxidation of aromatic compounds. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 1, Jan 1 2004. ISSN 0013-936X
- HE, C. et al. Preparation and photoelectrocatalytic activity of $\text{Pt}(\text{TiO}_2)\text{-TiO}_2$ hybrid films. **Thin Solid Films**, v. 503, n. 1-2, p. 1-7, 2006. ISSN 0040-6090.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis and its environmental applications. **Quimica Nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, Jan-Feb 1998. ISSN 0100-4042
- ROCHETTO, Ursula Luana. Degradação de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea com TiO_2/UV . 2012. 127 f. Dissertação (Mestrado)- Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2012
- TRESMONDI, Ana Claudia Camargo Lima. Qualidade do ar na área do pólo industrial de Paulínia-SP: 200-2002. 2003. 303 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.