



Avaliação do tempo de residência e conteúdo de umidade na degradação fotocatalítica do tolueno gasoso em reator de fluxo contínuo

Y. N. López¹, A. P. Battisti¹, M. D. Domenico², R. F. P. M. Moreira¹, H. J. José¹

¹ Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (e-mail: yenalobu@gmail.com)

² Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento Acadêmico de Engenharia Química (e-mail: micheled@utfpr.edu.br)

Resumo

A oxidação fotocatalítica é uma tecnologia ambiental promissora para a degradação de poluentes do ar, pois compostos orgânicos voláteis podem ser decompostos de forma eficiente em condições próximas às condições ambientes. Neste trabalho, foi estudada a degradação fotocatalítica do tolueno gasoso em um reator anular de fluxo contínuo, usando dióxido de titânio imobilizado em uma manta de fibra de vidro como catalisador e sob ação de uma fonte de luz UV. A mistura reagente de entrada consistiu de ar contendo vapores de tolueno, com concentração de 555 ± 18 ppmv, e de água. Avaliou-se a influência do tempo de residência e da presença de vapor de água na degradação fotocatalítica do tolueno. A eficiência do processo foi avaliada em termos da conversão do tolueno e da produção de dióxido de carbono. O principal produto gasoso da degradação detectado foi o CO₂.

Palavras-chave: Fotocatálise heterogênea. Tolueno. Reator contínuo. Dióxido de titânio.

Área Temática: Tecnologias Ambientais.

Evaluation of the residence time and moisture content in the photocatalytic degradation of gaseous toluene in continuous flow reactor

Abstract

The photocatalytic oxidation is a promising environmental technology for the degradation of air pollutants, because volatile organic compounds can be efficiently decomposed in conditions close to ambient conditions. In this work, it was studied the photocatalytic degradation of gaseous toluene in an annular continuous reactor, using titanium dioxide supported in a fiberglass mat as catalyst, and under the action of a UV light source. The inlet reagent mixture consisted of air containing toluene vapors, with concentration of 555 ± 18 ppmv, and water. It was evaluated the influence of the residence time and water vapor in the efficiency of photocatalytic degradation of toluene. The process efficiency was assessed in terms of the conversion of toluene and production of carbon dioxide. The main gaseous product detected from degradation was CO₂.

Key words: Heterogeneous photocatalysis. Toluene. Flow reactor. Titanium dioxide.

Theme Area: Environmental Technologies



1 Introdução

Hoje em dia, a poluição do ar e seus impactos sobre o meio ambiente e a saúde dos homens se tornaram uma questão de grande interesse público, impulsionado a criação de regulamentos mais severos em matéria de emissões industriais de componentes tóxicos. Assim, existe um interesse crescente na promoção e busca de novas tecnologias eficientes para o tratamento e controle de emissões (PALAU et al., 2012). Os Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) constituem uma parte importante dos poluentes gerados por uma vasta gama de fontes e atividades industriais, e podem ser encontrados em quantidades significativas tanto no ar interior como no ar livre (BARI et al., 2015; ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2015; MO et al., 2009; STOCCO et al., 2008; VILDOZO et al., 2011).

Cada vez mais, são utilizados produtos que liberam COVs dentro de ambientes fechados, por exemplo, em materiais de construção, móveis e produtos de limpeza. As concentrações de poluentes dentro de prédios, mesmo baixas, expõem continuamente as pessoas a compostos, que em longo prazo, afetam negativamente a saúde.

A Oxidação Fotocatalítica (OFC) representa uma nova geração de tecnologias para purificação do ar. Em pesquisas recentes, alguns autores afirmam que a OFC é uma solução promissora para purificar atmosferas contaminadas, pois não tem limitações de temperatura e pressão, não utiliza reagentes perigosos, e, além disso, para o processo de oxidação completo dos COVs gera como produtos CO_2 e água que são compostos não tóxicos (MO et al., 2009; KOROLOGOS et al., 2012; DHADA et al., 2015).

As reações de OFC necessitam de três fatores principais: a presença de oxigênio, de fotocatalisador e de irradiação adequada. No entanto, algumas condições operacionais podem afetar a eficiência de degradação de poluentes no tratamento de ar. Entre elas estão o comprimento de onda e a intensidade da luz, a concentração e tipo de poluentes, a umidade, a carga e propriedades do catalisador usado e o tempo de residência. Além disso, condições ambientais extremas podem influenciar fatores como a temperatura e a concentração de oxigênio em que as reações fotoquímicas estão ocorrendo (MO et al., 2009; ZHONG; HAGHIGHAT; LEE, 2013).

Os estudos publicados têm aumentado o conhecimento da OFC de poluentes gasosos, no entanto há muito ainda para ser explorado em termos do desenvolvimento desta tecnologia. Assim, neste trabalho foi estudada a degradação fotocatalítica do tolueno, que é um composto representativo dos COVs, em um reator anular de fluxo contínuo na presença de um fotocatalisador de TiO_2 . Foi avaliada a influência do tempo de residência e da umidade na eficiência da degradação, analisando a conversão e a seletividade de CO_2 .

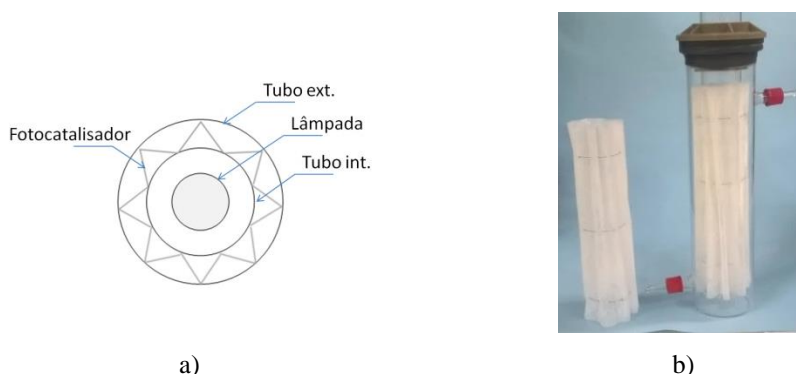
2 Materiais e métodos

Para este trabalho, foi utilizado como catalisador o dióxido de titânio (TiO_2) AEROXIDE® TiO_2 P25 (Evonik, Alemanha). Como suporte, sobre o qual as moléculas de TiO_2 foram depositadas, foi selecionada uma manta fina de fibra de vidro com gramatura de $30 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$, vidro de classe hidrolítica III da DIN 12111 (Owens Corning, Brasil).

A deposição do TiO_2 foi realizada com uma metodologia desenvolvida a partir de uma variação do método descrito por Palau et al. (2012). Para isto, foi preparada uma suspensão aquosa de etanol 20% v/v contendo TiO_2 (10% m/v), a qual foi usada para impregnar o suporte. Após secagem, o fotocatalisador foi caracterizado por análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio JEOL JSM-6390LVMEV. O fotocatalisador preparado foi disposto dentro do reator entre dois tubos, ocupando o espaço vazio, conforme mostrado na Figura 1.

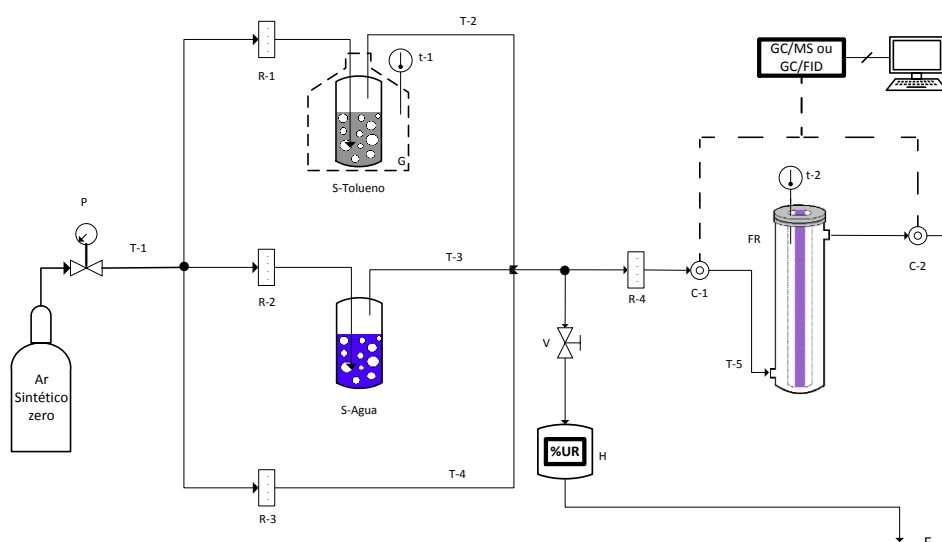


Figura 1 – Disposição do fotocatalisador dentro do reator; a) seção transversal do reator anular; b) reator empacotado



Um sistema de fluxo contínuo foi construído para estudar a degradação de poluentes gasosos por fotocatalise heterogênea, conforme montagem experimental mostrada na Figura 2. O reator anular é composto por dois tubos coaxiais de 28 cm de altura: tubo interno de quartzo com diâmetro interno de 39 mm e externo de 44 mm; tubo externo de borosilicato com diâmetro interno de 70,6 mm e externo de 75 mm. O volume efetivo do reator é 670,4 mL. A fonte de irradiação é uma lâmpada com emissão na banda UV-A com um espectro centrado no comprimento de onda de 365 nm, do tipo fluorescente Black Light Blue de 8W, 16 mm de diâmetro e 288,3 mm de comprimento (modelo TL 8W BLB, PHILIPS). A lâmpada foi posicionada no centro do reator para assegurar uma iluminação uniforme sobre toda a superfície do catalisador. A mistura gasosa flui através do espaço entre os dois tubos.

Figura 2 – Aparato experimental



Legenda: (P) regulador de Pressão, (R) rotâmetro, (S) saturador, (G) banho de gelo, (t) termômetro, (T) tubulação, (V) válvula, (H) higrômetro, (C) ponto de coleta, (E) exaustão e (FR) fotoreator.

As concentrações de tolueno e de vapor de água foram controladas por meio de dois sistemas de vaporização alimentados continuamente com ar sintético, cujas vazões foram reguladas por rotâmetros. Os sistemas de vaporização levam os componentes ao reator seguindo o mesmo processo: o ar é borbulhado diretamente no líquido puro (água destilada ou tolueno) através de saturadores de vidro de modo que o ar sai levando o componente em fase vapor até a saturação. Uma primeira corrente passa pelo saturador de tolueno, que é mantido a



0 °C por um banho de gelo isolado em uma câmara de isopor fechada. A segunda corrente passa por um umidificador à temperatura ambiente. A terceira corrente é misturada com as outras duas, sem nenhuma modificação, para ajustar a corrente de entrada ao reator com as concentrações e vazão desejadas.

Para cada experimento, monitorou-se continuamente a concentração de tolueno na entrada e na saída do reator. Inicialmente a mistura de ar poluído foi injetada continuamente ao reator na ausência de luz UV até o estabelecimento do equilíbrio de adsorção gás-sólido. Após atingir o equilíbrio (tempo dependente da vazão e composição), ou seja, ponto no qual a concentração na entrada é igual à concentração na saída, $C_{STolueno} = C_{eTolueno}$, permitiu-se o contato da luz UV com o sistema e iniciou-se a reação. Este procedimento permitiu estudar separadamente o processo de adsorção do processo de degradação.

Para fins comparativos, a degradação fotocatalítica do tolueno foi estudada com três tempos de residência (τ), 2,4 min, 3,2 min e 7,1 min, e duas condições de umidade, 0% UR e $46 \pm 3\%$ UR. A concentração de tolueno (555 ± 18 ppmv), a carga de catalisador (1,6 g de TiO_2) e a disposição do mesmo, assim como a luz irradiada, foram mantidos constantes.

As concentrações de tolueno foram medidas na entrada e na saída do reator usando um cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas, GC/MS QP 2010Plus (Shimadzu, Japão), previamente calibrado com uma mistura certificada de gás tolueno diluído em ar sintético (White Martins, Brasil). A concentração do CO_2 formado durante a oxidação do tolueno foi quantificada em um cromatógrafo gasoso modelo GC-2014ATFSPL (Shimadzu, Japão) equipado com detectores de ionização de chama (FID) e condutividade térmica (TCD), e acoplado a um metanador (modelo MTN-1, contendo Shimalite-Ni). A calibração do GC/TCD-FID foi feita com uma mistura gasosa certificada contendo CO_2 diluído em argônio.

A eficiência da degradação fotocatalítica do tolueno foi expressa em termos de conversão de tolueno (X) (Equação 1), de rendimento de CO_2 (Equação 2) e de seletividade de CO_2 (Equação 3):

$$X(\%) = \frac{C_{e_{tolueno}} - C_{s_{tolueno}}}{C_{e_{tolueno}}} \times 100 \quad (1)$$

$$R_{CO_2} = \frac{C_{s_{CO_2}}}{C_{e_{tolueno}}} \quad (2)$$

$$S_{CO_2}(\%) = \frac{C_{s_{CO_2}}}{(C_{e_{tolueno}} - C_{s_{tolueno}}) \times 7} \times 100 \quad (3)$$

onde $C_{e_{tolueno}}$ e $C_{s_{tolueno}}$ são as concentrações de entrada e saída de tolueno do reator e $C_{s_{CO_2}}$ a concentração de CO_2 na saída do reator, todas expressas em ppmv.

3 Resultados e discussões

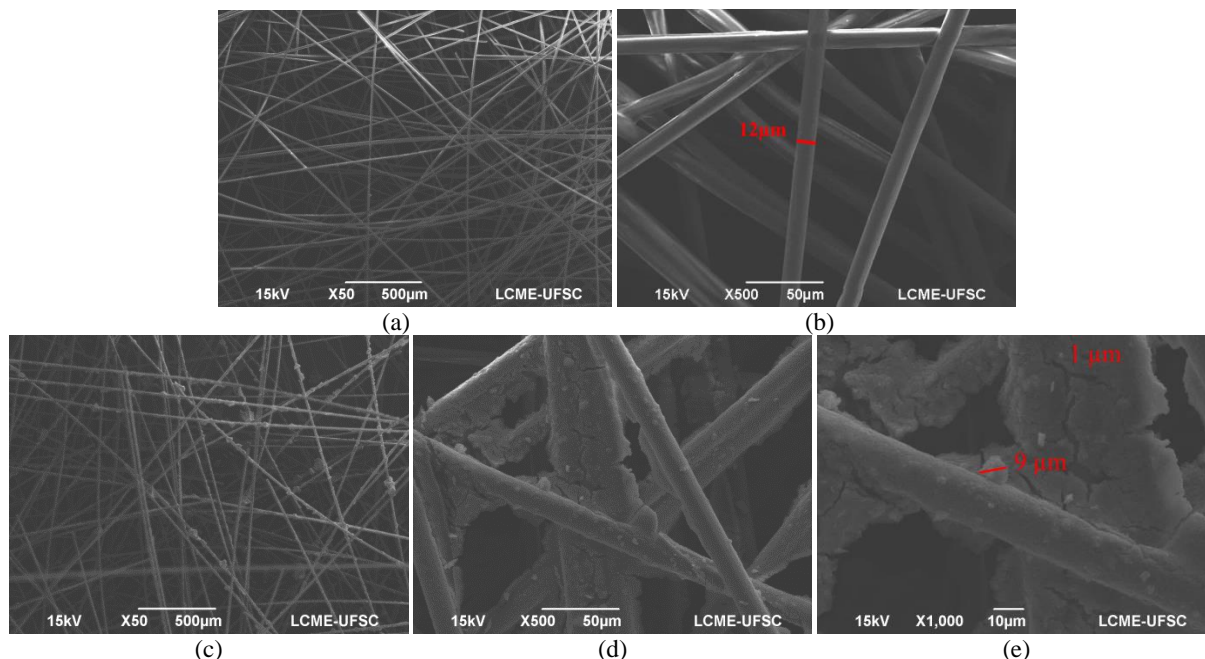
3.1 Caracterização

As análises de MEV para a manta de vidro original e para o fotocatalisador são mostradas na Figura 3. Para o suporte sem nenhum tratamento (Figura 3 (a) e (b), ampliações de 50x e 500x, respectivamente) se observa fibras de vidro aleatórias com um diâmetro médio de 12 μm . Já para o fotocatalisador (Figura 3 (c), (d) e (e), com ampliações de 50x, 500x e 1000x, respectivamente) se observa uma ampla variedade de formas e distribuição de aglomerados de TiO_2 . Neste caso, duas estruturas principais podem ser destacadas. O primeira estrutura é composta de aglomerados irregulares de partículas com diâmetro entre 1 e 9 μm . Estas bolhas irregulares estão aleatoriamente dispersas sobre as fibras. A formação destes



aglomerados é atribuída ao tratamento térmico utilizado no preparo do fotocatalisador, onde o aquecimento pode promover a sinterização ou aglomeração de partículas de TiO_2 . A segunda estrutura apresenta as fibras completamente recobertas, onde o TiO_2 forma uma camada de espessura que varia aproximadamente entre 1 e 5 μm . Observa-se a presença de camadas irregulares de TiO_2 aderido às fibras. Estes tipos de estruturas formadas foram descritas por Doucet et al. (2006) e Palau et al. (2012).

Figura 3 – Análise de MEV da manta de vidro original com ampliações de 50x (a) e 500x (b) e da manta impregnada com TiO_2 com ampliações de 50x (c), 500x (d) e 1000x (e)



3.2 Degradação fotocatalítica

A OFC compreende uma cadeia de fenômenos que controlam seu desempenho geral. Um destes fenômenos é a adsorção dos poluentes gasosos na superfície catalítica sobre os sítios ativos. Este fenômeno é influenciado pela transferência de massa, concentração dos reagentes (neste caso os poluentes, oxigênio e água), temperatura e área efetiva do catalisador. Durante a execução dos testes, uma vez que se chegava ao equilíbrio de adsorção gás-sólido dentro do reator, onde $C_{\text{Stolueno}} = C_{\text{etolueno}}$, permitia-se a irradiação por luz UV do sistema e desta forma a ativação do catalisador. Iniciada a irradiação da lâmpada UV, a concentração de tolueno na saída do reator decrescia drasticamente, indicando que tanto o tolueno adsorvido no TiO_2 como o tolueno na fase gás começava a se decompor pela reação fotocatalítica.

Os resultados da eficiência da degradação fotocatalítica são mostrados nas Figuras 4 e 5, onde o tempo zero corresponde ao momento em que se iniciou a irradiação. O objetivo principal da OFC do tolueno é a descontaminação do ar por oxidação total dos COVs até sua transformação em CO_2 e água. Por tal motivo, a medição do CO_2 foi importante para analisar melhor o efeito do τ e da UR sobre a eficiência do processo. Na Figura 5 é mostrada a evolução da produção de CO_2 em termos do rendimento ($R_{\text{CO}_2} = \text{mol de } \text{CO}_2 \text{ formado por mol de tolueno inicial}$), tanto para ar seco assim como úmido, para diferentes τ .

Em geral, observou-se que a redução inicial de tolueno é rápida, mas depois de alcançar uma conversão máxima, esta decresce continuamente. Isto indica que o TiO_2 foi se desativando durante a oxidação fotocatalítica do tolueno.



Verifica-se nas Figuras 4 e 5 que quanto maior o tempo de residência, maior a conversão máxima de tolueno e maior é o rendimento de CO_2 . Tempos de residência maiores favorecem a conversão de tolueno e sua oxidação total, uma vez que quanto maior o tempo em que o ar poluído se encontre dentro do reator, exposto ao catalisador ativado pela luz UV, maior é a probabilidade dele reagir, e, portanto, maior é a conversão. Além disso, com maiores tempos de residência, causados por vazões volumétricas mais baixas (inversamente proporcional ao τ), menor é o de número moléculas de tolueno por minuto e por número de sítios ativos a serem tratadas, aumentando a probabilidade das moléculas de tolueno reagirem, e, conseqüentemente, a conversão.

Figura 4 – Conversão de tolueno em função do tempo de irradiação.

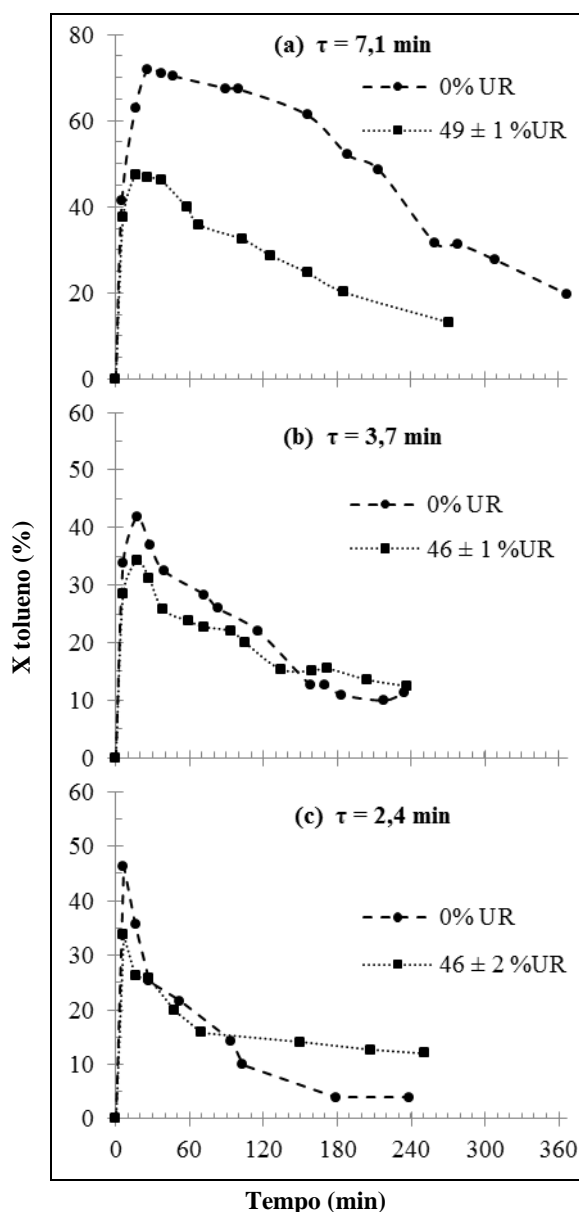
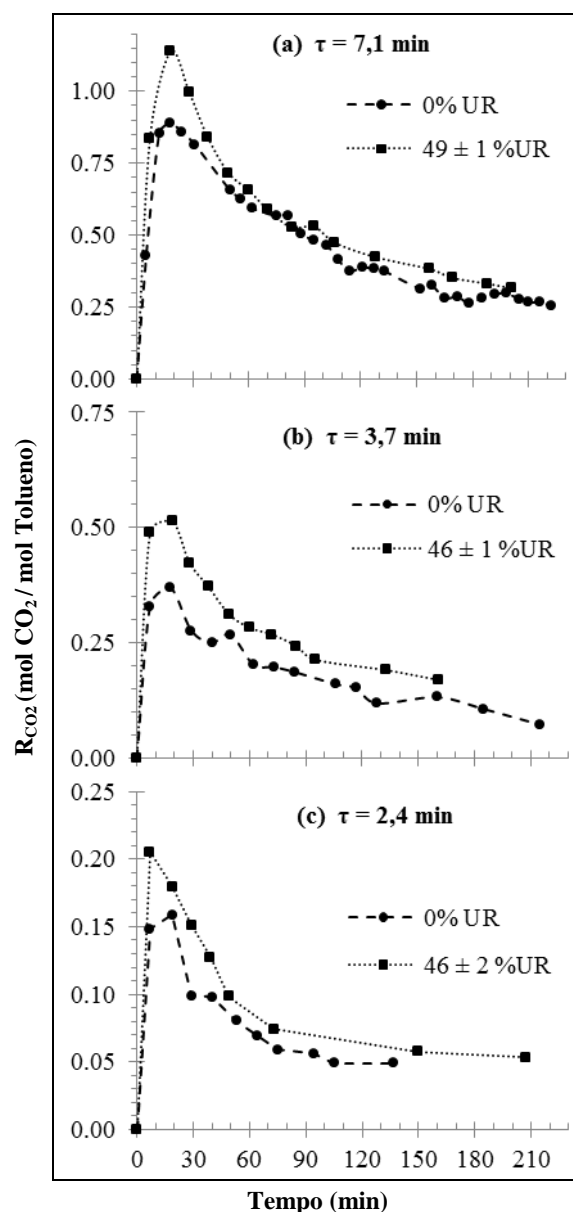


Figura 5 – Evolução do CO_2 por mol de tolueno de entrada em função do tempo de irradiação.



Ao comparar o comportamento do ar poluído com e sem umidade, pode-se verificar que a conversão máxima é alcançada no mesmo instante de tempo, mas a presença de água diminui a conversão de tolueno. A conversão do tolueno pode estar diminuindo com a presença de umidade devido a adsorção das moléculas de água na superfície do catalisador, ou



seja, a competição que ocorre com o tolueno pelos sítios ativos, impedindo assim a sua adsorção e degradação.

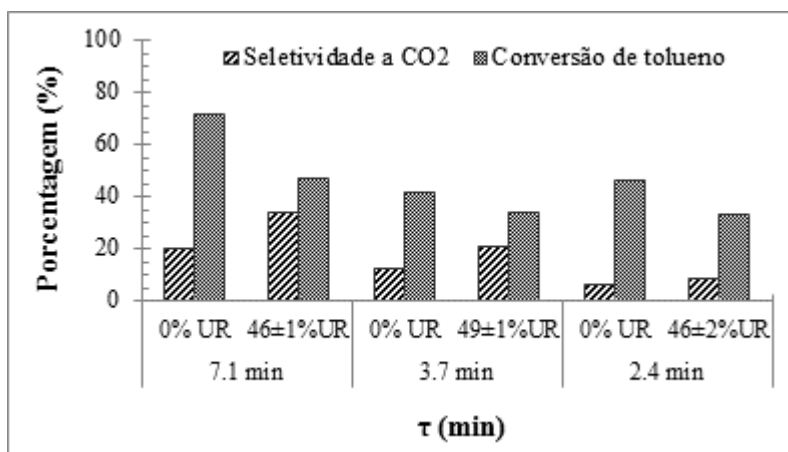
Pode-se observar também que a produção inicial de CO_2 é mais rápida e também maior nos experimentos contendo umidade. Por exemplo, para τ de 7,1 min, a conversão foi máxima em 18 min, atingindo um valor em mol de CO_2 /mol de tolueno de 1,14 para o ar úmido e 0,89 para o ar seco. Isso pode ser verificado para os três tempos de residência estudados.

Finalmente, ao comparar a conversão com o rendimento de CO_2 , observa-se que enquanto a conversão de tolueno é desfavorecida pela presença de umidade, o R_{CO_2} é favorecido. Este comportamento evidencia que a umidade tem um efeito importante na eficiência fotocatalítica e no mecanismo de degradação dos poluentes. As moléculas de água participam do processo fotocatalítico como fonte de radicais hidroxilas, espécies altamente reativas, que reagem com os radicais formados no processo de fotocatalise heterogênea, favorecendo a oxidação total em CO_2 do tolueno e possivelmente atenuando a produção de intermediários.

Observa-se que em todos os casos ocorre perda de atividade catalítica do TiO_2 e que a desativação ocorre mais lentamente com o aumento do tempo de residência e com a presença de umidade. A conversão nos testes sem umidade se torna mais baixa do que os testes com umidade depois de certo tempo de reação, indicando que em condições úmidas, a reação pode ser mantida por mais tempo, já que aumenta o tempo de vida do catalisador. Isto é muito positivo pensando em uma aplicação real da OFC, já que a umidade está sempre presente no ar.

Uma comparação da eficiência de degradação fotocatalítica do tolueno em vários τ e UR é mostrada na Figura 6. A eficiência é expressa em termos de seletividade ao CO_2 e conversão de tolueno, ambos calculados no ponto de máxima degradação. Verifica-se para os três τ que a seletividade de CO_2 aumentou com o aumento da umidade. Em contrapartida, a conversão diminuiu notavelmente. Isso indica que a presença de umidade diminui a quantidade de intermediários gerados.

Figura 6 – Comparação da eficiência da degradação fotocatalítica do tolueno sob vários tempos de residência e umidades relativas do gás.



4 Conclusões

Em relação ao efeito do tempo de residência, concluiu-se que maiores tempos favorecem a OFC do tolueno, diminuem a taxa desativação e aumentam a geração de CO_2 . A umidade, por sua vez, teve um efeito importante na eficiência fotocatalítica e no mecanismo



de degradação dos poluentes. A presença de vapor de água favoreceu a produção de CO_2 , diminuiu a taxa de desativação do catalisador, mas por outro lado diminuiu a conversão por causa da adsorção competitiva. As moléculas de água participam do processo fotocatalítico como fonte de radicais hidroxilas, os quais reagem com os radicais formados no processo de fotocatalise heterogênea. Isto favorece a oxidação total do tolueno em CO_2 e possivelmente atenua a produção de intermediários, aumentando o tempo de vida útil do fotocatalisador. A desativação do fotocatalisador, observada com a mudança da sua coloração e perda de atividade, foi atribuída aos intermediários formados que ficaram adsorvidos na superfície do TiO_2 .

Referências

- BARI, M. A. et al. Source apportionment of indoor and outdoor volatile organic compounds at homes in Edmonton, Canada. **Building and Environment**, v. 90, p. 114–124, 2015.
- DHADA, I.; NAGAR, P. K.; SHARMA, M. Challenges of TiO_2 -Based Photooxidation of Volatile Organic Compounds: Designing, Coating, and Regenerating Catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 20, p. 5381–5387, 2015.
- DOUCET, N. et al. Kinetics of photocatalytic VOCs abatement in a standardized reactor. **Chemosphere**, v. 65, n. 7, p. 1188–1196, 2006.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **An Introduction to Indoor Air Quality: Volatile Organic Compounds**. Disponível em: <<http://www2.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/volatile-organic-compounds-impact-indoor-air-quality>>. Acesso em: 26 jun. 2015.
- KOROLOGOS, C. A. et al. Photocatalytic oxidation of benzene, toluene, ethylbenzene and m-xylene in the gas-phase over TiO_2 -based catalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 244, p. 24–31, set. 2012.
- MO, J. et al. Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 14, p. 2229–2246, 2009.
- PALAU, J. et al. Photodegradation of toluene, m-xylene, and n-butyl acetate and their mixtures over TiO_2 catalyst on glass fibers. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 5986–5994, 2012.
- STOCCO, C. et al. Predicting personal exposure of Windsor, Ontario residents to volatile organic compounds using indoor measurements and survey data. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 23, p. 5905–5912, 2008.
- VILDOZO, D. et al. Photocatalytic oxidation of 2-propanol/toluene binary mixtures at indoor air concentration levels. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 107, n. 3-4, p. 347–354, 2011.
- ZHONG, L.; HAGHIGHAT, F.; LEE, C. S. Ultraviolet photocatalytic oxidation for indoor environment applications: Experimental validation of the model. **Building and Environment**, v. 62, p. 155–166, 2013.