

Desempenho Fotocatalítico de TiO_2 Suportado em Zeólitas Dessilicadas na Degradação de Poluentes Orgânicos

G. N. de Sousa¹, Y. do N. Velez¹, P. Y. C. V. de Albuquerque², L. R. F. Coelho¹, L. V. Pontual¹, A. A. A. da Silva^{1*}, L. V. Mattos¹

¹Universidade Federal Fluminense, Niterói 24210-240, Brasil

²Instituto Federal do Rio de Janeiro, São Gonçalo 24425-000, Brasil

*e-mail correspondente: andressaandrade@id.uff.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Derramamentos de óleo exigem soluções mais eficazes e sustentáveis do que os métodos convencionais, que apresentam limitações como alto custo e risco de poluição secundária. Nesse contexto, a fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio (TiO_2) suportado em zeólitas dessilicadas surge como alternativa promissora por sua eficiência na degradação de compostos orgânicos e baixa toxicidade ambiental. Este trabalho avaliou catalisadores de TiO_2 suportado em zeólitas dessilicadas na degradação de soluções contendo $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de azul de metileno e $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de fenol. A difração de raios X (DRX) confirmou a presença das fases ZSM-5 e TiO_2 . A fisisorção de N_2 indicou aumento da mesoporosidade após dessilicção. Os resultados demonstraram que o catalisador dessilicado favoreceu a remoção de 40,8% do azul de metileno e 11% do fenol, evidenciando o potencial do material para aplicação em processos de remediação ambiental.

Palavras-chave: fotocatalise, dióxido de titânio, zeólitas dessilicadas, degradação de poluentes orgânicos

ABSTRACT - Oil spills demand more effective and sustainable solutions than conventional methods, which present limitations such as high cost and risk of secondary pollution. In this context, heterogeneous photocatalysis using titanium dioxide (TiO_2) supported on desilicated zeolites emerges as a promising alternative due to its efficiency in degrading organic compounds and low environmental toxicity. This study evaluated TiO_2 -based catalysts supported on desilicated zeolites for the degradation of aqueous solutions containing $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ of methylene blue and $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ of phenol. X-ray diffraction (XRD) confirmed the presence of ZSM-5 and TiO_2 phases. Nitrogen physisorption analysis indicated an increase in mesoporosity after desilication. The results showed that the desilicated catalyst promoted the removal of 40.8% of methylene blue and 11% of phenol, demonstrating the potential of the material for application in environmental remediation processes.

Keywords: photocatalysis, titanium dioxide, desilicated zeolites, organic pollutant degradation

Introdução

Os riscos ambientais associados aos derramamentos de óleo têm gerado uma preocupação global significativa, exigindo, de forma cada vez mais urgente, a adoção de estratégias de remediação mais eficazes e sustentáveis [1]. Os métodos convencionais, embora amplamente utilizados, apresentam limitações notáveis, tais como altos custos operacionais, baixa eficiência na remoção dos contaminantes e o risco de causar poluição secundária [1].

Nesse contexto, a fotocatalise heterogênea desponta como uma alternativa promissora, especialmente com o uso do dióxido de titânio (TiO_2) como catalisador, devido à sua estabilidade, baixo custo, não toxicidade e excelente desempenho na degradação de poluentes orgânicos [1].

A associação do TiO_2 a suportes porosos, como a zeólita ZSM-5, um aluminossilicato microporoso caracterizado por alta área específica, tem se mostrado eficaz na otimização da atividade catalítica. Além disso, a modificação estrutural da zeólita por meio da dessilicção promove o desenvolvimento de mesoporos, o que pode favorecer a

difusão de moléculas maiores, como as presentes em frações oleosas, e ampliar a área ativa disponível para as reações fotocatalíticas [1].

Portanto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho fotocatalítico de catalisadores à base de TiO_2 suportado em ZSM-5 dessilicada, utilizando soluções de azul de metileno e fenol como moléculas modelo, em um sistema de circulação contínua.

Experimental

As zeólitas foram sintetizadas conforme patente EP1707533 (A1). ZSM-5 dessilicada (ZSM5_des) foi preparada em solução aquosa de carbonato de sódio conforme o método descrito por Li et al (2015) [2]. O catalisador foi preparado por impregnação úmida de 3% p/p de TiO_2 . Na ZSM5_des. Para fins de comparação, também foi preparado catalisador a base de TiO_2 suportado em ZSM-5 não dessilicada. Os catalisadores foram caracterizados por DRX e fisisorção de N_2 .

Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX) e fisorção de N₂. A atividade fotocatalítica foi avaliada na degradação do corante azul de metileno (solução de 20 mg·L⁻¹) e do fenol (solução de 50 mg·L⁻¹), utilizando-se 20 mg de catalisador em 200 mL da solução, sob irradiação de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 150 W, por um período de 2 horas. Amostras de 10 mL foram coletadas a cada 1 hora e analisadas em espectrofotômetro de UV-visível. No caso do fenol, a avaliação foi realizada apenas durante a primeira hora. O percentual de degradação foi calculado através da equação abaixo:

$$\% \text{ Degradação} = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100$$

Onde C é concentração da alíquota retirada após o tempo determinada e C₀ é a concentração da solução inicial.

Resultados e Discussão

O difratograma do catalisador ZSM-5+TiO₂ mostra o padrão típico da zeólita ZSM-5, confirmando sua estrutura (Figura 1A). Após a dessilicação (ZSM-5 des + TiO₂), o padrão se mantém semelhante, indicando que a estrutura da zeólita foi preservada e que o processo de dessilicação não causou alterações significativas na estrutura da zeólita (Figura 1B).

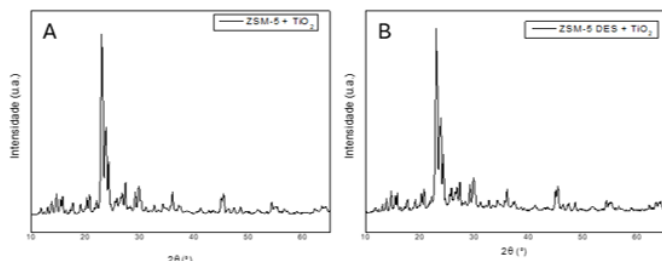


Figure 1: Difratogramas dos catalisadores. (A) ZSM-5 + TiO₂ e (B) ZSM-5 des + TiO₂.

A análise de fisorção de N₂, apresentada na Figura 2, revelou que a zeólita ZSM-5 não dessilicada exibiu uma isoterma do tipo I, característica de materiais predominantemente microporosos. Após o processo de dessilicação, observou-se a presença de traços combinados de isoterma dos tipos I e IV, o que indica a coexistência de micro e mesoporos na estrutura do material. A Tabela 1 mostra que os catalisadores possuem áreas específicas semelhantes; entretanto, o volume de mesoporos é significativamente maior na amostra dessilicada. Esse aumento evidencia que a dessilicação foi eficaz na geração de mesoporos.

A Tabela 2 apresenta os dados de degradação de solução de azul de metileno e solução de fenol após exposição à radiação por 1 e 2 horas.

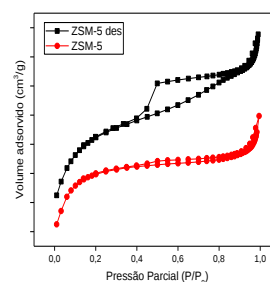


Figure 2: Isotherma de adsorção da zeólita ZSM-5 dessilicada e não-dessilicada.

Tabela 1- Propriedades texturas das amostras.

Amostra	A _{BET} (m ² /g)	V _{meso} (cm ³ /g)
ZSM-5	339	0,049
ZSM-5 des	384	0,097

Tabela 2 - Percentual de degradação de solução de azul de metileno (AM) e solução de fenol (F)

Sistema	Degradação em 1h	Degradação em 2h
AM	26,9%	41,1%
AM + ZSM-5 + TiO ₂	39,0%	49,4%
AM + ZSM-5 des + TiO ₂	40,8%	53,3%
Fenol	4%	-
F + ZSM-5 des + TiO ₂	11%	-

Os dados indicam maior eficiência na degradação do azul de metileno na presença dos catalisadores, com destaque para a zeólita_{des}. Com base nesses resultados, os testes de degradação do fenol foram realizados exclusivamente com o catalisador dessilicado. Embora a degradação do fenol tenha sido menor, atingindo 11% em 1 hora, o resultado aponta um indicativo positivo de reação fotocatalítica. Assim, a dessilicação da zeólita potencializa a atividade fotocatalítica para ambos os poluentes, com eficiência significativamente maior para o azul de metileno.

Conclusão

Com base nos resultados obtidos, a análise de DRX confirmou que ambas as amostras mantiveram sua estrutura cristalina, sem colapsos, e apresentaram picos característicos do TiO₂. As isoterma de adsorção de N₂ indicaram que a dessilicação aumentou a mesoporosidade do material. O catalisador ZSM5_{des}+TiO₂ demonstrou maior eficiência na fotodegradação, especialmente do azul de metileno. Embora a degradação do fenol tenha sido inferior, os resultados indicam potencial catalítico promissor.

Referências

- R.B. Carvalho; C.G. Silva, *Rev. Virtual Quím.* **2018**, 10(2), 249–272.
- S. Li; et al., *J. Catal.* **2015**, 332, 25–30.