



CASCA DE ARROZ: POTENCIAL MATÉRIA-PRIMA PARA A GERAÇÃO *IN SITU* DE CATALISADORES SUPORTADOS DE TITÂNIO.

Leão, C.A. P.¹, Santos, J. H. Z.¹

¹ Laboratório Ziegler-Natta, Instituto de Química, UFRGS
Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,
E-MAIL: cesar@enq.ufrgs.br
jhzds@iq.ufrgs.br

Resumo: Em fotocatalise heterogênea, o catalisador mais utilizado é o dióxido de titânio, devido à sua estabilidade química, baixa toxicidade e alta atividade fotocatalítica. Porém, apresenta algumas desvantagens, como baixa área específica, dificuldade na reutilização e alta frequência de recombinação. A fim de melhorar o desempenho do TiO₂, vários suportes têm sido investigados com o objetivo de aumentar a área específica, que é uma questão importante, uma vez que a etapa de adsorção é crucial para a fotocatalise. TiO₂ suportado pode ser obtido por vários métodos, utilizando uma grande quantidade de suportes e precursores diferentes. Neste trabalho, utilizou-se casca de arroz para gerar os suportes através de calcinação, sem qualquer outro tratamento, variando a temperatura (350-450 ° C) e tempo de processo (2-6 h). Após, os suportes foram misturados com TiCl₄ (10% m / m) em ciclohexano e calcinados novamente. A fotoatividade foi avaliada com o corante Azul Remazol[®] em um reator batelada. A degradação foi avaliada utilizando UV-Vis. Os suportes e catalisadores foram caracterizados por adsorção-desorção de N₂, XRD, SEM-EDX, XPS e Raman. A melhor temperatura de calcinação após a impregnação foi de 450 ° C: temperaturas inferiores favorecem a formação de fase amorfa, enquanto que as mais elevadas, a fase rutilo começa a ser formada. Nos suportes cuja calcinação durou 2h, a fotodegradação foi baixa, provavelmente devido à presença de carbono, com o qual o Ti pode ter formado um composto menos ativo do que TiO₂. Apesar do teor de Ti presente no catalisador (10%) os picos característicos do TiO₂ não puderam ser identificados no difratograma de XRD, sendo, por outro lado visíveis em espectroscopia Raman e por XPS, sendo um indício de TiO₂ em escala nanométrica.

Palavras-chave: TiO₂; sílica; fotocatalise; casca de arroz; corantes

1. Introdução

Existem muitos poluentes nas águas residuais que não são removidos por processos biológicos, denominados recalcitrantes, tornando necessário o uso de tratamentos avançados, como osmose reversa, adsorção e oxidação química. Entre os processos de oxidação, há os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que consistem na formação de radicais, especialmente •OH (radical hidroxila), cujo potencial de oxidação é extremamente alto (2,8 V, menor apenas que o do flúor, que é 3,03 V) e pouco seletivo sendo capaz de oxidar qualquer molécula orgânica (KOČÍ *et al.*, 2011).

Os POAs podem ser classificados de acordo com o uso de radiação e as fases presentes conforme apresentada na Tabela 1.

Em fotocatalise heterogênea (sistema heterogêneo com irradiação), o catalisador mais utilizado é o dióxido de titânio (TiO₂), devido à sua estabilidade química, baixa toxicidade e alta atividade fotocatalítica. No entanto, esse sistema apresenta algumas desvantagens, como área

específica baixa, dificuldade de reutilização (devido a suas dimensões nanométricas) e alta frequência de recombinação de par elétron-buraco. (COLMENARES *et al.*, 2010; ZIOLLI E JARDIM, 1997).

Tabela 1: Resumo dos POAs de acordo com as fases presentes e o uso de irradiação.

Sistema	Com irradiação	Sem irradiação
Homogêneo	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂
	O ₃ /UV	Fe(II)/H ₂ O ₂
	H ₂ O ₂ /UV	
	Fe(II)/H ₂ O ₂ /UV	
Heterogêneo	semicondutor/UV	eletroquímica
	semicondutor/H ₂ O ₂ /UV	

Várias abordagens têm sido realizadas para melhorar o seu desempenho, tais como diferentes suportes e agentes dopantes. O mecanismo básico da fotocatalise e as recombinações podem ser visto na Figura 1.

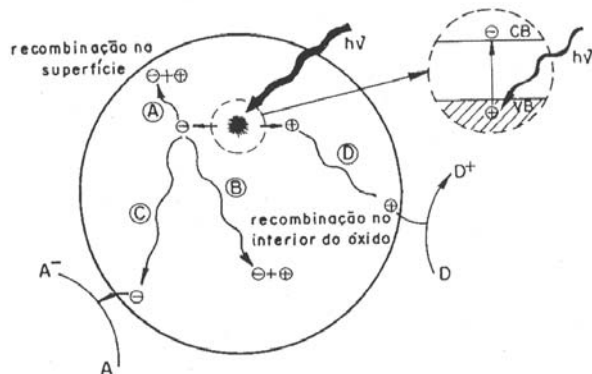


Figura 1: Representação esquemática das reações de fotoindução, recombinação de cargas (adaptado de ZIOLLI e JARDIM, 1997)

Vários suportes têm sido utilizados, como zeólita (PANPA, SUJARIDWORAKUN, e JINAWATH, 2008; PETKOWICZ, 2010), minerais naturais (KOČÍ, 2011; ZHANG, 2011; UGURLU e KARAOLGU, 2011), de nanotubos de carbono multicamadas (PEINING *et al.*, 2011), peneiras moleculares (SZEGEDI *et al.*, 2011; ARTKLA *et al.*, 2009). A partir da revisão bibliográfica, foi possível constatar que casca de arroz não foi ainda amplamente utilizada; PETKOWICZ (2010) e ARTKLA (2009) usaram casca de arroz para gerar os suportes utilizados-as como fonte de silício. Nesta revisão foi possível notar que a grande maioria dos processos que utilizam suporte ocorreu em duas etapas: (i) a geração de óxido de titânio seguido de (ii) dispersão/impregnação na matriz/suporte escolhido.

O objetivo deste trabalho é conseguir, em uma única etapa, gerar e fixar o óxido de titânio no suporte através de reações químicas com as hidroxilas terminais da sílica e agregar valor a casca de arroz, que é um subproduto da agroindústria, como uma fonte barata de sílica.

2. Materiais e Métodos

2.1 Materiais.

As amostras de casca de arroz foram obtidas de plantações de Criciúma, SC. Para os catalisadores suportados, tetracloreto de Titânio (Merck) e ciclohexano foram utilizados. TiO_2 (P-25, Degussa) foi gentilmente doado ao laboratório. O corante industrial Azul Remazol foi doado pela empresa Paramount® ao Departamento de Engenharia Química da UFRGS.

2.2 Preparação do suporte

As calcinações das cascas de arroz, sem qualquer tratamento prévio, foram executadas em diferentes temperaturas (350 °C, 450 °C e 550 °C) e tempos de calcinação (2 h, 4 h e 6 h) de forma a terem-se todas as combinações possíveis, conforme apresentado na Tabela 2. As amostras foram identificadas por CA-T, indicando casca de arroz, seguidas pelo tempo de calcinação e a temperatura utiliza-

da. Assim, por exemplo, CA2-350 indica casca de arroz calcinada por 2 horas a 350 °C.

A fim de evitar que o material entrasse em combustão, foram utilizados três rampas de aquecimento (180 °C, 200 °C e 220 °C) por 30 minutos cada. Após os 30 minutos do último patamar, a temperatura final é definida e então o tempo de calcinação começa a ser contado.

2.3 Preparação do catalisador

Os catalisadores, cuja denominação seguiu o padrão CA-T-Ti, onde o Ti final indica a presença do óxido de titânio, foram preparados através da agitação de uma mistura do suporte com cloreto de titânio (TiCl_4), com razão $m_{\text{Ti}}/m_{\text{suporte}}$ de 10%. Os parâmetros da reação foram mantidos constantes: (i) agitação magnética de duas horas, (ii) ciclohexano como solvente e (iii) temperatura ambiente. O solvente foi removido ao ar em placas de Petri.

Depois de secos, os sólidos foram calcinados por 2 horas obedecendo à temperatura utilizada na calcinação do suporte para gerar fases cristalinas do TiO_2 . Esta escolha foi feita com a intenção de não alterar a matriz do suporte com calcinações em temperaturas mais elevadas, de acordo com a literatura (CHENG, 2011; KOČÍ, 2011; QIN, 2010).

Outro cuidado tomado foi o de não ultrapassar a temperatura de transição anatase-rutilo, que fica na faixa de 600-700 °C (HANAOR; SORRELL, 2011), idéia esta corroborada por LUÍS *et al.* (2011) que obteve apenas a fase rutilo ao calcinar o óxido gerado pela hidrólise do tetraetóxido de titânio ($\text{Ti}(\text{EtO})_4$) a 850 °C.

Os catalisadores foram submetidos a análises de porosimetria de N_2 , difração de raios-X, SEM-EDX, SAXS, XPS e UV-Vis-DRS.

2.4 Fotodegradações

As reações de fotodegradação foram feitas em um reator de bancada com agitação mecânica em regime de batelada com catalisador em suspensão. No reator tem-se um bulbo de quartzo (dedo frio) por onde circula água, que evita o aquecimento da solução pelo calor gerado pelo filamento. Foi utilizado o filamento de uma lâmpada de alta pressão de mercúrio de 125 W como fonte de radiação UV.

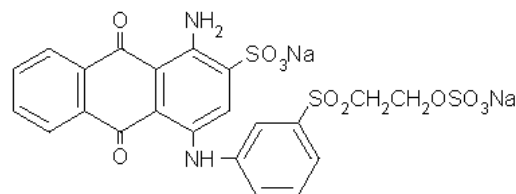


Figura 2: Estrutura química do corante reativo Azul Remazol®.

Em uma reação típica, 10 mg de catalisador foram adicionados a solução como concentração 3 ppm de corante Azul Remazol® (catiônico), que foi preparada por diluição de solução de alta concentração com adição de água destilada, e mantidas a temperatura ambiente.

Em função da ocorrência de adsorção no sistema, as soluções foram mantidas sob agitação sem irradiação

por 30 minutos para que as adsorções atingissem o estado de equilíbrio.

Para avaliação do grau de degradação, foram feitas análises de UV-VIS para a solução que foi adicionada ao reator e pra cada uma das alíquotas retiradas, após etapa de adsorção e após fotodegradação. As curvas de calibração foram feitas para variações de concentração da ordem de 0,6 a 5,5 ppm em $\lambda = 600$ nm. ($Y = 0.0504X - 0.0142$, $R^2 = 0.9962$)

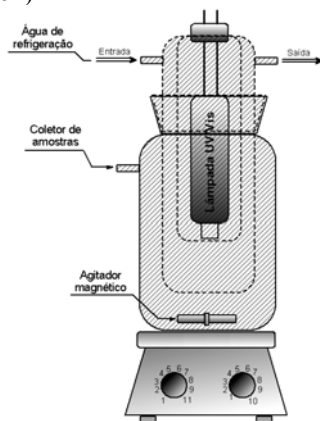


Figura 3: Representação esquemática do sistema reacional.

2.5 Análises

2.5.1 SEM-EDX:

As análises de SEM/EDX foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura modelo JEOL JSM 6060 operando em 20kV no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS. As amostras de suporte foram fixadas com fitas de cobre a fim de permitir a visualização do teor de carbono sem interferência da fita. Para os catalisadores, foram utilizadas fitas dupla face de carbono. Ambas foram recobertas com ouro, pelo método de *sputtering*

2.5.2 Análise Elementar

As análises foram realizadas em um analisador Perkin Elmer M CHNS/O modelo 2400, na Central Analítica do Instituto de Química.

2.5.4 Porosimetria

As análises de adsorção de N_2 foram realizadas em um equipamento Gemini 2375 (Micromeritics, USA). As amostras de suporte (100-200 mg) foram desgaseificadas em vácuo de 10^{-2} mbar a 250°C por pelo menos 12 horas. As áreas específicas foram calculadas segundo o método BET (Brunauer, Emmett e Teller, 1938) na faixa de $P/P_0 = 0,05$ a $0,35$. Os diâmetros de poros foram calculados pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda, 1951).

2.5.5 XRD

O equipamento utilizado foi um difratômetro de Raios-X, marca Rigaku operando a 40 kV, 17,5 mA e 200V, modelo DMAX 2200 equipado com tubo de Cu ($\lambda = 1,54178$ Å) e monocromador secundário do Instituto de Física da UFRGS.

3. Resultados e Discussões

3.1 Análise Elementar

O teor de carbono presente nas amostras é apresentado na tabela 2. É possível perceber que o teor de carbono diminui rapidamente com o aumento da temperatura.

Tabela 2: Análise elementar das amostras

Amostra	%C
CA2-350	18.0
CA4-350	10.0
CA6-350	4.5
CA2-450	3.7
CA4-450	0.4
CA6-450	0.34
CA2-550	<0.3
CA4-550	<0.3
CA6-550	<0.3

3.2 Porosimetria

Ao contrário do que inicialmente era esperado, o aumento do tempo de calcinação, mantida a temperatura de calcinação constante, não levou a uma área específica maior, conforme pode ser verificado na figura 3.

O diâmetro de poro apresentou um comportamento mais variado para cada série. Para a temperatura de 350°C , o diâmetro é reduzido em 39% com o aumento no tempo para 4 horas (CA4-350), e um aumento de 135% passando para 6 h (CA6-350), excedendo o diâmetro da amostra CA2-350.

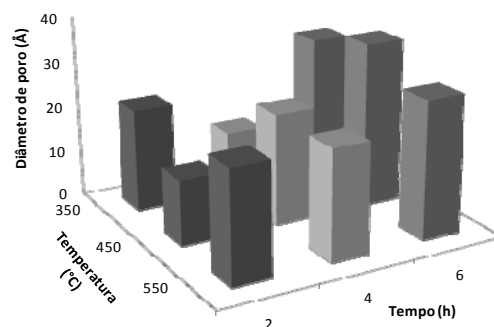


Figura 4: Efeito do tempo e da temperatura de calcinação sobre o diâmetro de poro.

Para a temperatura de 450°C pode ser visto um aumento no diâmetro dos poros quando a temperatura aumenta. Na temperatura de 550°C , o diâmetro dos poros não sofre uma mudança significativa com o tempo.

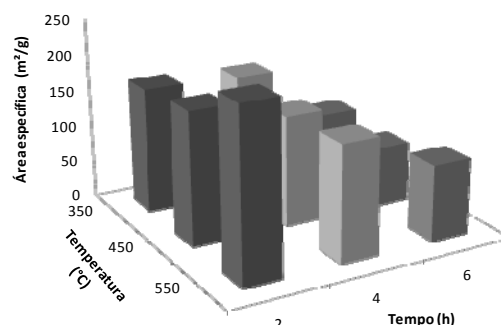


Figura 5: Efeito do tempo e da temperatura de calcinação sobre a área específica.

De acordo com as Figuras 3 e 4, pode-se observar que a estrutura estabilizou-se em 4 horas de calcinação, pois há pequenas variações no diâmetro de poro e área específica com o aumento da temperatura.

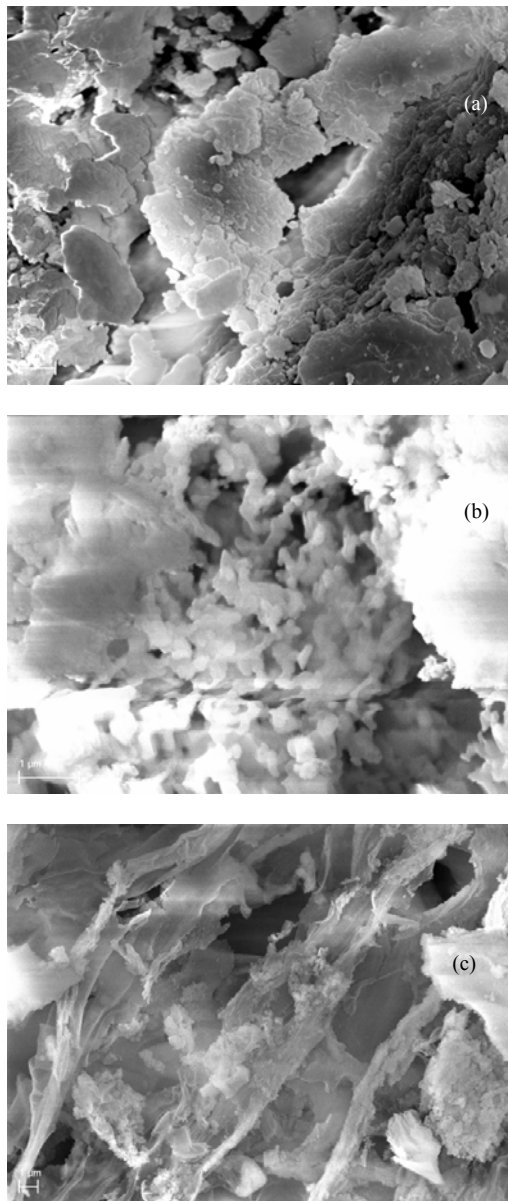


Figura 6: Micrografia de MEV das amostras de casca de arroz *in natura* (a) e suportes CA4-550 (b) e CA6-550 (c).

Observando os dados apresentados na figura 6, pode-se ver que há um colapso da estrutura de sílica, e que 6 horas de calcinação tem um efeito mais prejudicial. As micrografias MEV mostram uma perda de estruturas semelhantes a espículas

3.3 XRD

Nas análises de XRD não foi possível identificar de forma clara os picos do óxido de titânio devido a superposição da banda da sílica amorfa que encobre toda a região na qual os picos referentes às fases anatase e rutilo (CHANG, 2011) aparecem, como pode ser visto na figura 5. Todavia esta dificuldade ensejou a aplicação de técnicas como XPS e Raman onde foi possível identificar picos característicos de cada uma das fases.

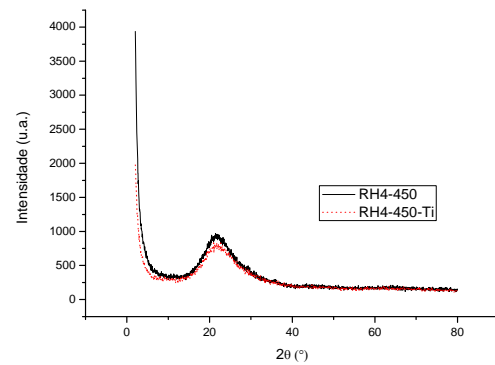


Figura 7: Difratogramas do suporte RH4-450 e do catalisador RH-4-450-Ti.

3.4 Fotoatividade

Na figura 8, vê-se que as remoções por adsorção seguem o que era esperado. Conforme o teor de carbono diminuiu e a área específica estabilizou, as remoções por adsorção diminuíram até valores menores que 20%.

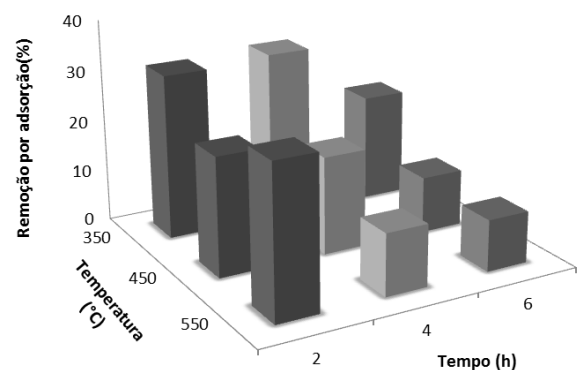


Figura 8: Comparativo das remoções por adsorção.

Fixado o tempo, as melhores remoções ocorreram com a temperatura de calcinação de 450 °C, conforme mostra a figura 9. Nesta temperatura, de acordo com a literatura, a presença de titânio na forma anatase é predominante (KANGLE, 2011). Para a temperatura de calcinação de 350 °C há muito titânio amorfo e, em 550 °C, a fase rutilo começa a ser formada, e esta tem menor potencial de degradação.

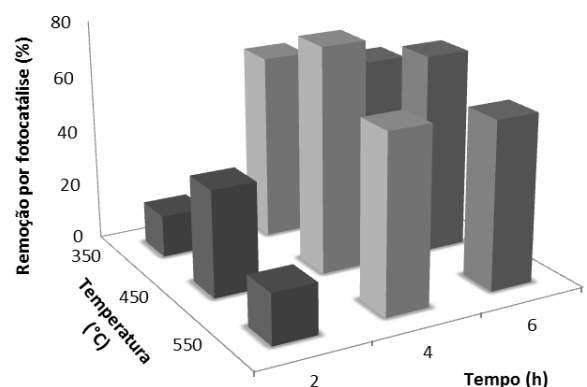


Figura 9: Comparativo das remoções por fotocatalise.

Entretanto, fixada a temperatura, as melhores remoções ocorreram quando foram utilizados suportes que foram calcinados por 4 horas, sendo este comportamento explicado pela área superficial e pelo diâmetro de poro. As baixas remoções para a série de 2 h pode ser justificada pelo teor de carbono residual que pode formar um composto C-Ti menos reativo que o TiO_2 , já que a área específica e o volume específico aumentam com o aumento da temperatura de calcinação.

As remoções globais seguiram um comportamento similar ao das remoções por fotocatalise, sendo muito inferiores para a série de reações feita com os suportes calcinados por 2h, sendo os melhores valores para a série de 450 °C.

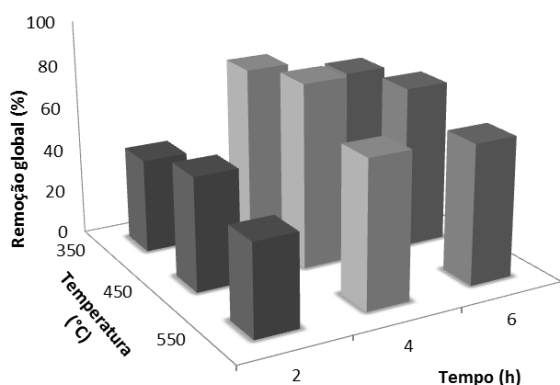


Figura 9: Comparativo das remoções globais.

4. Conclusão

O emprego de suportes para a utilização do óxido de titânio em fotocatalise leva a resultados bastante satisfatórios, porém ainda possui um amplo campo de pesquisas tanto para novos precursores como para novos suportes.

Dentro deste estudo preliminar, foi possível verificar a boa aplicabilidade da casca de arroz como suporte para o TiO_2 pois as áreas específicas finais foram maiores e a sílica naturalmente presente na casca de arroz suporta as altas temperaturas de calcinação para a formação das fases cristalinas.

Verificou-se também que a melhor temperatura de calcinação do fotocatalisador é 450 °C já que favorece a formação da fase anatásio que é amplamente aceita e divulgada como fase mais ativa.

Contudo, ainda falta estudar e melhorar a questão de impregnação do óxido diretamente na matriz, avaliar a sua distribuição sobre a matriz e as características estruturais e morfológicas do fotocatalisador.

5. Agradecimentos

A Capes pela bolsa de estudos, a Central Analítica do IQ e ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS e a empresa Paramount[®] S.A.

6. Referências

ARTKLA, S *et al.* Highly enhanced photocatalytic degradation of tetramethylammonium on the hybrid catalyst of titania and MCM-41 obtained from rice husk silica *Applied Catalysis B: Environmental* v.91, pp. 157–164, 2009.

Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms *Journal of American Chemical Society*. v. 73 pp. 373-380, 1951.

Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers *Journal of American Chemical Society*. v 60, pp 309–319, 1938.

CHANG Y. S. *et al.* Effect of water on the formation of nanostructured mesoporous titania. *Current Applied Physic*, v. 11, pp. 486-491, 2011

CHENG, Q-Q et al, Synthesis and photocatalytic activity of titania microspheres with hierarchical structures *Materials Research Bulletin* v. 46, pp. 372–377, 2011

COLMENARES, J.C. *et al.* Titania nano-photocatalysts synthesized by ultrasound and microwave methodologies: Application in depuration of water from 3-chloropyridine *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 331, pp. 58–63, 2010.

HANAOR, D. A. H.; SORREL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation *Journal of Material Science* v. 46, pp.855–874, 2011.

KANGLE, L. *et al.* Preparation of thermally stable anatase TiO_2 photocatalyst from TiOF_2 precursor and its photocatalytic activity *Journal of Alloys and Compounds* v. 509, pp. 4557–4562, 2011

KOCÍ, K. *et al.* Comparison of the pure TiO_2 and kaolinite/ TiO_2 composite as catalyst for CO_2 photocatalytic reduction. *Catalysis Today*, v. 161, pp. 105–109, 2011

LUIS, A. M. *et al.* Influence of calcination parameters on the TiO_2 photocatalytic properties *Materials Chemistry and Physics* v., 125, pp. 20–25, 2011

PANPA, W.; SUJARIDWORAKUN, P.; JINAWATH, S. Photocatalytic activity of TiO_2 /ZSM-5 composites in the presence of SO_4^{2-} ion *Applied Catalysis B: Environmental* v.80, pp. 271–276, 2008.

PEINING, Z. *et al.* TiO_2 -MWCNT rice grain-shaped nanocomposites: Synthesis, characterization and photocatalysis *Materials Research Bulletin* v. 46, pp. 588–595, 2011

QIN, X *et al.*, Enhanced photocatalytic activity for degrading Rhodamine B solution of commercial Degussa P25 TiO₂ and its mechanisms
Journal of Hazardous Materials v. 172, pp. 1168–1174
2009

SZEGEDI, A. *et al.* Mesoporous Ti-MCM-41 materials as photodegradation catalysts of 2,4,6-trichlorophenol in water
Journal of Material Science v. 46, pp.3319–3329, 2011.

UGURLU, M; KARAOGLU, M.H. TiO₂ supported on sepiolite: Preparation, structural and thermal characterization and catalytic behaviour in photocatalytic treatment of phenol and lignin from olive mill wastewater
Chemical Engineering Journal v. 166, pp. 859–867, 2011

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W.F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos por TiO₂.
Química Nova, v. 21, n. 3, pp. 319-325, 1997.