

PRODUÇÃO DE HIDROGÉNIO SOLAR COM SIMULTÂNEA MINERALIZAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS

C.M. Rangel, R.A. Silva, T.I. Paiva, B. Charrasse
Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial
DMTP/UEQM - Electroquímica de Materiais
Paço do Lumiar, 22 1649-039 Lisboa - Portugal
carmen.rangel@ineti.pt; raquel.silva@ineti.pt; teresa.paiva@ineti.pt

RESUMO:

A produção foto-catalítica de hidrogénio por iluminação de uma suspensão de nanopartículas de óxidos semicondutores apresenta vantagens atractivas sobre outros métodos de elevado custo, como a electrólise. Como barreira tecnológica à aplicação comercial daquela tecnologia salienta-se a sua baixa eficiência. Neste trabalho demonstra-se o aumento na eficiência da produção foto-catalítica de hidrogénio a partir de água, utilizando poluentes orgânicos como agentes sacrificiais. Os catalisadores desenvolvidos permitem também estender a aplicação do processo à utilização de luz solar directa ou luz artificial, fundamental para o avanço e implementação da tecnologia.

INTRODUÇÃO:

A relevância do dióxido de titânio como material foto-sensível para aplicações de mineralização de compostos orgânicos e produção de hidrogénio baseia-se na sua reactividade e excelente resistência à foto-corrosão em ambientes aquosos agressivos. Os métodos de síntese e processamento podem ser relativamente simples e de baixo custo, permitindo a alteração das propriedades da titania, tais como o hiato de banda - determinante na sua estrutura electrónica e essencial na absorção de energia solar.

Actualmente a eficiência na obtenção de hidrogénio solar utilizando titania [1-5] é ainda muito baixa devido principalmente a recombinação dos pares electrão/lacuna produzidos no processo fotocatalítico- gerando calor não produtivo, e ao facto do hiato de banda do TiO_2 (~3.2 eV) só permitir a utilização de luz UV. A utilização de luz visível mediante a modificação do dióxido de titânio poderá contribuir para a utilização do semiconductor na produção eficiente de hidrogénio solar [3,6,7,8].

Neste trabalho demonstra-se a produção de hidrogénio solar utilizando um catalisador desenvolvido para o efeito. O catalisador baseado no dióxido de titânio modificado com metal nobre é utilizado na produção de hidrogénio utilizando soluções aquosas com adição de poluente orgânico (etanol) como agente sacrificial. Exemplifica-se também o efeito do catalisador na degradação de corantes actuando sob o efeito de luz visível com vantagem sobre catalisadores comerciais.

A integração fácil com outras tecnologias de tratamento de efluentes, a utilização versátil do catalisador em suspensão ou depositado na forma de filme fino, a síntese de catalisadores de

acordo com a aplicação (tailor-made), a mineralização total de efluentes orgânicos sem resíduos, são algumas das vantagens da tecnologia.

Experimental:

Neste trabalho, a produção de hidrogénio com simultânea mineralização de etanol foi efectuada num sistema fotocatalítico constituído por um reactor alojado numa caixa metálica de segurança contendo uma lâmpada imersível UV de vapor de mercúrio, refrigerada com água. A saída do reactor foi conectada a um sistema volumétrico para medida do volume de gases produzido utilizando o método da bureta invertida. A figura 1 mostra o sistema fotocatalítico utilizado.

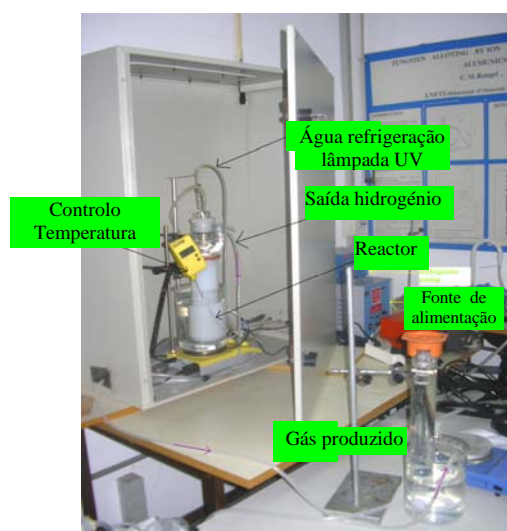


Fig.1.- Sistema utilizado para a produção de hidrogénio solar com simultânea mineralização de etanol, utilizando titania modificada como catalisador.

O catalisador, dióxido de titânio modificado com metal nobre, na forma de pó finamente dividido, foi sintetizado utilizando tecnologia sol-gel e é referido neste trabalho como TMe [9]. O Degussa P-25 foi também utilizado como catalisador base para “doparem” com iões metálicos com o objectivo de diminuir a recombinação de pares electrão-lacuna produzidos no processo foto-catalítico, catalisador referido como DMe.

A difracção de Raio-X e a microscopia electrónica de varrimento (MEV) foram utilizados para caracterizar os materiais sintetizados ou modificados.

Os gases produzidos durante a produção foto-catalítica de hidrogénio foram identificados por cromatografia gasosa (CG) utilizando um cromatógrafo micro GC 3000 da Agilent, equipado com colunas para detecção de metano e dióxido de carbono e de hidrogénio e monóxido de carbono. Após diversos estudos para a optimização do processo foi seleccionada uma concentração de TiO_2 de 0.5g/L [9]. A concentração de etanol utilizada foi de 5M. Neste trabalho reportam-se os resultados do efeito da temperatura do efluente, para uma concentração fixa de foto-catalisador.

No caso da degradação do corante azul de metileno, a quantificação da degradação do orgânico foi feita mediante medições da carência química de oxigénio (CQO) de alíquotas retiradas a tempos seleccionados de acordo com o andamento da reacção.

RESULTADOS:

A figura 2a) mostra os espectra de difracção de Raio-X para o dióxido de titânio comercial e modificado, TMe, mostrando a presença de anatase e rutilo. A morfologia típica dos pós de TiO_2 utilizados como catalisadores neste trabalho foram observados ao microscópio electrónico a uma ampliação de 40000X, ver figura 2b), exibindo tamanho de partícula à nanoescala.

Na figura 3 mostram-se resultados típicos da produção foto-catalítica de hidrogénio por iluminação UV de uma suspensão de nanopartículas de titânio modificado, TMe, numa solução aquosa de etanol 5M para temperaturas de 30 e 50°C. Os resultados mostram a variação da quantidade de gases produzida em função do tempo de irradiação e uma aumento da velocidade de reacção com a temperatura. Por CG foram identificados, como produtos de reacção na fase gasosa, o hidrogénio, o metano e o dióxido de carbono.

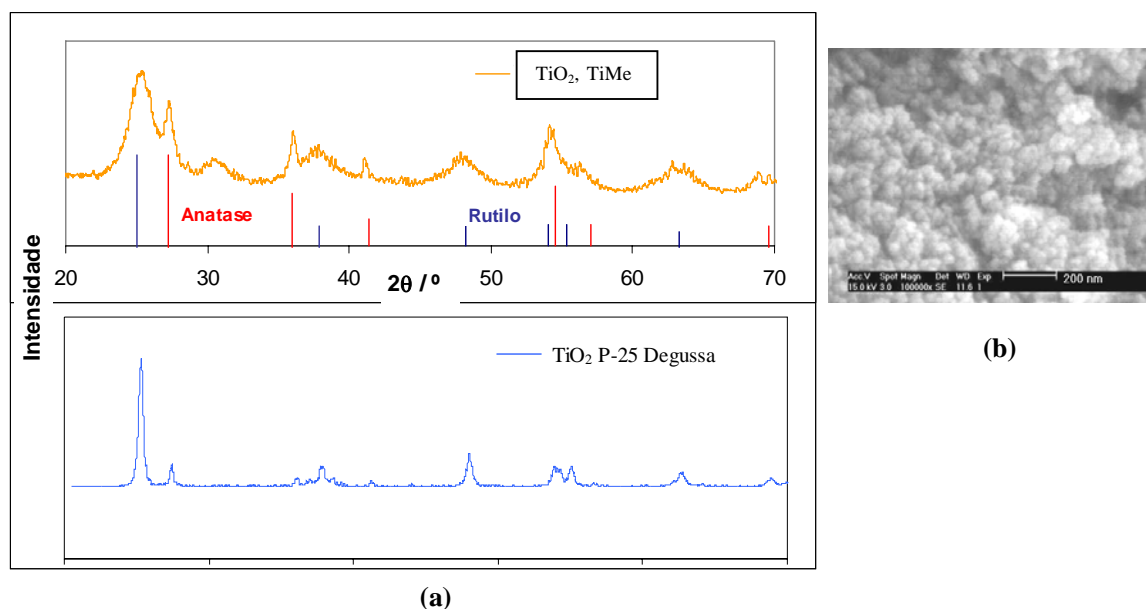


Fig.2.- Espectro de Raio-X dos catalisadores TMe e Degussa P-25 comercial (a). Morfologia típica do catalisador modificado utilizado, TMe (b).

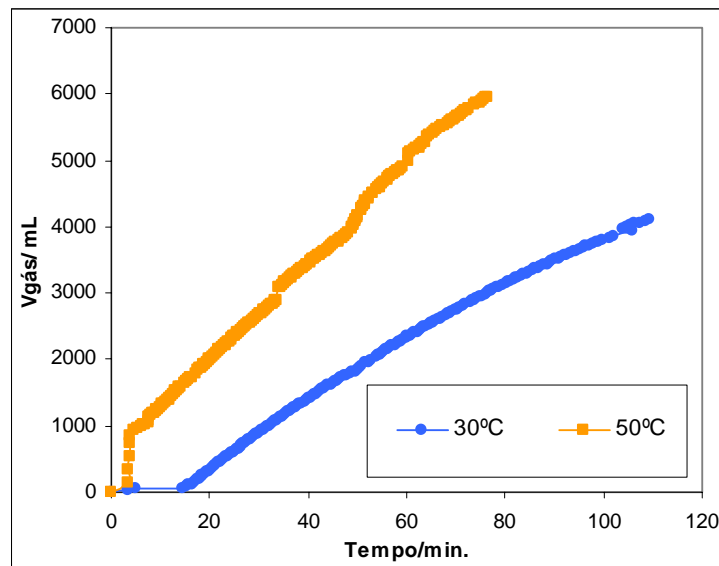


Fig. 3- Volume de gás produzido em função do tempo de irradiação UV, a partir de uma solução aquosa de etanol 5M a pH 11, para temperaturas de 30°C e 50°C, utilizando o catalisador desenvolvido TMe.

Um estudo que inclui o efeito da temperatura até 70°C está em curso, assim como a quantificação da concentração de gases produzidos.

O hidrogénio é produzido por um processo de redução que envolve a redução de prótons por electrões que são capturados no metal (Me) depositado sobre as partículas de TiO₂. A reacção geral da produção de hidrogénio a partir de etanol é representada pela equação (1). O mecanismo inclui a formação de ácido acético que dá lugar à formação de metano e CO₂. Outra possibilidade para a formação de CH₄ é a hidrogenação do CO₂.



O tipo de catalisador desenvolvido, tem capacidade para a degradação de efluentes contendo corantes, como por exemplo azul de metileno, quando exposto à radiação visível.

A figura 4 compara a degradação do azul de metileno numa concentração de 10 ppm utilizando dióxido de titânio Degussa P-25 e o catalisador desenvolvido referido por DMe (catalisador comercial modificado), após exposição à radiação UV e visível respectivamente, com excelentes resultados.

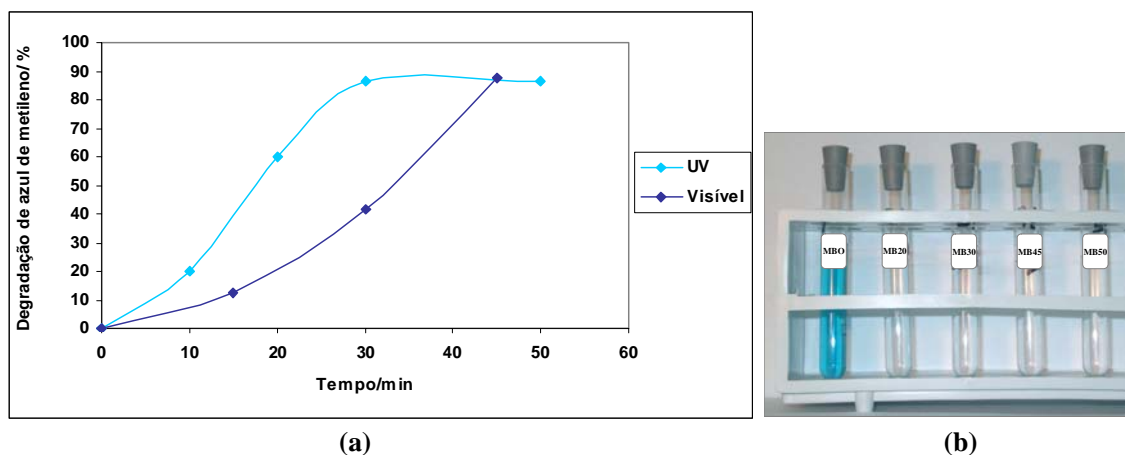


Fig.4.- Comparação da degradação (%) de azul de metileno - 10ppm Vs tempo de irradiação, sob a acção de luz UV e visível utilizando Degussa P-25 e o catalisador comercial modificado TMe, respectivamente (a). Remoção da cor do efluente evidente nas alíquotas retiradas para análise, após diferentes tempos de exposição à radiação UV (b). A % de degradação foi estimada em base a valores de CQO.

COMENTÁRIOS FINAIS:

Foram desenvolvidos catalisadores apropriados para produção de hidrogénio solar com simultânea mineralização de etanol.

Neste trabalho o catalisador sintetizado no laboratório exibiu taxas de degradação muitas mais elevadas, utilizando luz visível, do que aquelas publicadas até agora na literatura para corantes tais como o azul de metileno [5].

Os trabalhos de investigação em curso incluem o desenvolvimento de novos materiais semicondutores nano-estruturados e multi-funcionalizados com resposta foto-catalítica efectiva para a utilização de luz visível, de modo a estender a aplicação do processo à utilização de luz solar directa ou luz artificial, fundamental para o avanço e implementação da tecnologia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- [1]- Yang Y.Z., Chang C.H., Idriss H.,(2006). Appl. Catal., B **67**, 217-222.
- [2]- Bamwenda G.R., Tsubota S., Nakamura T., Haruta M., (1995). J.Photochem. Photobiol.A, **89**, 177-189.
- [3]- Gandhe A. R., Fernandes, J. B., (2005). Bull. Catalysis Society of India, **4**, 131-134.
- [4]- Pilkenton, S., Hwang Son-Jong, Raftery D., (1999). J. Phys.Chem.B, **103**, 11152-11160.
- [5]- Zaina Z., Hui L. K., Hussein M. Z., Taufiq-Yap Y. H., Abdullah A. H., Ramli I.,(2005). J. Hazardous Materials, **B125**, 113-120.
- [6]- Kennedy III J. C., Daty A. K., (1998). J. Catalysis, **179**, 357-389.

- [7]- Marcì G., Augugliaro V., Prevot A.B., Baiocchi C., García-López E., Loddo V., Palmisano L., Paramauro E., Schiavello M., (2003). Società Chimica Italiana, Annali di Chimica, **93**, 693-644.
- [8]- Silva C. G., Wang W., Faria J. L., (2006). J. Photochem. Photobiol. A, **181**, 314-324.
- [9]-Gouveia R, Silva R.A., Rangel C.M., (2006). Mat. Sci. Fórum, **514-516**, 1385-1390.