

REMOÇÃO DE ÁCIDOBENZÓICO POR PROCESSO ADSORTIVO E DE DEGRADAÇÃO EMPREGANDO NANOTUBOS DE CARBONO

Palavras-Chave: ÁCIDO BENZÓICO, ADSORÇÃO, DEGRADAÇÃO, NANOMATERIAIS

Autores:

JULIANA BARROS MARTINS, FEQ – UNICAMP

MSc. NIXSON MONOSALVA ELGUETA (coorientador), FEQ – UNICAMP

Prof.^aDr.^aMELISSA GURGEL ADEODATO VIEIRA (orientadora), FEQ – UNICAMP

INTRODUÇÃO:

Na indústria de petróleo e gás natural, a Água Produzida é um subproduto que contém vários compostos orgânicos e inorgânicos, incluindo ácidos naftênicos (ANs), conhecidos por sua alta toxicidade para organismos vivos (Gomes, 2014). Estes ácidos têm propriedades surfactantes, o que pode estabilizar emulsões na interface água/óleo, causando problemas em diferentes etapas do processo de produção. Além disso, não são facilmente adsorvidos pelo solo (Peng, Headley, Barbour, 2002). A Resolução 393/2007 do CONAMA regulamenta o descarte contínuo de efluentes no mar, exigindo o desenvolvimento de novas estratégias para reduzir a presença de ácidos naftênicos (ANs) no ambiente. Esses ácidos são componentes dos óleos e graxas (O&G), o que os relaciona diretamente na regulamentação do descarte de efluentes industriais, particularmente aqueles provenientes da produção e refino de petróleo.

Uma das espécies que compõe o grupo dos naftênicos é o ácido benzoico. Quimicamente, é um ácido carboxílico aromático, com a fórmula C_6H_5COOH , levemente solúvel em água e com um ponto de fusão relativamente baixo. Na indústria, é utilizado como intermediário na síntese de outros produtos químicos e como conservante devido à sua capacidade de inibir o crescimento de fungos e bactérias (Oliveira e Reis, 2017).

Devido à dificuldade de remoção desses ácidos das águas residuais, são utilizados processos oxidativos avançados que podem degradá-los parcial ou completamente (Gates *et al.*, 2019). Nesse sentido, a utilização de peróximonossulfato (PMS), de fórmula $KHSO_5$, emergiu como uma estratégia promissora para a oxidação de contaminantes orgânicos. O emprego do PMS apresenta vantagens, como a capacidade de oxidação superior (Zhu *et al.*, 2017), sendo recentemente considerado uma excelente opção para a degradação de contaminantes orgânicos.

Íons metálicos têm sido reconhecidos como catalisadores homogêneos eficientes para a ativação do PMS na degradação de poluentes orgânicos (Anipsitakis e Dionysiou, 2004). Embora

alguns íons metálicos, como o Fe^{2+} , apresentem altas atividades catalíticas, suas aplicações no tratamento de água são bastante limitadas devido à toxicidade desses íons e à dificuldade de reciclá-los (Xu *et al.*, 2018). Entretanto, esses íons são capazes de catalisar efetivamente a decomposição do PMS em SO_4^- e OH, exibindo assim um bom desempenho na degradação de moléculas orgânicas (Ji *et al.*, 2011). Portanto, o emprego de catalisadores heterogêneos para a ativação do PMS é uma opção promissora.

Outra técnica eficiente para a remoção desses contaminantes envolve o uso de peneiras moleculares, *i.e.*, adsorção (Xiao, Azaiez, Hill, 2018). A adsorção é um processo de cinética representável por modelos conhecidos e é atrativo por conta da possibilidade de regeneração do material adsorvente, partindo do processo reverso: dessorção. A eficiência do processo depende majoritariamente do adsorvente empregado (Wang e Peng, 2010), e o custo do processo pode ser reduzido com a regeneração do material através de oxidação avançada. A combinação dessas técnicas oferece uma solução potencial para o tratamento da Água Produzida, conforme as regulamentações do CONAMA

O processo adsorativo a partir da impregnação de um suporte com nanopartículas metálicas é tido como um processo de alta eficiência, fácil operação e flexibilidade, eficiente na remoção de compostos orgânicos (Salman e Abid, 2013; Dotto *et al.*, 2016), além de econômico, sem fazer uso altas pressões e temperaturas ou produtos químicos tóxicos (Ramesh, Hariprasad, Rangunathan, 2011). A síntese verde dessas nanopartículas pode ser realizada por meio da redução de sais metálicos com extratos vegetais oxidantes, e a funcionalização do suporte pode ser obtida imergindo-o numa solução contendo o metal e o extrato (Diel *et al.*, 2021, Holade *et al.*, 2015; Pourmortazaviet *et al.*, 2015).

Entre os suportes mais citados na literatura e amplamente utilizados estão os nanotubos de carbono (Wouter *et al.*, 2013), que se destacaram por sua alta capacidade adsorativa no tratamento de insumos hídricos devido às suas propriedades mecânicas e alta taxa e capacidade adsorativa (Popov, 2004, Al-Jammal *et al.*, 2020; Verma e Balomajumder, 2020).

Assim, neste trabalho utilizou-se nanotubos de carbono, funcionalizados com nanopartículas metálicas, produzidos através de síntese verde usando extratos de biomassa como agentes redutores, juntamente ao peroximonossulfato, para a remoção e a degradação via oxidação do ácido benzoico.

METODOLOGIA:

O ácido modelo escolhido como poluente foi o ácido benzoico. Soluções de variadas concentrações foram utilizadas utilizando água deionizada.

Para a síntese do material catalisador, os nanotubos de carbono foram impregnados com nanopartículas metálicas obtidas através de rota-verde segundo o método descrito por Eldeeb *et al.* (2023), utilizando extrato de eucalipto como agente redutor. A síntese das nanopartículas foi realizada utilizando biomassa de folhas de eucalipto para a produção do extrato. Foram sintetizados 300 mL de extrato, para o qual utilizou-se 5 g de folhas de eucalipto a cada 100 mL de água em fervura sob agitação durante 5 minutos. O extrato foi filtrado com filtro PVDF 0,45 μm , e logo foram adicionados

150 mL de solução 0,2 mol/L de FeSO₄, 150 mL de solução 0,1 mol/L de FeCl₃ e 9 g de nanotubos de carbono. A reação foi conduzida sob agitação por 24h e, posteriormente, o material foi lavado com água deionizada por 3 vezes, com 10 minutos por ciclo, utilizando uma centrífuga a 6000 rpm. Em seguida, os nanotubos funcionalizados foram secos em estufa a 50 °C por 24 horas.

Foram realizados ensaios de adsorção em banho finito e avaliada a cinética de adsorção. Realizou-se um ensaio de adsorção e oxidação avançada em triplicata com diferentes concentrações de nanotubos funcionalizados: 1, 2, 3, 4 e 5 g/L, solução de ácido benzoico 500 mg/L, e solução de KHSO₅(PMS) 2 mM. A reação ocorreu por 24 horas sob agitação.

Em paralelo, realizou-se um ensaio de adsorção e oxidação avançada em triplicata com diferentes concentrações de PMS. Visando a otimização da utilização do material adsorvente sintetizado, utilizou-se 3 g/L de nanotubos, 100 mg/L da solução de ácido benzoico, mais 0, 1, 2, 3, 4 e 5 mM da solução de PMS. A reação ocorreu por 24 horas sob agitação.

A Equação (1) foi usada para calcular a quantidade de ácido benzoico removida. Onde C₀ representa a concentração inicial (mg/L); C_f refere-se à concentração final no tempo t (mg/L)

$$\%Rem = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Os ensaios de cinética foram realizados em volumes de 50 mL, utilizando uma concentração de 50 mg/L de ácido benzoico e variadas concentrações de nanotubos funcionalizados e PMS, a25 °C. A concentração utilizada nesta etapa se justifica pela concentração máxima permitida para o descarte de O&G segundo a norma brasileira, que é de 42 mg/L ao dia. Foram aplicados os modelos cinéticos de pseudoprimeira; pseudossegunda ordem e Langmuir- Hinshelwood aos dados cinéticos de remoção e degradação de ácido benzóico.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Os resultados do ensaio de adsorção variando a concentração de NTC-FeCl₃+FeSO₄, apresentados na Figura 1,mostraram que amaior remoção obtida neste ensaio foi de 53,9 %, respectiva à concentração de 5 g/L de NTC funcionalizados. Entretanto, para uma concentração de 4 g/L do material adsorvente, a remoção foi de 53,6 %, meramente inferior ao primeiro caso. Portanto,a partir de 4 g/L, a adsorção para de ser a etapa limitante da reação, por haver variação pouco significativa da concentração de ácido na amostra. Dessa forma, a fim de otimizar a utilização do material catalisador sintetizado, concentrações de 4 g/L ou inferiores foram empregadas em ensaios posteriores.

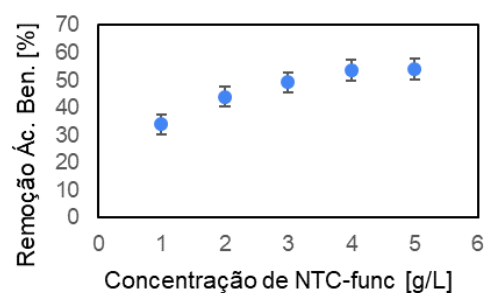


Figura 1 – Efeito da concentração de NTC na remoção de ácido benzóico.

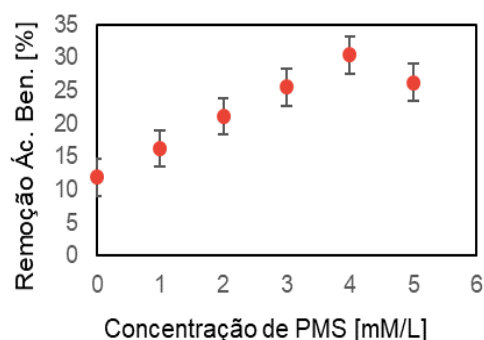


Figura 2 – Efeito da concentração de PMS na remoção de ácido benzóico.

Já para o ensaio de adsorção alterando a dosagem de PMS, representado graficamente pela Figura 2, os resultados demonstraram que a partir de 4mM, a concentração de PMS passa a competir com a reação de remoção do ácido à concentração inicial de 100 mg/L, fazendo com que sua concentração não diminua linearmente. Neste ensaio, o melhor resultado apresentou remoção de 35 % do poluente.

Os resultados do ensaio de cinética de adsorção estão apresentados na Figura 3. As cinéticas que melhor descrevem cada caso foram selecionadas com base no maior R^2 , dentre os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Langmuir-Hinshelwood, segundo a Tabela 1.

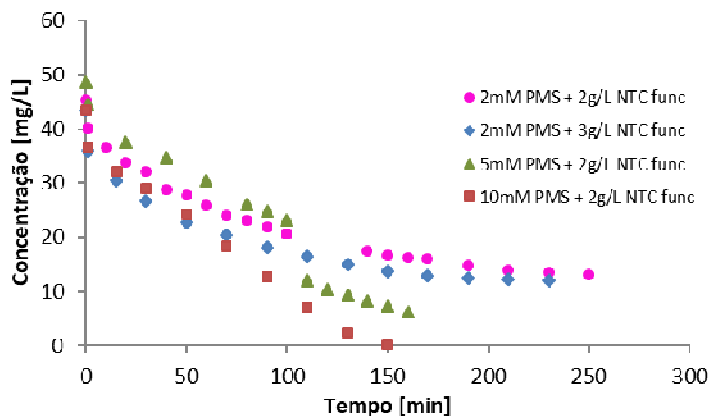


Figura 3 - Cinética de remoção/degradação do ácido benzóico à concentração inicial de 50 mg/L.

Tabela 1 - Modelo cinético e respectivo R^2

Condição experimental	Modelo cinético	k	Unidade	R^2
2Mm PMS + 2g/L NTC func	PSO	0,0002	$L.mmol^{-1}min^{-1}$	0,9951
2Mm PMS + 3g/L NTC func	PSO	0,0003	$L.mmol^{-1}min^{-1}$	0,9876
5Mm PMS + 2g/L NTC func	L-H	0,0130	$mmol.L^{-1}min^{-1}$	0,9969
10Mm PMS + 2g/L NTC func	L-H	0,0236	$mmol.L^{-1}min^{-1}$	0,9022

CONCLUSÕES:

Os resultados da pesquisa realizada demonstram que o processo oxidativo avançado empregado juntamente à adsorção compõem uma estratégia promissora para a remoção do ácido benzóico presente em Água Produzida. O material adsorvente sintetizado apresentou remoção satisfatória do ácido modelo.

REFERÊNCIAS

- AL-JAMMAL, N.; ABDULLAH, T. A.; JUZSAKOVA, T.; ZSIRKA, B.; CRETESCU, I.; VÁGVÖLGYI, V.; SEBESTYÉN, V.; PHUOC, C. L.; RASHEED, R. T.; DOMOKOS, E. **Functionalized carbon nanotubes for hydrocarbon removal from water**, Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 8, 2020
- ANIPSITAKIS, G.P., DIONYSIOU, D.D. **Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants**. Environ. Sci. Technol. 38, 3705–3712, 2004
- DIEL, J. C.; FRANCO, D. S. P.; IGANSI, A. V.; CADAVAL, T. R. S.; PEREIRA, H. A.; NUNES, I. dos S.; BASSO, C. W.; ALVES, M. do C. M.; MORAIS, J.; PINTO, D.; DOTTO, G. L. **Green synthesis of carbon nanotubes impregnated with metallic nanoparticles: Characterization and application in glyphosate adsorption**. Chemosphere, v. 283, p. 131-193, 2021
- DOTTO, G.L., OCAMPO-PÉREZ, R., MOURA, J.M. *et al.* **Adsorption rate of Reactive Black 5 on chitosan based materials: geometry and swelling effects**. Adsorption 22, p. 973–983, 2016
- ELDEEB, B.A.; EL-RAHEEM W.M.A.; ELBELTAGI S. **Green synthesis of biocompatible Fe₃O₄ magnetic nanoparticles using Citrus Sinensis peels extract for their biological activities and magnetic-hyperthermia applications**, Nature, Scientific Reports, 19000, 2023.

GATES, I. D.; VISSCHER, A. D.; WU, C. **On naphthenic acids removal from crude oil and oil sands process-affected water**. Department of Chemical and Petroleum Engineering, University of Calgary, Alberta, Canada. *Fuel*, v. 253, p. 1229 - 1246, 2019

GOMES, A.P.P. **Gestão ambiental da água produzida na indústria de petróleo**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014

HOLADE, Y.; SAHIN, N. E.; SERVAT, K.; NAPPORN, T. W.; KOKOH, K. B. **Recent Advances in Carbon Supported Metal Nanoparticles Preparation for Oxygen Reduction Reaction in Low Temperature Fuel Cells**. *Catalysts*, v. 5, p. 310-348, 2015

JI, F., LI, C., DENG, L. **Performance of CuO/Oxone system: heterogeneous catalytic oxidation of phenol at ambient conditions**. *Chem. Eng. J.* 178, 239–243, 2011

OLIVEIRA, P.H.R.; REIS, R.R. **Ácido benzóico(CAS 65-85-0)**. Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química. *Revista virtual de química*, v. 9, p. 2673-2687, 2017

PENG, J.; HEADLEY, J. V.; BARBOUR, S. L.; **A Laboratory Evaluation of the Sorption of Oil Sands Naphthenic Acids on Organic Rich Soils**. *Can. Geotech. J.* v. 30, p. 1419, 2002

POPOV, V. N. **Carbon nanotubes: properties and application**, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, v. 43, p. 61-102, 2004

POURMORTAZAVI, S. M.; TAGHDIRI, M.; MAKARI, V.; RAHIMI-NASRABADI, M. **Procedure optimization for green synthesis of silver nanoparticles by aqueous extract of Eucalyptus oleosa**, *SpectrochimicaActa Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 136, Part C, p. 1249-1254, 2015

RAMESH, C.; HARIPRASAD, M.; RAGUNATHAN, V. **Effect of Arachishypogaea L. Leaf Extract on Barfoeds Solution; Green Synthesis of Cu2O Nanoparticles and its Antibacterial Effect**. *CurrentNanoscience*, v. 7, p. 995-999, 2011

RESOLUÇÃO CONAMA no 393/79, de 8 de agosto de 2007 Publicada no DOU nº 153, de 9 de agosto de 2007, Seção 1, páginas 72-73. **Qualidade da água**. Disponível em: https://www.cbhdoce.org.br/wp-content/uploads/2018/08/CONAMA_RES_CONS_2007_393.pdf. Acesso: 25. Jul. 2024

SALMAN, J. M.; ABID, F. M. **Preparation of mesoporous activated carbon from palm-date pits: optimization study on removal of bentazon, carbofuran, and 2,4-D using response surface methodology**. *Water Science & Technology*, v. 68, p. 1503-1511, 2013

VERMA, B.; BALOMAJUMDER, C. **Surface modification of one-dimensional Carbon Nanotubes: A review for the management of heavy metals in wastewater**, *Environmental Technology & Innovation*, v. 17, 2020

WOUTERS, B.; SHENG, X.; BOSCHIN, A.; BREUGELMANS, T.; AHLBERG, E.; VANKELECOM, I. F. J.; PESCARMONA, P. P.; HUBIN, A. **The electrocatalyticbehaviour of Pt and Cu nanoparticles supported on carbon nanotubes for the nitrobenzene reduction in ethanol**, *ElectrochimicaActa*, v. 111, p. 405-410, 2013

XIAO, Y.; AZAIEZ, J.; HILL, J. M.; **Erroneous Application of Pseudo-Second-Order Adsorption Kinetics Model: Ignored Assumptions and Spurious Correlations**. *Ind. Eng. Chem. Res.* 57, 7, p. 2705–2709, 2018

XU, H., WANG, D., MA, J., ZHANG, T., LU, X., CHEN, Z. **A superior active and stable spinel sulfide for catalytic peroxymonosulfate oxidation of bisphenol S**. *Appl. Catal. B: Environ.* 238, 557–567, 2018

ZHU, S., LI, X., KANG, J., DUAN, X., WANG, S. **Persulfate activation on crystallographic manganese oxides: mechanism of singlet oxygen evolution for nonradical selective degradation of aqueous contaminants**. *Environ. Sci. Technol.* 53, 307–315, 2019