

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PARTÍCULAS DE TiO_2 VIA ROTA VERDE: USO COMO CATALISADOR NA DEGRADAÇÃO DE ÁCIDO BENZOICO

Palavras-Chave: DIÓXIDO DE TITÂNIO, CATÁLISE, ÁCIDO BENZOICO

Autores(as):

YURI SCUSSEL RABELO DE SOUZA, FEQ - UNICAMP

Dr. THIAGO LOPES DA SILVA, FEQ - UNICAMP

Prof^a. Dr^a. MELISSA GURGEL ADEODATO VIEIRA (orientadora), FEQ - UNICAMP

INTRODUÇÃO:

O principal subproduto das operações de extração de petróleo e gás é a água produzida (AP). Esse efluente contém diversos compostos orgânicos, como ácido benzoico (AB), fenóis e ácidos naftênicos, sendo alguns deles altamente tóxicos e resistentes à degradação biológica, impactando negativamente o meio ambiente (Santos *et al.*, 2020; Crucello, 2024).

Em estudos envolvendo o tratamento de águas residuais, os processos oxidativos avançados (POA) visam à geração de radicais altamente reativos para a degradação de contaminantes. Dentre os processos, a fotocatalise/ozonização heterogênea representam uma estratégia eficiente para o tratamento de compostos recalcitrantes, promovendo a mineralização de poluentes (Santos *et al.*, 2020; Xingxing *et al.*, 2023). Nesse contexto, óxidos metálicos semicondutores vêm sendo amplamente estudados como alternativas promissoras para o tratamento desses contaminantes, principalmente o dióxido de titânio (TiO_2), devido a sua estabilidade química, baixa toxicidade e propriedades fotocatalíticas. Como catalisador semicondutor, o TiO_2 pode ser ativado por radiação UV, gerando espécies oxidantes capazes de degradar poluentes orgânicos (Oliveira *et al.*, 2020). Além disso, o dióxido de titânio também pode atuar como catalisador em processos de ozonólise, acelerando a decomposição do ozônio e promovendo a formação de radicais oxidantes, mesmo em meio ácido (Xingxing *et al.*, 2023).

A síntese desses catalisadores pode ser realizada por métodos físicos e químicos convencionais ou via rota verde, sendo esta última uma abordagem sustentável que reduz a geração de resíduos tóxicos e o consumo energético.

Este estudo teve como objetivo sintetizar e avaliar a eficiência de partículas de dióxido de titânio na degradação de ácido benzoico via fotocatalise e/ou ozonólise. As partículas foram sintetizadas via rota verde utilizando-se extrato vegetal de cascas de café como agente redutor. Adicionalmente, avaliou-se a fabricação de partículas de TiO_2 com nanotubos de carbono.

METODOLOGIA:

SÍNTESE DO MATERIAL: Para sintetizar as partículas de TiO_2 , foi utilizada a metodologia descrita por Sankar *et al.* (2015), com algumas modificações. Utilizou-se extrato de cascas de café (*Coffea arabica*) na proporção de 10 g do material em 200 mL de água deionizada em ebulição, por 5 min. Após o resfriamento, a solução foi filtrada a vácuo usando papel filtro de fibra de vidro, seguido de papel de filtro de celulose 0,45 μm , até obter um líquido translúcido.

Para a síntese das partículas de dióxido de titânio, foram adicionados 15 mL do extrato vegetal e 878 μL de isopropóxido de titânio ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$) em um frasco Erlenmeyer que já continha 90 mL de etanol sob agitação a 50 °C. O Erlenmeyer foi mantido vedado nessas condições por cerca de 24 h, quando as amostras foram então centrifugadas, lavadas com água deionizada, e secas em estufa (TECNAL, TE-394/1) a 50°C por mais 24 h. As partículas produzidas com nanotubos de carbono (MWCNT-OH, Nanoamor, EUA) foram sintetizadas acrescentando MWCNT-OH na proporção de 15 g/L juntamente com o extrato, no início do processo.

A síntese de partículas foi avaliada em diferentes valores de pH: 1,5; 2,0; 2,5 (ajustados com solução de ácido clorídrico 50% v/v) e diferentes concentrações do precursor isopropóxido de titânio. Na Tabela 1 as condições do preparo das partículas são apresentadas.

Partícula	Concentração de $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ (mmol/L)	Dose de Nanotubo (g/L)
P1	10	0
P2	20	0
P3	30	0
P2-NTC	20	15

Tabela 1 - Concentrações de isopropóxido de titânio (precursor) e dose de nanotubos utilizados na síntese.

ATIVIDADE CATALÍTICA: A eficiência catalítica das partículas de dióxido de titânio na degradação do ácido benzoico (AB) foi avaliada em três processos distintos: ozonização, fotocatalise sob radiação UV e ozonização fotocatalítica com radiação UV, utilizando uma concentração inicial de AB de 100 mg/L.

Os ensaios de fotocatalise foram realizados em béqueres de 600 mL, enquanto os testes de ozonização foram conduzidos em kitassatos vedados com volume de 250 mL. Em todos os experimentos, utilizou-se 150 mL da solução de AB (100 mg/L) e as partículas de dióxido de titânio foram aplicadas na dosagem de 1 g/L, sendo adicionadas imediatamente antes do início da reação de ozonização ou fotocatalise. Todos os sistemas foram mantidos sob agitação magnética constante.

Para a ozonização, foi utilizado um gerador de ozônio (myOZONE, M-10i) a uma taxa de entrada constante de 2,3 g/h de ozônio no sistema. A fotocatalise foi realizada em uma câmara UV (254 nm, 29 W, 127 V), mantendo o béquer centralizado e próximo à lâmpada UV a fim de obter uma maior incidência de radiação no sistema. Durante o procedimento, alíquotas de 0,5 mL da solução foram coletadas em intervalos regulares previamente definidos e filtradas com seringa (0,22 μm) para que, posteriormente, as concentrações de AB fossem quantificadas em HPLC (Shimadzu, Serie UFLC).

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Inicialmente, foram realizados testes preliminares de síntese variando-se o pH e utilizando-se 10 mL de extrato vegetal, com o objetivo de avaliar qualitativamente a formação do dióxido de titânio. Para essa análise, adotaram-se os critérios propostos por Sankar *et al.* (2015), que consideram aspectos visuais como coloração e turbidez da solução. Segundo os autores, a formação de partículas pode ser inferida pela aparência turva, de aspecto leitoso, levemente amarronzado, e pela ausência de grânulos visíveis. Essas características foram observadas quando a síntese foi conduzida em pH 2,0. Assim, esse valor de pH foi mantido nas etapas subsequentes. Além disso, a influência do volume de extrato vegetal também foi avaliada. Verificou-se que, ao se utilizar 15 mL de extrato, as condições visuais descritas por Sankar *et al.* tornaram-se ainda mais evidentes, indicando melhor formação do material.

Nos ensaios de degradação de ácido benzoico (AB) por ozônio, foram avaliadas inicialmente as partículas P2 e P2-NTC em três diferentes condições experimentais: (i) ozonização na ausência de catalisadores, com o objetivo de verificar a eficiência do ozônio isoladamente; (ii) ozonização na presença da partícula P2; e (iii) ozonização com a partícula P2-NTC, a fim de investigar se a adição de nanotubos de carbono à composição do sólido promove aumento da atividade catalítica. A Figura 1 apresenta as curvas de decaimento da concentração de AB ao longo do tempo. Observa-se que os sólidos avaliados demonstraram atividade catalítica significativa, especialmente nos primeiros cinco minutos de reação. Nesse intervalo, os sistemas contendo os catalisadores produzidos a partir de casca de café, com e sem nanotubos de carbono, promoveram reduções de 80% e 58%, respectivamente, enquanto a ozonização direta resultou em uma diminuição de apenas 40% na concentração de AB.

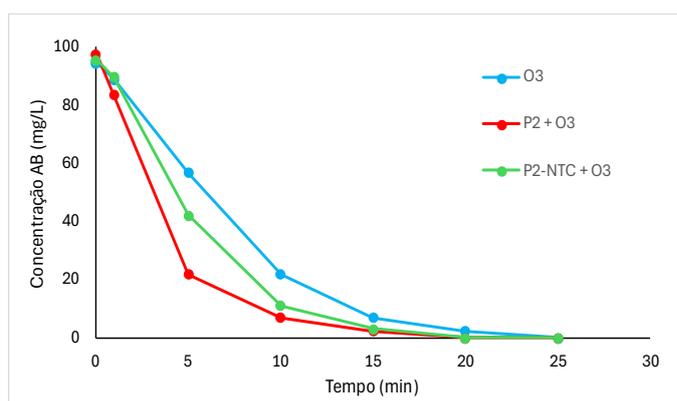


Figura 1 - Gráfico comparativo da degradação de ácido benzoico via ozonização na ausência e na presença de diferentes catalisadores.

Ao comparar os dois sólidos, P2 e P2-NTC, observa-se que o catalisador sintetizado sem nanotubos de carbono apresentou eficiência catalítica significativamente superior em relação àquele preparado com a adição dos nanotubos. Considerando o alto custo desse material e o ganho limitado de desempenho observado, optou-se por desconsiderar o uso de nanotubos de carbono nas etapas subsequentes da pesquisa.

Em uma nova etapa do estudo, avaliou-se como diferentes concentrações do precursor utilizadas na síntese influenciam a atividade catalítica dos sólidos. A Figura 2 apresenta as curvas de concentração de ácido benzoico (AB) em função do tempo para os catalisadores P1, P2 e P3, além da condição controle (ozonização sem catalisador).

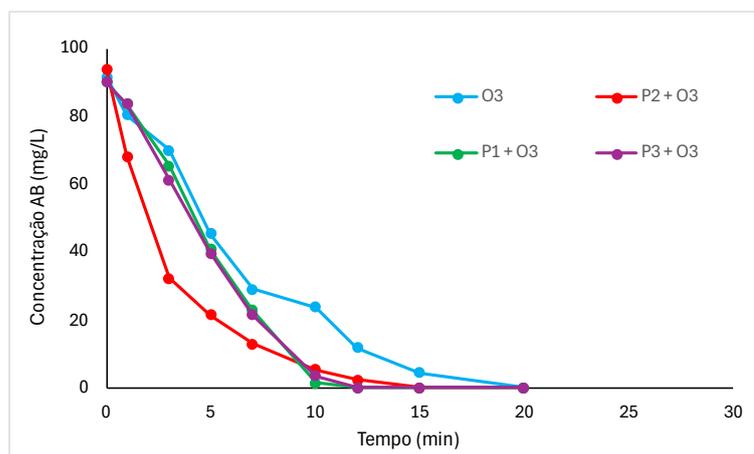


Figura 2 - Gráfico comparativo da degradação de ácido benzoico via ozonização catalítica.

Observa-se, pela Figura 2, que o catalisador P2 apresentou o melhor desempenho, especialmente nos primeiros minutos de reação. Após 10 minutos, os três catalisadores exibiram comportamentos bastante semelhantes e, a partir de 15 minutos, foi alcançada remoção total do ácido benzoico (100%) em todas as condições com uso de catalisadores.

As mesmas partículas foram avaliadas nos processos de fotólise/fotocatálise direta (Figura 3) e ozonização fotocatalítica (Figura 4).

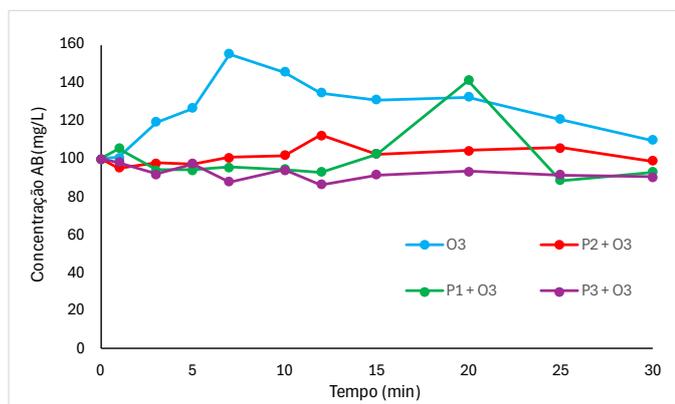


Figura 3 – Gráfico comparativo da degradação de ácido benzoico via fotocátalise com luz UV.

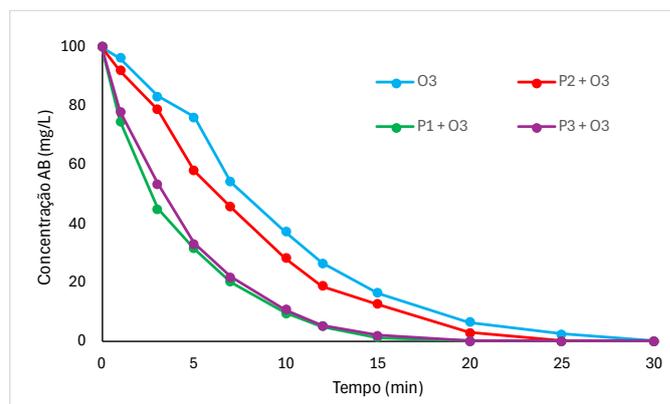


Figura 4 – Gráfico da comparação de degradação de ácido benzoico via ozonização fotocatalítica.

A partir da Figura 3, observa-se que a fotólise direta da solução de ácido benzoico (sem adição de catalisador) não apresentou desempenho satisfatório. Houve uma leve redução da concentração nos primeiros minutos, seguida por aumentos ao longo da reação. Esses aumentos são atribuídos à formação de subprodutos que absorvem no mesmo comprimento de onda do AB, interferindo na quantificação.

Os catalisadores P1 e P3 apresentaram desempenho ligeiramente superior ao do P2 nesse processo, sendo a maior redução observada de 14%, no caso do catalisador P3. Comportamento semelhante foi verificado na ozonização fotocatalítica (Figura 4), na qual P1 e P3 mostraram maior eficiência na redução da concentração de AB ao longo do tempo, em comparação com o sólido P2 e com a ozonização combinada com radiação UV sem catalisador. Esses resultados reforçam a tendência

observada anteriormente, indicando que P1 e P3 possuem maior atividade fotocatalítica, enquanto o P2 demonstrou melhor desempenho catalítico em ozonização isolada (Figura 2), sugerindo maior geração de espécies oxidantes nesse sistema.

Ao comparar as curvas da ozonização (Figura 2) e da ozonização fotocatalítica (Figura 4), ambas sem a presença de catalisador, nota-se que a radiação UV aparentemente compromete o desempenho do processo oxidativo. O processo combinado resultou em menores reduções na concentração de AB. No entanto, é importante considerar que os experimentos de ozonização foram realizados em sistema fechado (kitassato), o que pode ter proporcionado uma atmosfera mais concentrada em ozônio que permite uma transferência de massa mais eficiente do gás para a fase líquida. Já os ensaios com radiação UV foram conduzidos em béqueres abertos, o que pode ter impactado negativamente a eficiência da degradação.

CONCLUSÕES:

Neste trabalho foi possível sintetizar partículas de dióxido de titânio via rota verde utilizando extrato de cascas de café como agente redutor e avaliar a capacidade catalítica dos sólidos na degradação de ácido benzoico. Os testes de degradação de ácido benzoico demonstraram que a ozonização catalisada com TiO_2 foi eficiente na remoção do contaminante, e que a incorporação de nanotubos de carbono (NTC) não resultou em melhoria de desempenho, sendo descartada para esta aplicação. O processo de ozonização foi o mais eficiente e a partícula P2 apresentou os melhores resultados nesse sistema. A fotólise/fotocatálise isolada não apresentou atividade significativa, enquanto a ozonização fotocatalítica levou à degradação total do poluente, embora com cinética mais lenta, possivelmente devido às limitações do aparato experimental. Os resultados indicam que o TiO_2 obtido por rota verde é uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes contaminados com ácido benzoico.

BIBLIOGRAFIA:

- SANKAR, Renu. Ultra-rapid photocatalytic activity of Azadirachta indica engineered colloidal titanium dioxide nanoparticles. **Applied Nanoscience**, Suíça, v. 5, p. 731–736, 2015.
- XINGXING, Li. Application of Heterogeneous Catalytic Ozonation in Wastewater Treatment: An Overview. **Catalysts**, v. 13, n. 2, p. 342, 2023.
- SANTOS, Samuel. Tratamento de águas produzidas em campos de petróleo via fotocatalise heterogênea por nanopartículas. **XXIV Workshop do PRH44**, v. 24, p. 19, 2020.
- CRUCCELLO, Juliana. Caracterização de ácidos naftênicos em água produzida usando abordagens baseadas em cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas de alta resolução (GC-HRMS). **Tese (Doutorado)** - Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Instituto de Química, p. 19-20, 2024.
- OLIVEIRA, Caíque. Coupling photocatalytic degradation using a green TiO_2 catalyst to membrane bioreactor for petroleum refinery wastewater reclamation. **Journal of Water Process Engineering**, v. 33, 2020.