

REMOÇÃO DE ÁCIDO BENZÓICO VIA OXIDAÇÃO AVANÇADA UTILIZANDO CATALISADOR VERDE DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

Palavras-Chave: OXIDAÇÃO AVANÇADA, ÁCIDO BENZÓICO, DIÓXIDO DE TITÂNIO

Autores(as):

GABRIEL RODRIGUES PINTO PEREIRA, FEQ - UNICAMP

THIAGO LOPES DA SILVA, FEQ - UNICAMP

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

INTRODUÇÃO:

Água produzida (AP) é o mais abundante efluente gerado no processo de exploração do petróleo. Estima-se que para cada barril de petróleo produzido, sejam gerados 3 barris de AP (AHMADUN *et al.*, 2009). Dissolvidos na AP, são encontradas diversas substâncias orgânicas, como hidrocarbonetos aromáticos, tal como benzeno, tolueno e xilenos (BTX), fenóis e ácidos orgânicos (EKINS *et al.*, 2007). Dentro deste último grupo, o ácido benzóico (AB) se caracteriza como um dos principais componentes da AP, encontrado em concentrações que variam entre 0,13 a 16 mg/L (JIMÉNEZ *et al.*, 2018).

Os processos oxidativos avançados (POA) são uma alternativa promissora e eficiente no tratamento visando a degradação de compostos presentes na AP. Esses processos envolvem a geração de radicais capazes de destruir total ou parcialmente uma ampla variedade de poluentes, sendo comum o uso de catalisadores e substâncias que promovam o aumento da geração de radicais, como ozônio (O_3) e dióxido de titânio (TiO_2) ativado por radiação ultravioleta (DEWIL *et al.*, 2017). Dióxido de titânio é um semicondutor de alta estabilidade química e baixa toxicidade (GUPTA *et al.*, 2012), além disso, a possibilidade de síntese de TiO_2 via síntese verde com extrato vegetal a torna uma escolha promissora na dimensão econômica e ambiental como catalisador em POA (NABI *et al.*, 2019).

Desse modo, objetivou-se sintetizar 2 catalisadores de TiO_2 : $TiO_2@Broc$, $TiO_2@Can+Suc$, a partir de extratos vegetais de brócolis (*Brassica oleracea* var. *italica*) e de canela de velho (*Miconia albicans*) com sucupira (*Pterodon emarginatus*), respectivamente. Os processos avaliados na degradação de ácido benzóico (AB) foram: fotocatalise com luz UV, ozonólise e ozonólise fotocatalítica com luz UV.

METODOLOGIA:

Síntese do material: A produção dos materiais foi adaptada do método de Sankar *et al.* (2014) que consiste em duas etapas. A primeira envolve a obtenção do extrato vegetal, onde 5 g do material vegetal é reduzida até pequenos pedaços e acondicionada em 50 mL de uma solução de etanol 70%, a 60°C por 2 horas, sob agitação constante. Após esse período, o recipiente com o extrato foi resfriado à temperatura ambiente. O extrato foi então filtrado a vácuo, utilizando-se um filtro de 0,45 µm, e reservado. As plantas sucupira e canela de velho tiveram a proporção mássica de 1:1.

Na segunda etapa, TiO₂ foi obtido pela redução do isopropóxido de titânio utilizando-se o extrato previamente produzido, como agente redutor. Assim, em um erlenmeyer de 250 mL adicionou-se na ordem: 50 mL de etanol anidro, 15 mL de isopropóxido de titânio e 50 mL do extrato vegetal. O pH foi ajustado a 3 com adição de gotas de uma solução HCl 50% (m/m). O meio reacional foi selado e mantido aquecido a 50 °C em shaker orbital, sob agitação, por 24 horas.

Posteriormente, a solução foi centrifugada (Hettich, Universal 320) à 6000 rpm, durante 15 minutos, por três vezes. Ao fim de cada ciclo, o sobrenadante era descartado e uma nova quantidade de água deionizada era adicionada ao sistema para lavagem. Ao fim do processo, a fase sólida depositada foi ressuspensa com água deionizada e a solução com a fase sólida dispersa foi depositada em placas de petri e levadas a estufa (Novaetica, Ethik), a 50°C até a secagem completa do material. Por fim, as placas foram raspadas com espátula e o pó resultante foi macerado e guardado.

Ensaio de degradação: Para avaliar o efeito fotocatalítico (efeito da radiação UV) de cada material sintetizado, 150 mL de uma solução de 100 mg L⁻¹ de AB foram adicionados em um béquer com 150 mg do material produzido (dosagem de catalisador: 1 g L⁻¹). O experimento foi realizado com cada um dos dois materiais sintetizados (TiO₂@Broc e TiO₂@Can+Suc), conduzidos à câmara UV (254nm, 127 V, 29 W) durante 30 minutos sob agitação magnética constante. Como controle, uma solução de AB 100 mg L⁻¹ foi preparada e submetida ao mesmo procedimento.

A mesma quantidade e concentração da solução de AB foi utilizada para realizar a ozonólise e a ozonólise fotocatalítica com luz UV. O ozônio utilizado para a reação foi produzido pelo gerador de ozônio (myOZONE, M-10i) e foi borbulhado na solução a uma taxa constante de 2,3 g h⁻¹. Uma amostra de solução de AB 100 mg L⁻¹ também foi coletada para servir como referencial do comparativo de cada ensaio, denominado Controle. No início e ao final de cada ensaio de degradação, o pH da solução foi registrado com papel indicador de pH.

Amostras das soluções foram recolhidas após tempos previamente definidos e analisadas no cromatógrafo líquido de alta performance (HPLC) (Shimadzu, Serie UFLC) com compartimento de coluna termostática e um detector UV-Vis (210 nm). Foi utilizada uma coluna C18 (Hamilton, HAMILTON 702SNR 25UL, 5 µm, 150 mm × 4,6 mm) e uma fase móvel formada por acetonitrila (60%) e tampão fosfato (40%) 20 mmol L⁻¹ (pH igual a 3,0), com vazão de 1 mL min⁻¹.

Foi realizado o ajuste não linear da reação de pseudo-primeira ordem (PPO) com os dados cinéticos de remoção do AB na ozonólise e ozonólise fotocatalítica. A constante cinética e o coeficiente

de determinação (R^2) foram os parâmetros usados para comparação das condições reacionais. A Equação $C(t)=C_0.exp(-kt)$ descreve o comportamento da curva de degradação de PPO. Em que $C(t)$ representa a concentração ($mg L^{-1}$) em um dado instante de tempo t (min), C_0 representa a concentração inicial ($mg L^{-1}$) e k representa a constante cinética da reação de degradação (min^{-1}).

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Avaliação do pH e mecanismo de degradação: Em todos os experimentos realizados, o pH da solução se manteve no valor de aproximadamente 4,5 no início e não sofreu alterações significativas após o término da reação.

Ozônio pode reagir com matéria orgânica dissolvida a partir de dois mecanismos, o molecular e o radicalar. O mecanismo molecular ocorre com a oxidação direta do poluente com ozônio, o processo é mais lento e incapaz de degradar totalmente o contaminante. O mecanismo molecular gera, a partir de ozônio e ânions OH^- , radicais OH , que é o oxidante mais forte no meio aquoso (HOIGNÉ; STAEHELIN, 1985). A forte dependência de íons OH^- torna a contribuição da rota radicalar normalmente inexpressiva em pH ácido e ineficaz para degradação de AB, que só é facilmente degradado pela rota radicalar (IKEHATA *et al.*, 2008). Entretanto, Huang *et al.* (2015) mostraram que AB serve como iniciador da rota radicalar mesmo em pH ácidos, eliminando a necessidade do íon OH^- para iniciar o processo de degradação.

Fotocatálise com luz UV: A Figura 1 apresenta as curvas de concentração de AB ao longo do tempo nos ensaios de degradação sob radiação UV. Observa-se que a fotocatalise sem catalisador (controle) não foi eficaz na degradação do AB em solução. Quando utilizados os catalisadores $TiO_2@Broc$ e $TiO_2@Can+Suc$, foram observadas reduções modestas na concentração do composto em comparação com o controle, com eficiências limitadas entre 4% e 6%. Houve uma ligeira predominância de melhores resultados com $TiO_2@Can+Suc$ no tempo avaliado. As flutuações nas medições de concentração de AB podem ser atribuídas a geração de intermediários da reação de degradação, como ácido salicílico, ácido 3-hidroxibenzóico e ácido 4-hidroxibenzóico, que são detectáveis no comprimento de onda de análise (AJMERA *et al.*, 2002).

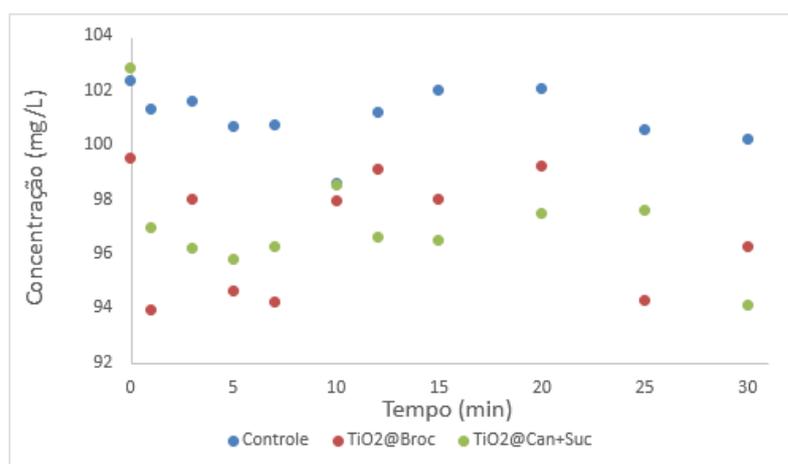
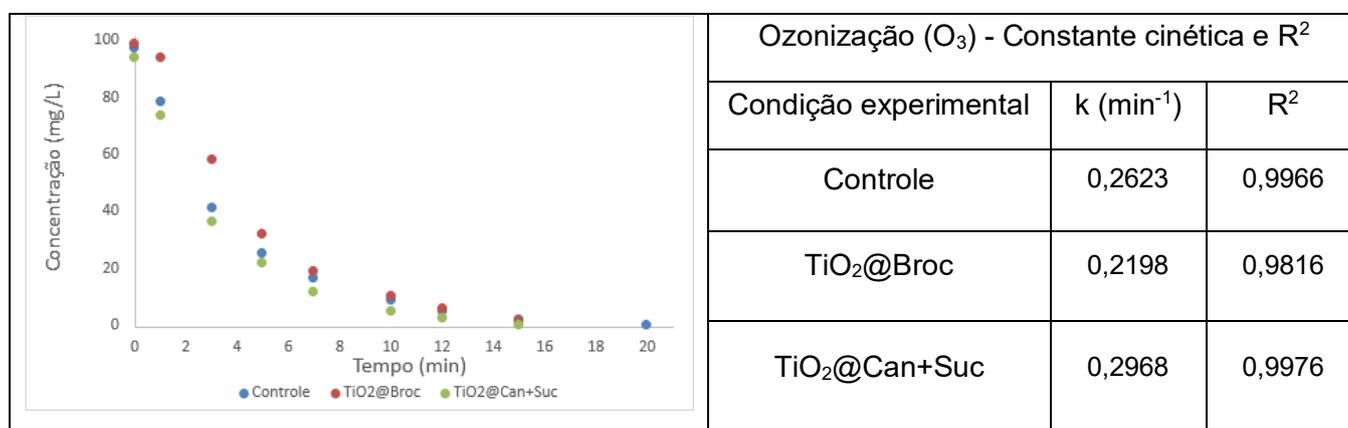


Figura 1: Concentração de AB em ensaios de radiação UV

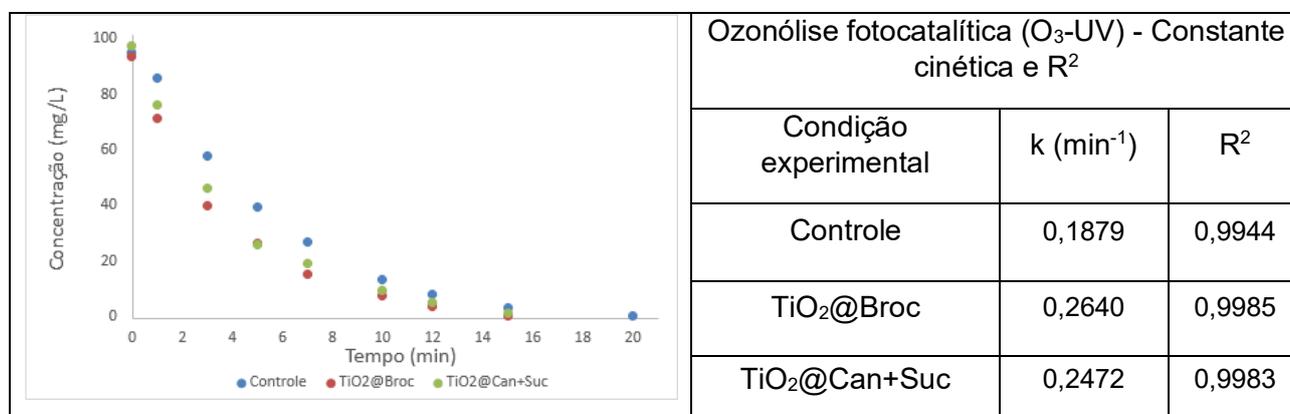
Ozonólise (O₃): O Quadro 1 apresenta as curvas de concentração de ácido benzóico em função do tempo durante os ensaios de ozonização. As condições experimentais mais eficazes foram a aplicação isolada de ozônio (controle) e a ozonização combinada com o catalisador TiO₂@Can+Suc. Observou-se um decaimento acentuado da concentração de AB nos primeiros minutos de reação em todos os sistemas, com redução de até 98% em apenas 10 minutos na presença de TiO₂@Can+Suc. Em todos os ensaios, a concentração de AB ficou abaixo do limite de detecção após 20 minutos de reação.

Geralmente a reação global de degradação por ozônio nos POA é de pseudossegunda ordem (PSO), sendo primeira ordem em relação ao ozônio e primeira ordem em relação ao poluente. Entretanto, ao saturar a solução com ozônio, o sistema poderá ser descrito como de PPO (BELTRAN-HEREDIA *et al.*, 2001; GUROL e NEKOUINAINI, 1984). A cinética de degradação foi adequadamente descrita pelo modelo de PPO, conforme indicado pelos elevados coeficientes de determinação (R²) (Quadro 1). A maior taxa de reação foi obtida pelo sólido TiO₂@Can+Suc (maior valor de k). A eficiência de degradação, em ordem crescente, foi: TiO₂@Broc < controle < TiO₂@Can+Suc.



Quadro 1 – Decaimento da concentração de AB durante a ozonização e ajuste do modelo de PPO.

Ozonólise fotocatalítica (O₃/UV): O Quadro 2 apresenta as curvas de concentração pelo tempo dos ensaios de ozonização juntamente com radiação UV. Os melhores resultados foram obtidos com os catalisadores TiO₂@Broc e TiO₂@Can+Suc, respectivamente, em comparação com o controle. Em todos os experimentos a concentração de AB foi inferior ao limite de detecção após 20 minutos.



Quadro 2 – Decaimento da concentração de AB durante a ozonização juntamente com radiação UV e ajuste do modelo de PPO.

O modelo de PPO representou bem os dados experimentais, com os R^2 mais próximos do valor de 1 que na ozonização (Quadro 1), com exceção da condição controle. As condições experimentais que apresentaram maior eficiência na degradação em ordem crescente foram Controle < $TiO_2@Can+Suc$ < $TiO_2@Broc$. Comparando-se os resultados obtidos nos processos de ozonização e de ozonização combinada com radiação UV, observa-se que a presença da radiação não promoveu ganhos significativos na degradação do ácido benzóico, uma vez que os resultados foram semelhantes aos obtidos com o uso exclusivo de ozônio. Assim, sob a perspectiva econômica, o uso de radiação UV não se mostra justificável no processo de oxidação avançada do AB com os sólidos sintetizados. Esse resultado, em certa medida, era esperado, considerando o desempenho bastante limitado observado na fotólise direta (Figura 1).

CONCLUSÕES:

Dois sólidos de dióxido de titânio obtidos por rota verde foram sintetizados e avaliados nos processos de fotólise, ozonização e ozonização assistida por radiação UV. Nos ensaios de fotólise, os materiais apresentaram desempenho bastante limitado na degradação do ácido benzóico ao longo do tempo. Nos processos envolvendo ozônio, observou-se um discreto aumento na eficiência de degradação com a presença dos catalisadores. A adição de radiação UV à ozonização não resultou em ganhos significativos na remoção do contaminante, quando comparada à ozonização isolada, não sendo identificados efeitos sinérgicos entre os dois processos. De modo geral, os sistemas baseados em ozônio mostraram-se altamente eficazes, com remoções próximas a 100%. Em todos os testes com ozônio, a concentração de ácido benzóico ficou abaixo do limite de detecção após 20 minutos de reação.

BIBLIOGRAFIA

- AHMADUN, F. *et al.* Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2-3, p. 530–551, 2009.
- EKINS, P.; VANNER, R.; FIREBRACE, J. Zero emissions of oil in water from offshore oil and gas installations: economic and environmental implications. **Journal of Cleaner Production**, v. 15, n. 13-14, p. 1302–1315, set. 2007.
- JIMÉNEZ, S. *et al.* Produced water treatment by advanced oxidation processes. **Science of The Total Environment**, v. 666, p. 12–21, maio 2019.
- DEWIL, R. *et al.* New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 93–99, jun. 2017.
- GUPTA, S.; TRIPATHI, M. A review on the synthesis of TiO_2 nanoparticles by solution route. **Open Chemistry**, v. 10, n. 2, p. 279–294, 1 abr. 2012.
- NABI, G.; RAZA, W.; TAHIR, M. B. Green Synthesis of TiO_2 Nanoparticle Using Cinnamon Powder Extract and the Study of Optical Properties. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 30, n. 4, p. 1425–1429, 1 jul. 2019.
- STAEHELIN, JOHANNES.; HOIGNE, JUERG. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. **Environmental Science & Technology**, v. 19, n. 12, p. 1206–1213, dez. 1985.
- IKEHATA, K.; GAMAL EL-DIN, M.; SNYDER, S. A. Ozonation and Advanced Oxidation Treatment of Emerging Organic Pollutants in Water and Wastewater. **Ozone: Science & Engineering**, v. 30, n. 1, p. 21–26, 14 fev. 2008.
- HUANG, X. *et al.* Self-enhanced ozonation of benzoic acid at acidic pHs. **Water Research**, v. 73, p. 9–16, 16 jan. 2015.
- AJMERA, A. A.; SAWANT, S. B.; PANGARKAR, V. G.; BEENACKERS, A. A. C. M. Solar-Assisted Photocatalytic Degradation of Benzoic Acid Using Titanium Dioxide as a Photocatalyst. **Chemical Engineering & Technology**, v. 25, n. 2, p. 111–206, 20 fev. 2002.
- BELTRAN-HEREDIA, J. *et al.* Comparison of the degradation of p-hydroxybenzoic acid in aqueous solution by several oxidation processes. **Chemosphere**, v. 42, n. 4, p. 351–359, fev. 2001.
- GUROL, M. D.; SEYYEDHASSAN NEKOUINAINI. Kinetic behavior of ozone in aqueous solutions of substituted phenols. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 23, n. 1, p. 54–60, 1 fev. 1984.