

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Avaliação da Fotodegradação do Ácido p-Toluico com Nanocompósito Misto de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-C}_3\text{N}_4$

AUTORES:

Helan Thaire de Albuquerque Alves, Alan Gomes Câmara, Carolina de Araújo Gusmão, Antônio Carlos Silva Costa Teixeira, José Geraldo A. Pacheco, Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa, Vithor Gabriel Ramos Marques de Oliveira.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Avaliação da Fotodegradação do Ácido p-Toluico com Nanocompósito Misto de TiO_2 - SiO_2 - C_3N_4

Resumo

A indústria petroquímica brasileira teve um aumento na demanda por produtos poliméricos como o PET, que tem como principal matéria-prima o ácido tereftálico (PTA). Sua produção gera de 1 a 3 m³ de efluente contendo ácido p-toluico (p-TOL). O p-TOL é de difícil remoção por tratamento convencionais, assim, tratamentos alternativos têm sido estudados. A fotocatalise heterogênea é um processo oxidativo avançado (POA) eficiente para degradação de compostos persistentes. Os POA utilizam semicondutores irradiados com fótons de energia suficiente para excitar os elétrons do material de modo formar radicais oxidantes, como os radicais hidroxila. Por ser passível de ativação por luz solar, o dióxido de titânio é amplamente utilizado como semicondutor. Entretanto, seu desempenho pode ser melhorado via associação com outros materiais buscando aumento área superficial e melhora na absorção de luz visível. Desta forma, este trabalho promoveu a associação do TiO_2 sintetizado via método sol-gel com sílica e nitreto de carbono grafitico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) para obter-se um material com elevada área superficial e capacidade de ativação por luz visível. A composição do material misto foi de 50% de TiO_2 , 15% de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ e 35% de sílica (SiO_2). Os materiais foram caracterizados por DRX, BET, FTIR e fotoluminescência. Os resultados indicaram a presença de fases anatase e rutilo do TiO_2 , uma fase amorfa proveniente da sílica e uma fase característica do $\text{g-C}_3\text{N}_4$; a análise textural indicou o aumento da área superficial para cerca de 200 m².g⁻¹ característico do SiO_2 ; os espectros FTIR indicaram a presença de bandas características do $\text{g-C}_3\text{N}_4$; fotoluminescência indicou que o aumento da quantidade de TiO_2 promoveu uma diminuição da recombinação favorecendo a ativação dos fotocatalisadores. Os ensaios de fotodegradação foram realizados em reator batelada com 100 mL de solução de p-TOL 20 mg.L⁻¹, a concentração de fotocatalisador foi de 0,5 g.L⁻¹, a fonte luminosa foi uma lâmpada com emissão no UVA-UVB-vis. A detecção do p-TOL foi realizada por espectrofotometria UV-vis. Os resultados da fotodegradação indicaram que o TiO_2 puro apresentou eficiência de 91,2% em 180 minutos, enquanto o material misto apresentou eficiência de 68,3% no mesmo tempo. Isto nos mostra que mesmo utilizando apenas metade da quantidade de TiO_2 no material misto, o percentual de degradação foi de cerca 22,7% superior ao resultado teoricamente esperado. Assim, comprova-se o efeito sinérgico da presença simultânea do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ e do SiO_2 no material promoveram uma melhora no desempenho fotocatalítico na presença de radiação de espectro similar ao solar.

Palavras-chave: POA; fotocatalise.heterogênea; poluentes.petroquímicos, ácido.p-toluico.

Abstract

The Brazilian petrochemical industry had an increase in demand for polymeric products such as PET, whose main raw material is terephthalic acid (PTA). Its production generates 1 to 3 m³ of effluent containing p-toluic acid (p-TOL). p-TOL is difficult to remove by conventional treatments, thus, alternative treatments have been studied. Heterogeneous photocatalysis is an advanced oxidative process (AOP) efficient for the degradation of persistent compounds. AOPs use irradiated semiconductors with photons of sufficient energy to excite the material's electrons to form oxidizing radicals, such as hydroxyl radicals. Because it can be activated by sunlight, titanium dioxide is widely used as a semiconductor. However, its performance can be improved via association with other materials seeking to increase surface area and improve visible light absorption. Thus, this work

promoted the association of TiO_2 synthesized via sol-gel method with silica and graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) to obtain a material with high surface area and activation capacity by visible light. The composition of the mixed material was 50% TiO_2 , 15% $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and 35% silica (SiO_2). The materials were characterized by XRD, BET, FTIR and photoluminescence. The results indicated the presence of anatase and rutile phases from TiO_2 , an amorphous phase from silica and a characteristic phase from $\text{g-C}_3\text{N}_4$; The textural analysis indicated an increase in the surface area to about $200 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, characteristic of SiO_2 ; The FTIR spectra indicated the presence of characteristic bands of $\text{g-C}_3\text{N}_4$; photoluminescence indicated that the increase in the amount of TiO_2 promoted a decrease in recombination, favoring the photocatalysts activation. The photodegradation assays were carried out in a batch reactor with 100 mL of p-TOL $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ solution, the photocatalyst concentration was $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, the light source was a lamp with UVA-UVB-vis-emission. The detection of p-TOL was performed by UV-vis spectrophotometry. The photodegradation results indicated that the pure TiO_2 showed an efficiency of 91.2% in 180 minutes, while the mixed material showed an efficiency of 68.3% in the same time. This shows us that even using only half the amount of TiO_2 in the mixed material, the percentage of degradation was about 22.7% higher than the theoretically expected result. Thus, it's proved that the synergistic effect of the simultaneous presence of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and SiO_2 in the material promoted an improvement in the photocatalytic performance in the presence of radiation with a spectrum similar to the solar one.

Keywords: POA; heterogeneous photocatalysis; petrochemicals pollutants, p-toluic acid

Introdução

Atualmente a utilização de plásticos no desenvolvimento de atividades como empacotamento, eletrônica e construção civil encara um forte crescimento principalmente devido às suas características como durabilidade, estabilidade, ductilidade e baixo custo (DE SÁ et al, 2018). A produção de polímeros plásticos em 2018 foi estimada em 359 MTs e é esperado que dentro de 30 anos, essa produção triplique devido ao aumento da demanda (TOURNIER et al, 2020). A produção de polietileno tereftalato (PET) representa 18% de todo o total produzido de polímeros plásticos (LENG; PADHAN; SREERAM, 2018). A principal matéria-prima para a produção do PET é o ácido tereftálico purificado (PTA) (JI, 2013).

A Petroquímica Suape (PQS), localizada no polo petroquímico de Suape, no estado de Pernambuco, é uma das principais responsáveis pelo suprimento do PTA para a produção de PET em nível local e nacional (FIRMINO; CAMPOS; MOUTINHO, 2012). O processo de produção do PTA se dá através da oxidação catalítica do p-xileno e demanda uma quantidade elevada de água, gerando também uma elevada quantidade de efluente a ser tratado. Por apresentarem uma alta estabilidade devido a presença de aromaticidade, eles apresentam uma alta resistência aos tratamentos de efluentes comumente utilizados. Devido a isto, tratamentos alternativos vêm sendo aplicados, como os processos oxidativos avançados (POA) (ZHANG et al, 2018).

Os POA buscam a utilização de radicais oxidantes, como o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) para a reação com compostos orgânicos visando promover a sua degradação. A utilização de catalisadores, como o dióxido de titânio (TiO_2) que quando irradiados com luz em comprimentos de onda específicos produzem tais radicais oxidantes é a premissa da fotocatalise heterogênea. Mesmo com o TiO_2 sendo um dos catalisadores mais utilizados, seu uso esbarra em algumas limitações como a necessidade de maior energia para ativação, necessitando de radiação na faixa do UV. A junção de outros compostos com o TiO_2 , visam a aplicação do catalisador em faixas de comprimento de onda maiores, maior

estabilidade, maior reatividade e baixa toxicidade. O nitreto de carbono grafitico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) e o SiO_2 podem ser utilizados para aumentar as capacidades do TiO_2 .

Este trabalho propõe a síntese, estudo, utilização e avaliação de materiais mistos de TiO_2 , SiO_2 e $\text{g-C}_3\text{N}_4$, para a utilização no processo fotocatalítico de degradação do ácido p-toluico, utilizando a fonte luminosa com radiação UVA-UVB e visível como fonte de ativação.

Metodologia

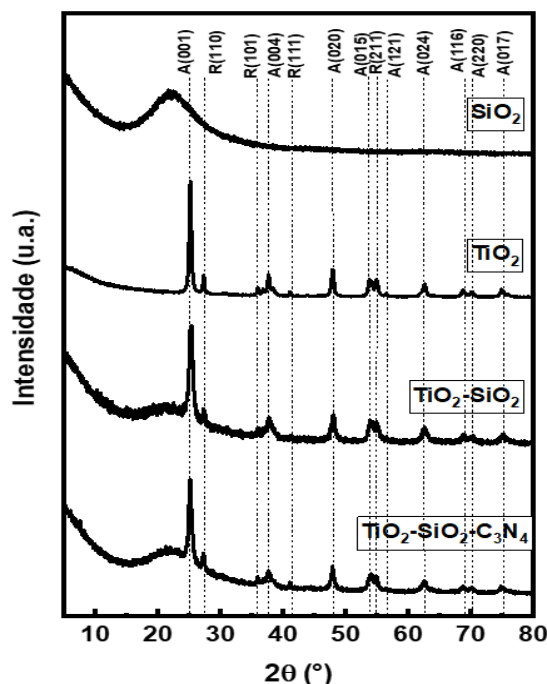
A síntese dos materiais foi realizada via método sol-gel adaptado de Gusmão e colaboradores (2022). Inicialmente, 8,4 mL de Isopropóxido de Titânio (97%) foram lentamente adicionados a uma solução de HNO_3 1,0 mol. L^{-1} , sob vigorosa agitação. Após 60 min de agitação, 60 mL de água ultrapura foram adicionados a solução e o pH foi ajustado para 2,5 utilizando solução de NaOH 1,0 mol. L^{-1} . Neste momento, teve início a formação do gel de TiO_2 . Assim, para os materiais contendo 60% de TiO_2 e 40% SiO_2 foi adicionado 1,78g de sílica gel. Já para o material contendo 50% de TiO_2 , 35% de SiO_2 e 15% de C_3N_4 foram adicionados ao gel 1,68g de sílica gel e 2,05g de melamina. Esta massa de melamina corresponde a 0,72g de C_3N_4 , considerando o rendimento de 35% observado em testes preliminares. Após a adição dos precursores, o pH foi ajustado para 3,0, mantendo-se a agitação por 60 minutos. Findado o tempo de agitação, a suspensão foi transferida para membranas tubulares de diálise as quais foram imersas em água deionizada durante 72 horas com substituição da água a cada 24 horas. Esta etapa foi realizada para promover a remoção de sais presentes no meio. Após a purificação, as suspensões foram submetidas a decantação e o sólido resultante foi seco em estufa a 100 °C por 24 horas, seguidas por calcinação a 600°C com taxa de 5°C.min⁻¹, por 4 horas.

A estrutura cristalina dos materiais foi avaliada via técnica de DRX. Foi utilizado um difratômetro Rigaku Smartlab SE, com radiação $\text{CuK}\alpha$ com comprimento de onda 1,5406 nm. A tensão e a corrente aplicadas foram, respectivamente, de 40 kV e 30 mA. Os difratogramas foram obtidos na faixa angular de 2 θ entre 5 e 80°, incremento de 0,02° e velocidade de 2°. min⁻¹. A avaliação da natureza dos grupos orgânicos funcionais dos materiais foi feita através da técnica de FTIR. Foi utilizado um espectrômetro da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum400 com módulo ATR. Os espectros foram obtidos na faixa entre 4000 e 600 cm^{-1} , no modo transmitância. A análise textural foi realizada em equipamento QuantaChrome Autosorb-iQ Instruments. para a obtenção das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio à temperatura de -196°C. Os espectros de fotoluminescência dos materiais foram obtidos em equipamento Espectrofluorímetro Horiba Jobin Ivon FL3. As aberturas das fendas da fonte e do detector foram de 3 nm. A faixa de varredura avaliada foi de 400 a 750 nm com incremento de 1 nm.

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados em reator batelada contendo 200 mL de solução do poluente ácido p-toluico em pH natural (pH 4,1), na concentração de 20 mg.L^{-1} . Os fotocatalisadores foram avaliados na concentração de 0,5 g.L^{-1} . A fonte luminosa utilizada foi uma lâmpada OSRAM E27 300W com espectro de emissão no UVA-UVB-visível, similar a luz solar. Inicialmente foi realizada a etapa de adsorção no escuro por 30 minutos, após este tempo foi iniciada a etapa de claro com o acionamento da fonte luminosa. Em intervalos de tempo determinado, alíquotas de 5 mL foram coletadas e posteriormente filtradas em sistema de filtração a vácuo com membrana de 0,45 μm . O monitoramento da concentração foi realizado via técnica de espectrofotometria UV vis, no comprimento de onda de 236 nm.

Resultados e Discussão

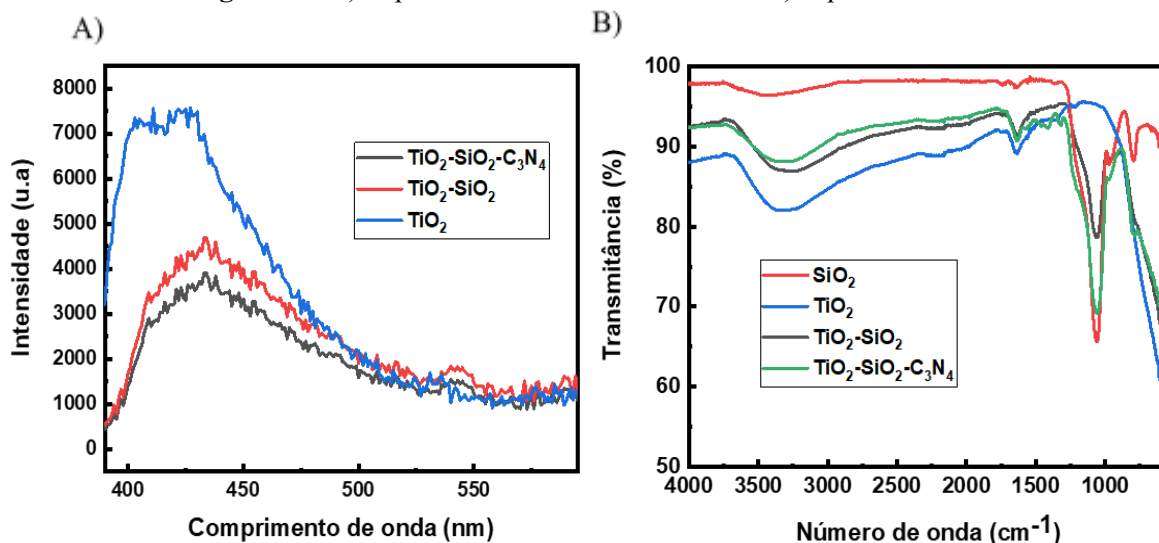
Figura 1 - Difratoograma dos fotocatalisadores.



Fonte: O Autor (2022).

Através da análise difração de raios X, apresentada na Figura 1, foi possível identificar picos referentes à fase anatase do TiO_2 nas posições $25,2^\circ$, $37,5^\circ$, $47,1^\circ$, $52,4^\circ$, $54,2^\circ$, $62,5^\circ$, $68,2^\circ$, $70,7^\circ$ e $74,6^\circ$ referentes aos planos (001), (004), (020), (015), (121), (024), (116), (220) e (017) respectivamente. Também foi possível identificar a fase rutilo do TiO_2 nas posições $27,3^\circ$, $35,7^\circ$, $41,7^\circ$ e $53,2^\circ$ referentes aos planos (110), (101), (111) e (211) respectivamente (GUSMÃO *et al.* 2022). Para o SiO_2 foi identificado um pico amorfo com maior intensidade em $21,6^\circ$ que também se repete no material misto. Para o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ o pico em 27° não foi possível ser distinguido do pico apresentado pelo TiO_2 , referente ao plano (110) da fase rutilo devido a sua maior intensidade. (KIBASOMBA *et al.*, 2018).

Figura 2 – A) Espectros de fotoluminescência e B) espectros FTIR



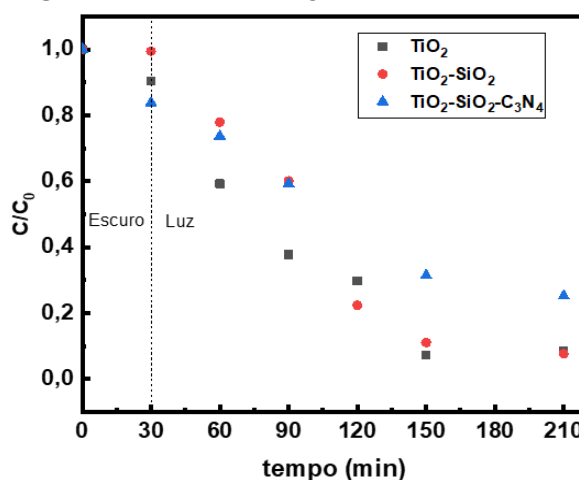
Fonte: O Autor (2022)

Através da Figura 2A, observa-se pela análise de fotoluminescência que a diminuição da intensidade é proporcional à quantidade de TiO_2 no material. Desta forma é possível inferir que a presença da sílica e do C_3N_4 promoveram uma elevação da taxa de recombinação dos pares elétron-vacância. Este aumento é mais pronunciado no material que contém o C_3N_4 , entretanto este efeito é conhecido da literatura (CAO; ALSHARIF; EL-SHAFAY, 2022) e é uma das limitações que inviabilizam a utilização do C_3N_4 isoladamente como fotocatalisador. Por este motivo a sua associação com outros semicondutores é incentivada de modo a promoverem a formação de heterojunções capazes de associar suas propriedades.

Os espectros FTIR, mostrados na Figura 2B, apresentaram bandas em 1050 cm^{-1} associada a presença do silício, é possível observar a intensidade da banda no material composto $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-C}_3\text{N}_4$ é maior do que no material $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ o que pode estar associado a menor proporção da fase de g- C_3N_4 formada e por efeitos sinérgicos no material. Para o TiO_2 , foi identificado uma banda em 1350 cm^{-1} e uma banda característica com grande intensidade, abaixo de 800 cm^{-1} (CHI *et al*, 2021). A presença do g- C_3N_4 é confirmada através das bandas 1640 cm^{-1} e 1207 cm^{-1} referentes às ligações C-N simples e duplas, 1461 e 1555 cm^{-1} referentes às ligações C-N heterocíclicas, 1243 e 1319 cm^{-1} referentes às ligações C-NH-C e em 831 cm^{-1} referente a unidade da s-triazina. É possível ver as bandas no espectro do material misto (BENISTI *et al*, 2021).

A área superficial do TiO_2 , calculada pelo método de BET, foi de $32\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Já as áreas superficiais dos materiais $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ e $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-C}_3\text{N}_4$ foram de $214,6\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e $206,8\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. O aumento da área superficial se deu em decorrência da atuação do SiO_2 como suporte ao TiO_2 e ao C_3N_4 .

Figura 3 - Ensaio fotodegradativo dos materiais.



Fonte: O Autor (2022)

A análise dos dados de fotodegradação indicou inicialmente que a adsorção do ácido p-toluico foi de 2,1%, 9,3% e 17,2% para os fotocatalisadores $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-C}_3\text{N}_4$, respectivamente. Foram obtidas eficiências de degradação de 96,3% e 96,5% para o TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, respectivamente. Este resultado deixa evidente que houve melhora na ação fotocatalítica do material com a adição da sílica, pois mesmo contendo apenas 60% de TiO_2 em sua composição, foi capaz de apresentar eficiência tão próxima do TiO_2 puro, a partir de 120 minutos de reação. Possivelmente este efeito foi obtido função grande aumento da área superficial do material. O fotocatalisador $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-C}_3\text{N}_4$ também apresentou atividade fotocatalítica. Sua atuação foi menor intensa quanto os demais materiais avaliados, entretanto a proporção de sílica e TiO_2 foi menor. Ainda assim, apresentou

cerca de 78% de degradação em 180 minutos de irradiação, mesmo contendo apenas 50% de TiO_2 em sua composição. Sua performance também foi diminuída em decorrência do aumento da taxa de recombinação dos pares elétron-vacância evidenciado na análise de fotoluminescência. Assim, é notável o efeito da presença de SiO_2 e C_3N_4 quando associados ao TiO_2 , entretanto cabe ainda à estudos futuros o complemento das caracterizações com técnicas como MET, XPS EDX e EPR para se entender melhor como a associação está ocorrendo de modo a promover a otimização das composições dos materiais para se obter uma maior eficiência do processo fotodegradativo.

Conclusões

Tendo em vista o exposto, conclui-se que o método de síntese proposto foi eficiente para promover tanto a formação do TiO_2 por técnica sol-gel, quanto a formação de fotocatalisadores compostos associando as propriedades individuais dos seus componentes. Uma das melhorias observadas foi o aumento na área superficial dos materiais contendo SiO_2 o que se mostrou promissor nos ensaios de fotodegradação. Já a associação do g- C_3N_4 promoveu melhora no desempenho fotocatalítico, entretanto, houve aumento da taxa de recombinação dos pares elétron-vacância, em relação ao puro, como pôde ser observado pela análise de fotoluminescência.

Como sugestão para trabalhos futuros pode-se destacar a necessidade de otimização entre os materiais no método de síntese para a obtenção de um fotocatalisador com menor taxa de recombinação dos pares elétron-vacância, o que deve aumentar a sua eficiência de degradação. Análises complementares como XPS, EPS, DRS e MET deverão ser realizadas para investigar melhor os fenômenos de ligação destes materiais, seu comportamento eletrônico, sua capacidade de absorção de luz visível e ultravioleta, bem como suas propriedades morfológicas.

Agradecimentos

Agradecemos ao PRH 30.1 pelo fomento e apoio, ao instituto LITPEG e UFPE pela infraestrutura.

Referências Bibliográficas

- BENISTI, I; SHAIK, F; XING, Z; BEN-REFAEL, A; AMIRAV, L; PAZ, Y. **The effect of Pt cocatalyst on the performance and transient IR spectrum of photocatalytic g- C_3N_4 nanospheres.** Applied Surface Science, 542, 148432. 2021.
- CAO, Y; ALSHARIF, S; EL-SHAFAY, A. S. **Preparation, suppressed the charge carriers recombination, and improved photocatalytic performance of g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$ pn heterojunction photocatalyst for tetracycline and dyes degradation upon visible light.** Materials Science in Semiconductor Processing, 144, 106569. 2022.
- CHI, M; SUN, X; LOZANO-BLANCO, G; TATARCHUK, B. J. **XPS and FTIR investigations of the transient photocatalytic decomposition of surface carbon contaminants from anatase TiO_2 in UHV starved water/oxygen environments.** Applied Surface Science, 570, 151147. 2021.
- DE SÁ, L. C; OLIVEIRA, M; RIBEIRO, F; ROCHA, T. L; FUTTER, M. N. **Studies of the effects of microplastics on aquatic organisms: what do we know and where should we focus our efforts in the future?.** Science of the total environment, 645, 1029-1039. 2018.

DE ARAÚJO GUSMÃO, C; DINIZ, L. A; RAMOS, B; CÂMARA, A. G; PACHECO, J. G. A; TEIXEIRA, A. C. S. C. **Optimization of TiO/SiO photocatalysts in a LED-irradiated gas-solid photoreactor for air treatment.** Chemical Engineering Research and Design, 185, 223-238. 2022.

FIRMINO, A. L. D. S; CAMPOS, L. H. R; MOUTINHO, L. M. G. **A Petroquímica Suape e a economia pernambucana.** Cadernos de Estudos Sociais, 27(1). 2012.

Ji, L. N. **Study on preparation process and properties of polyethylene terephthalate (PET).** Applied mechanics and materials, Vol. 312, pp. 406-410. Trans Tech Publications Ltd. 2013.

KIBASOMBA, P. M; DHLAMINI, S; MAAZA, M; LIU, C. P; RASHAD, M. M; RAYAN, D. A; MWAKIKUNGA, B. W. **Strain and grain size of TiO nanoparticles from TEM, Raman spectroscopy and XRD: The revisiting of the**

Williamson-Hall plot method. Results in Physics, 9, 628-635. 2018. LENG, Z; PADHAN, R. K; SREERAM, A. **Production of a sustainable paving material through chemical recycling of waste PET into crumb rubber modified asphalt.** Journal of cleaner production, 180, 682-688. 2018.

TOURNIER, V; TOPHAM, C; GILLES, A; DAVID, B; FOLGOAS, C; MOYA-LECLAIR, E; KAMIONKA, E; DESROUSSEAU, M. L; TEXIER, H; GAVALDA, S. **An engineered PET depolymerase to break down and recycle plastic bottles.** Nature, 580(7802), 216-219. 2020.

ZHANG, Y. **Nonalternant aromaticity and partial double bond in petroleum molecules revealed: theoretical understanding of polycyclic aromatic hydrocarbons obtained by noncontact atomic force microscopy.** Energy & Fuels, 33(5), 3816-3820. 2018.