

Impacto do Método de Síntese na Atividade de Catalisadores $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$: Degradação de Cafeína

Fabio H. S. S. Pinheiro¹, Isabelle C. S. Andrade², Maria E. K. Fuziki², Giane G. Lenzi²

¹Grupo PET-Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Ponta Grossa.

²Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Ponta Grossa, Departamento de Engenharia Química, Rua: Doutor Washington Subtil Chueire, 330, Ponta Grossa 84017-220, Brasil (fabio.180302@alunos.utfpr.edu.br)

Resumo/Abstract

RESUMO - Este trabalho se concentra na síntese por diferentes metodologias dos catalisadores $\text{TiO}_2\text{:Nb}_2\text{O}_5$ (99:1). A avaliação da atividade catalítica foi investigada para a degradação do poluente emergente - cafeína em soluções aquosas sob irradiação UV. Os parâmetros do processo foram otimizados utilizando o catalisador sol-gel (pH e concentração de catalisador) para a remoção de cafeína. Para a melhor condição obtida para o catalisador sol-gel, foi realizado o teste fotocatalítico para o catalisador preparado pelo método de Pechini. Os resultados indicaram que a melhor condição foi $0,5 \text{ gL}^{-1}$ de catalisador e pH igual a 4. Nestas condições, o catalisador preparado pelo método de Pechini obteve um melhor desempenho na degradação da cafeína em torno de 40% (em 60 min de reação). Ressalta-se assim, que o método de síntese influencia significativamente o desempenho do catalisador.

Palavras-chave: Contaminantes Emergentes, Método Sol-gel, Método de Pechini.

ABSTRACT - This work focuses on the synthesis of $\text{TiO}_2\text{:Nb}_2\text{O}_5$ (99:1) catalysts using different methodologies. The catalytic activity was evaluated for the degradation of the emerging pollutant caffeine in aqueous solutions under UV irradiation. The process parameters (pH and catalyst concentration) were optimized using a sol-gel catalyst for caffeine removal. To determine the best condition for the sol-gel catalyst, a photocatalytic test was performed on the catalyst prepared by the Pechini method. The results indicated that the best condition was 0.5 gL^{-1} of catalyst and a pH of 4. Under these conditions, the catalyst prepared by the Pechini method achieved a better performance in caffeine degradation, approximately 40% (in a 60-min reaction). It is noteworthy that the catalyst synthesis method significantly influences the effect.

Keywords: Emerging Contaminants, Sol-gel Method, Pechini Method.

Introdução

Atualmente, mais de 2,25 bilhões de xícaras de café são consumidas diariamente no mundo (1). O café não é o único produto que contém cafeína. Mas, como consequência da alta ingestão desse composto (por meio de bebidas, alimentos, medicamentos, entre outros), a cafeína é mais um poluente emergente. Assim como outros poluentes emergentes, pesquisas para descobrir diferentes maneiras de degradá-la são necessárias (2). Alguns processos têm sido explorados para a degradação/remoção da cafeína. Entre eles está a fotocatalise heterogênea. Neste contexto, o desenvolvimento de catalisadores é importante para a eficiência do processo, sendo associado à otimização de procedimentos síntese e ao desenvolvimento de heteroestruturas. Portanto, o trabalho propôs a síntese de catalisadores baseados em TiO_2 e Nb_2O_5 por diferentes métodos para a degradação da cafeína.

Experimental

Síntese dos Catalisadores.

Os catalisadores $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ foram sintetizados por meio de duas metodologias modificadas: sol-gel e síntese Pechini. A porcentagem de nióbio (%Nb) foi de 1% em ambas, e o número total de mols de íons metálicos foi representado por M ($\text{M} = \text{Ti}^{4+} + \text{Nb}^{5+}$). Isopropóxido de titânio e NbCl_5 (CBMM) foram utilizados como precursores para a síntese sol-gel e, devido à sua alta reatividade, ambos os reagentes foram manipulados sob atmosfera inerte de argônio. Já na síntese de Pechini, o precursor de Nb utilizado foi o oxalato amoniacal de nióbio.

Para a metodologia sol-gel, o NbCl_5 foi dissolvido em isopropanol e agitado. Tween 20 e isopropóxido de titânio foram adicionados à mistura, em uma proporção de Tween 20 e M igual a 30:1. Finalmente, água ultrapura ($\text{H}_2\text{O:M} = 15:1$) foi adicionada lentamente, gota a gota, à mistura sob agitação intensa. O gel formado foi deixado para envelhecer

por 72 h a 25 °C. O precipitado obtido foi filtrado, lavado com água ultrapura, seco a 60 °C durante a noite e, finalmente, calcinado a 400 °C por cinco horas. O processo de calcinação compreendeu uma taxa de aquecimento de 1 °C min⁻¹ e passos de temperatura constantes a cada 100 °C, com duração de 30 min.

Na síntese Pechini modificado, o oxalato amoniacal de nióbio cedido pela CBMM foi utilizado como precursor de Nb. Foi preparada uma solução contendo oxalato amoniacal de nióbio, isopropóxido de titânio (Ti:Nb=99:1) e ácido cítrico (AC, razão molar AC:M=3:1), em água ultrapura. A temperatura elevada para 60 °C, e a agitação magnética foi mantida por 30 min. Etilenoglicol (EG) foi então adicionado à mistura em uma proporção molar EG:AC=40:60 e a temperatura elevada para 90 °C que foi mantida até a formação de uma resina polimérica escura. A resina foi transferida para cadinhos e então submetida ao tratamento térmico, conforme descrito anteriormente.

Testes fotocatalíticos

A reação foi realizada em um reator cilíndrico Pyrex, resfriado, com agitação magnética e fornecimento de O₂ (por uma bomba de ar – 5cm³/min). A radiação foi fornecida por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 250W. Amostras foram retiradas em intervalos de tempo regulares. As análises foram realizadas em um espectrofotômetro UV-VIS (FEMTO, 800XI). Os testes de adsorção e fotólise foram realizados aplicando-se os mesmos procedimentos do teste fotocatalítico, porém sem a presença de luz e de catalisador, respectivamente

Resultados e Discussão

Os resultados de degradação da cafeína com o catalisador TiO₂-Nb₂O₅ sol-gel estão indicados na Figura 1. As condições pH e concentração de catalisador foram modificadas com o intuito de otimizar o processo.

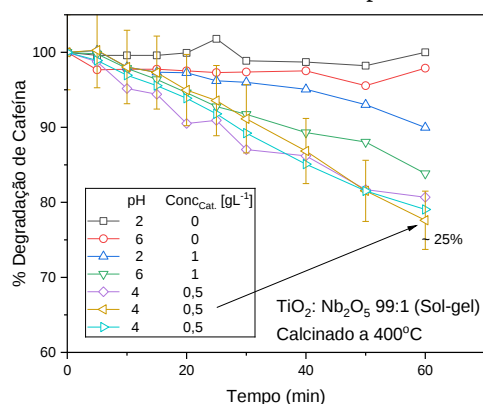


Figura 1. Resultados de degradação de Cafeína com catalisador TiO₂-Nb₂O₅ sol-gel [Concentração inicial da cafeína 20mg L⁻¹].

Observa-se que quando não se adiciona catalisador (fotólise) e modifica-se o pH ocorre pouco efeito na

degradação da cafeína. Por outro lado, quando adicionado catalisador os testes indicaram que ocorre uma influência do pH na reação. Sendo que o melhor resultado foi obtido com 0,5 gL⁻¹ catalisador e pH 4. Na literatura, é descrito a influência do pH utilizando outros catalisadores, como por exemplo, Co-Zn/ Al₂O₃, onde destaca-se que o pH mais apropriado é básico (3).

Os resultados para o catalisador preparado pelo método de Pechini são apresentados na Figura 2. Observa-se que pelo método de Pechini obteve-se um resultado aproximadamente 15% maior para a degradação da cafeína.

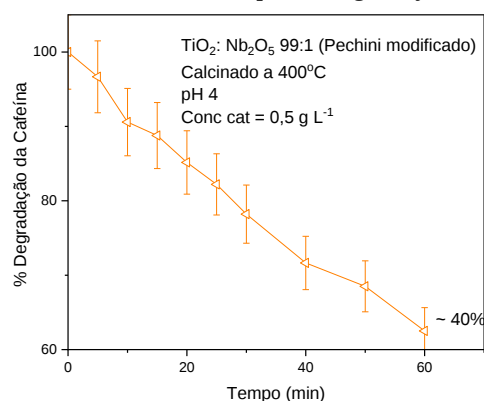


Figura 2. Resultado de degradação de Cafeína, obtida na condição otimizada, com catalisador TiO₂-Nb₂O₅ Pechini.

A caracterização realizada dos catalisadores na Microscopia Eletrônica de Varredura associada a Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS), indicaram uma superfície rugosa e porosa contendo TiO₂ e Nb₂O₅.

Conclusões

Os resultados indicaram que os catalisadores TiO₂:Nb₂O₅ 99:1 preparados pelo método sol-gel e o método sol-gel modificado Pechini tem atividade catalítica na degradação da cafeína. Além disso, observou-se que o método de síntese afeta diretamente esses resultados.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CNPq, Capes, FA e C2MMA.

Referências

1. Driveresearch. 2024 Coffee Consumer Report - Consumption Habits, Preferences , & Spending. [s.l: s.n.].
2. Almeida, L. N. B.; Josué, T. G.; Fidelis, M. Z.; Abreu, E.; Bechlin, M. A.; Dos Santos, O. A. A.; Lenzi, G. G. *Water, Air, & Soil Pollution*, (2021), 147.
3. Sathish S., Supriya S., Aravind kumar J., Prabu D., Marshiana D., Rajasimman M., Yasser V., *Chemosphere* (2022) 135773.