Revista Virtual de Química

ISSN 1984-6835

Artigo

Conversão Fotocatalítica Seletiva do Nitrobenzeno em Anilina: Otimização Utilizando a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR)

Lopes, J. Q.; Cardeal, R. A.; Salgado, B. C. B.*

Rev. Virtual Quim., **2020**, *12* (1), 173-182. Data de publicação na Web: 14 de fevereiro de 2020

http://rvq.sbq.org.br

Selective Photocatalytic Conversion of Nitrobenzene to Aniline: Optimization Using the Response Surface Methodology (RSM)

Abstract: The photoreduction of nitrobenzene (NBZ) was carried out to produce aniline (AN), using titanium dioxide as a catalyst. In this study, a batch reactor was used for the photocatalytic tests. To study the effect of the catalyst concentration, substrate concentration and reaction time, the ANOVA test and the surface response method (MSR) was applied using experimental design with central point. The concentration of the catalyst and the reaction time were the variables with significant influence on the conversion of NBZ. However, no variables were significant for AN selectivity. To achieve maximum selective conversion (99.99%) the conditions were of: 1.0 $g.L^{-1}$ catalyst concentration, substrate concentration of 0.1 $mmol.L^{-1}$ and reaction time of 1 hour 14 minutes.

Keywords: Photocatalysis; experimental design; selective reduction; Nitrobenzene.

Resumo

A fotorredução do nitrobenzeno (NBZ) foi realizada para produção de anilina (AN), utilizando o dióxido de titânio como catalisador. Nesse estudo, foi utilizado um reator em batelada para os ensaios fotocatalíticos. Para estudar o efeito da concentração do catalisador, da concentração do substrato e do tempo reacional, o teste ANOVA e o método de superfície de resposta (MSR) foram utilizados via planejamento experimental com ponto central. A concentração do catalisador e o tempo reacional foram as variáveis com influência significativa na conversão do NBZ. No entanto, nenhuma variável foi significativa para a seletividade em AN. Para alcançar o máximo de conversão seletiva (99,99%) as condições foram de: concentração de catalisador de 1,0 $g.L^{-1}$, concentração do substrato de 0,1 $mmol.L^{-1}$ e tempo reacional de 1 hora e 14 minutos.

Palavras-chave: Fotocatálise; planejamento experimental; redução seletiva; nitrobenzeno.

* Instituto Federal do Ceará, Departamento de Química e Meio Ambiente, Laboratório de Tecnologia em Processos Ambientais, Campus Maracanaú, Av. Parque Central, 1315, CEP: 61939-140, Distrito Industrial I, Maracanaú-CE, Brasil.

brunocesar@ifce.edu.br

DOI: 10.21577/1984-6835.20200014

Volume 12, Número 01 Janeiro-Fevereiro 2020

Revista Virtual de Química
ISSN 1984-6835

Conversão Fotocatalítica Seletiva do Nitrobenzeno em Anilina: Otimização Utilizando a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR)

Janile Q. Lopes, Raphael A. Cardeal, Bruno C. B. Salgado*

Instituto Federal do Ceará, Departamento de Química e Meio Ambiente, Laboratório de Tecnologia em Processos Ambientais, Campus Maracanaú, Av. Parque Central, 1315, CEP: 61939-140, Distrito Industrial I, Maracanaú-CE, Brasil.

*brunocesar@ifce.edu.br

Recebido em 25 de Maio de 2019. Aceito para publicação em 27 de Janeiro de 2020

1. Introdução

2. Parte Experimental

2.1. Reagentes

2.2. Reações fotocatalíticas

2.3. Planejamento experimental e análise estatística

2.4. Método de análise

3. Resultados e Discussão

3.1. Efeito da concentração do catalisador

3.2. Efeito da concentração do substrato

3.3. Efeito do tempo reacional

3.4. Otimização

4. Conclusões

1. Introdução

A fotocatálise heterogênea é um processo oxidativo avançado utilizado para a degradação de resíduos industriais e síntese de compostos orgânicos de maior valor agregado.[1] O semicondutor utilizado como catalisador é ativado através de energia luminosa, formando, em sua superfície, pares elétron-lacuna, que são responsáveis pela redução e oxidação de compostos previamente adsorvidos na superfície do material, respectivamente. O dióxido de titânio (TiO_2) é tipicamente o fotocatalisador mais empregado, apresentando bons resultados de degradação de compostos orgânicos, baixo custo e estabilidade.[2] Porém, sua utilização em meio aquoso não favorece a seletividade na produção de compostos orgânicos devido à formação de radical hidroxila (HO•), o qual é não seletivo e bastante reativo, podendo facilmente degradar os compostos formados. Para evitar a formação desse radical a água pode ser substituída por solventes próticos, como o metanol.[3]

A anilina (AN) é um composto orgânico empregado em indústrias farmoquímicas e na fabricação de diversos produtos como corantes, antioxidantes e inseticidas.[4] Sua produção é comumente executada através da hidrogenação catalítica do nitrobenzeno (NBZ) sob condições de elevadas temperaturas e pressões de H_2.[4–6] Porém, a conversão do NBZ em AN por meio da fotocatálise

heterogênea vem sendo estudada em alguns trabalhos,[7–9] sendo demonstrados resultados atrativos, além das vantagens de utilização desse processo, como a reação processada em temperatura ambiente e a redução significativa de resíduos. A Figura 1 mostra a conversão do NBZ em AN, com o metanol como fonte de hidrogênio.

No processo de fotocatálise heterogênea existem alguns fatores que podem influenciar nos resultados obtidos. Estudo de degradação fotocatalítica da Rodamina B utilizando o compósito TiO_2/zeólita avaliou o efeito da concentração desse catalisador e constatou uma correlação de direta proporcionalidade com o percentual de oxidação da Rodamina B até uma dosagem de 6 $g.L^{-1}$ do catalisador. A partir desse valor houve um efeito inverso na taxa de conversão devido à opacidade da solução.[10]

A concentração do catalisador, do substrato e o tempo reacional são variáveis que influenciam nos processos fotocatalíticos. Para avaliar como estas se comportam nos sistemas reacionais e determinar a condição ótima para alcançar o máximo de degradação e seletividade são utilizados planejamentos experimentais e análise de variância (teste ANOVA).[11] Com o teste ANOVA é possível determinar, através do valor-p, a significância de variáveis e de suas interações. Com o uso da metodologia de superfície de resposta, determinada pelo planejamento experimental, é possível avaliar a região ótima para alcançar o máximo de resultado esperado.

O trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da concentração do catalisador, a concentração do substrato e o tempo reacional na conversão e seletividade da conversão do NBZ em AN utilizando o metanol como solvente, sendo sugerida uma condição otimizada para o processo reacional.

2. Parte Experimental

2.1. Reagentes

Nitrobenzeno e anilina foram adquiridos pela Synth®. Metanol grau HPLC empregado como solvente foi fornecido pela J.T.Baker. TiO_2 (P25, Degussa) foi utilizado como catalisador e adquirido pela Evonik®.

2.2. Reações fotocatalíticas

As reações fotocatalíticas para a conversão do NBZ em AN foram executadas em um reator cilíndrico (79 mm x 203 mm) encamisado acoplado a um banho termostático, com uma lâmpada de xenônio (35 W) em sua porção central, a qual possui faixa espectral de 350 a 800nm,[12] com volume reacional de 25 mL. O NBZ tem absorção espectral nos comprimentos de onda de 200 a 300 nm,[13] não havendo, assim, sobreposição entre a emissão da lâmpada e a absorção do NBZ. A Figura 2 apresenta o fotorreator utilizado, sendo este vedado com septo nas estruturas de saída da coleta, evitando a evaporação do solvente. Antes da iluminação, a solução metanólica de NBZ foi saturada por 30 minutos com N_2 para a remoção do oxigênio dissolvido. A partir do acionamento da lâmpada as reações foram realizadas sob agitação magnética durante os tempos estabelecidos no planejamento experimental. Alíquotas foram coletadas nas estruturas de saída, as quais se mantiveram seladas em todo tempo reacional com septos de silicone, sendo posteriormente centrifugadas e submetidas à análise.

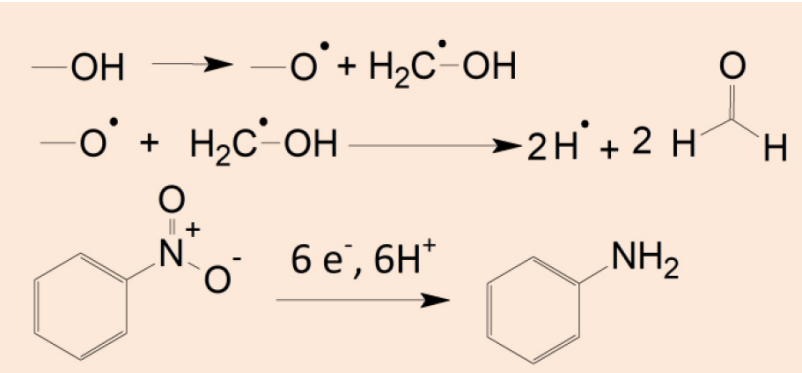

Figura 1. Conversão do nitrobenzeno em anilina

Figura 2. Reator fotocatalítico em um sistema de batelada

2.3. Planejamento experimental e análise estatística

O planejamento experimental foi realizado em dois níveis (2^k): baixo (-1) e alto (+1), com a adição de um ponto central (0). As variáveis analisadas no estudo foram a concentração do catalisador, a concentração do substrato e o tempo reacional. Todas as análises estatísticas foram realizadas através do programa Statistica®.

A análise de variância (ANOVA) pode ser utilizada para determinar quais parâmetros operacionais possuem influência significativa no planejamento quando o valor-p for inferior a 0,05. Nesse estudo, para a otimização das variáveis operacionais foi utilizada a metodologia de superfície de resposta (MSR) adotando um modelo polinomial de primeira-ordem empírico expresso na equação 1.

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 \quad \text{(Eq.1)}$$

Onde: b_0 é o intercepto, b_1, b_2 e b_3 os coeficientes das variáveis independentes, b_{12}, b_{13}, b_{23} os coeficientes das interações e A, B e C são as variáveis independentes no estudo. A representação dos parâmetros e condições experimentais está apresentada na Tabela 1.

2.4. Método de análise

As soluções foram analisadas por cromatografia líquida (HPLC/UV-VIS, Thermo) utilizando uma coluna C18 (Phenomenex, 25 cm x 4,6 mm x 5 µm), comprimento de onda de 254 nm e fase móvel em condição isocrática com 70% água e 30%

Tabela 1. Planejamento experimental das variáveis independentes na conversão fotocatalítica do NBZ em AN

Variável independente	Símbolo	Nível da variável		
		-1	0	1
[Catalisador] ($g.L^{-1}$)	A	0,1	0,55	1,0
[NBZ] ($mmol.L^{-1}$)	B	0,1	0,55	1,0
Tempo (h)	C	1,0	2,0	3,0

acetonitrila. A conversão do NBZ e seletividade para AN foram calculadas através das equações 2 e 3, respectivamente:

$$\text{Conversão}(\%) = [(C_0-C_t)/C_0] \times 100 \quad \text{(Eq. 2)}$$

$$\text{Seletividade}(\%) = [C_{AN(t)}/(C_0-C_t)] \times 100 \quad \text{(Eq. 3)}$$

Onde C_0 é a concentração do NBZ inicial antes da iluminação; C_t é a concentração do NBZ no tempo t; $C_{AN(t)}$ é a concentração da anilina no tempo t.

3. Resultados e Discussão

Os resultados obtidos através do teste ANOVA permitiram identificar a significância da curvatura (valor-p < 0,05), demonstrando que o planejamento experimental composto é o mais adequado para o estudo da conversão do NBZ.[11] A adição de pontos axiais se faz necessária, porém para fins de análise o modelo linear proposto será aplicado e avaliado. Quanto à seletividade, o modelo linear proposto se mostrou adequado devido a não significância da curvatura. As Tabelas 2 e 3 apresentam os resultados ANOVA obtidos para a conversão do NBZ e seletividade em AN, respectivamente. A concentração do catalisador (A) e o tempo reacional (C) foram as variáveis com influência significativa na conversão do NBZ, já para seletividade nenhuma variável possui influência significativa.

As Tabelas 4 e 5 apresentam os resultados experimentais e previstos derivados do modelo proposto e os resíduos entre estes, observando uma boa correlação entre os dados reais e estimados, corroborando com os elevados coeficientes de correlação obtidos de 0,9997 e 0,95673 para a conversão e seletividade, respectivamente.

Os valores plotados de resultados experimentais e previstos da conversão do NBZ e da seletividade em AN estão apresentados nas Figuras 3 e 4, respectivamente. Esses resultados possuem um percentual de confiança de 95%, indicando uma correlação significante entre os dados observados e previstos.

As funções respostas geradas para a conversão do NBZ e seletividade em AN com TiO_2, utilizando a equação 1, são apresentadas nas equações 4 e 5, onde A, B e C são as variáveis estudadas no processo fotocatalítico.

$$C(\%) = 2{,}0581 + 98{,}3889A - 16{,}5000B + 18{,}0146C + 14{,}0556AB - 18{,}4139+1{,}1306BC \quad \text{(Eq. 4)}$$

$$S(\%) = 108{,}0815 - 4{,}0512A - 8{,}3957B - 9{,}6235C + 1{,}0679AB + 7{,}6083AC + 3{,}6639BC \quad \text{(Eq. 5)}$$

3.1. Efeito da concentração do catalisador

A concentração do catalisador foi uma das variáveis com influência significativa no estudo, sendo encontrada uma correlação positiva entre esta variável e o percentual de conversão do NBZ (Equação 4). Esse aumento do percentual de conversão do NBZ ocorre devido aos elétrons promovidos da banda de valência à banda de condução a partir da excitação do semicondutor, sendo transferidos para o NBZ adsorvido na superfície do material, levando à sua consequente redução. Essa correlação também foi observada em outros estudos utilizando o TiO_2 como catalisador.[14,15]

Tabela 2. Resultados ANOVA para a conversão do NBZ

Fontes de variação	GL	SQ	QM	F	valor-p
Curvatura	1	889,506	889,506	258,179	0,039569
A	1	7778,163	7778,163	2257,607	0,013397
B	1	68,621	68,621	19,917	0,140331
C	1	579,191	579,191	168,110	0,049003
AB	1	64,809	64,809	18,811	0,144262
AC	1	549,296	549,296	159,433	0,050314
BC	1	2,071	2,071	0,601	0,580175
Erro residual	1	3,445	3,445	-	-
Total	8	9935,100		-	-

GL-Grau de liberdade, SQ-Soma dos quadrados, QM-Quadrado médio

Tabela 3. Resultados ANOVA para a seletividade do NBZ em AN

Fontes de variação	GL	SQ	QM	F	valor-p
Curvatura	1	24,863	24,863	1,14328	0,478704
A	1	223,767	223,767	10,28955	0,192385
B	1	0,374	0,374	0,01720	0,916975
C	1	93,776	93,776	4,31216	0,285708
AB	1	0,374	0,374	0,01720	0,916975
AC	1	93,776	93,776	4,31216	0,285708
BC	1	21,747	21,747	1,00000	0,500000
Erro residual	1	21,747	21,747	-	-
Total	8	480,425		-	-

GL-Grau de liberdade, SQ-Soma dos quadrados, QM-Quadrado médio

Tabela 4. Planejamento experimental 2^3 na conversão do NBZ

Ensaio	Código			Valores			Resultados		
	A	B	C	A	B	C	Exp (%)	Prev (%)	Res
1	-1	-1	-1	0,1	0,1	1	27,33	26,67	0,65
2	1	-1	-1	1	0,1	1	99,26	99,91	-0,65
3	-1	1	-1	0,1	1,0	1	13,45	14,10	-0,65
4	1	1	-1	1	1,0	1	99,39	98,73	0,65
5	-1	-1	1	0,1	0,1	3	58,59	59,24	-0,65
6	1	-1	1	1	0,1	3	100,0	99,34	0,65
7	-1	1	1	0,1	1,0	3	49,37	48,71	0,65
8	1	1	1	1	1,0	3	99,54	100,0	-0,65
9	0	0	0	0,55	0,55	2	100,0	100,0	-0,0

Tabela 5. Planejamento experimental 2^3 na seletividade do NBZ em AN

Ensaio	Código			Valores			Resultados		
	A	B	C	A	B	C	Exp (%)	Prev (%)	Res
1	-1	-1	-1	0,1	0,1	1	100	98,35	1,64
2	1	-1	-1	1	0,1	1	100	101,64	-1,64
3	-1	1	-1	0,1	1,0	1	92,54	94,19	-1,64
4	1	1	-1	1	1,0	1	100	98,35	1,64
5	-1	-1	1	0,1	0,1	3	79,71	81,36	-1,64
6	1	-1	1	1	0,1	3	100	98,35	1,64
7	-1	1	1	0,1	1,0	3	85,44	83,79	1,64
8	1	1	1	1	1,0	3	100	101,64	-1,64
9	0	0	0	0,55	0,55	2		100,00	0,00

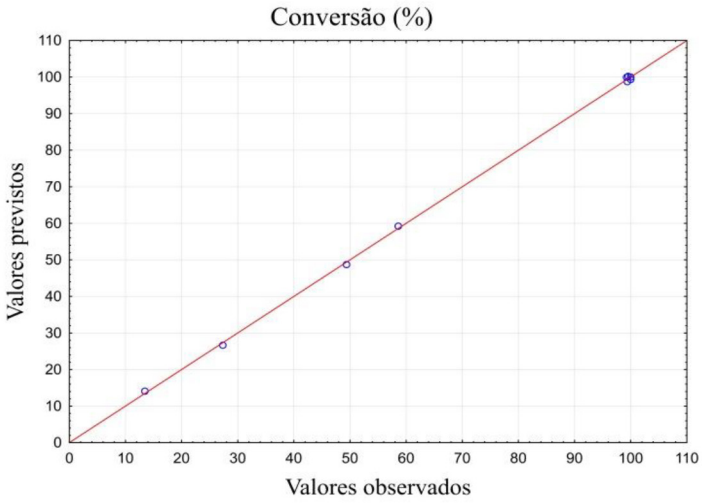

Figura 3. Gráfico das respostas experimentais vs previstas para a conversão do NBZ

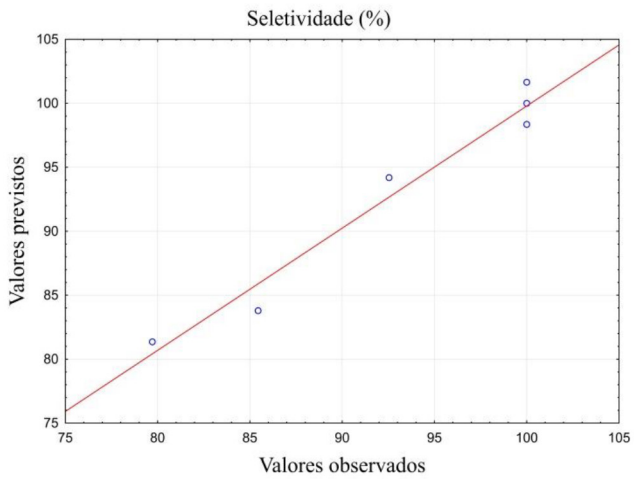

Figura 4. Gráfico das respostas experimentais vs previstas para a seletividade do NBZ em AN

3.2 .Efeito da concentração do substrato

O aumento da concentração do NBZ resultou em uma redução pouco perceptível do seu percentual de conversão (Tabela 4). Essa insignificância também foi observada em outro estudo utilizando o NBZ entre 100 e 500 $mg.L^{-1}$.[16] Quanto à seletividade, a concentração do substrato também apresentou uma correlação não significativa e inversa com o percentual de seletividade da AN.

3.3. Efeito do tempo reacional

O tempo de reação, assim como a concentração do catalisador, apresentou influência significativa no estudo fotocatalítico. Com a MSR foi possível observar uma correlação direta (positiva) entre esta variável (C) e o percentual de conversão do NBZ (Equação 4). No entanto, quanto à seletividade a relação foi inversa, porém imperceptível devido ao valor do valor-p superior a 0,05 (Tabela 3) e aos resultados obtidos na Tabela 5. A Figura 5 evidencia a relação entre as variáveis significativas (A e C) e o percentual de conversão do NBZ, comprovando as suas correlações.

O metanol foi empregado como reagente de sacrifício com o intuito de evitar a produção de radicais hidroxila, os quais são espécies de elevada reatividade de forma não-seletiva. O metanol ao ser oxidado pelas lacunas evita a recombinação desta com os elétrons e, além disso, transfere elétrons para o catalisador. A Figura 6 mostra um esquema do processo. Esse efeito também foi observado em outro estudo de conversão do NBZ utilizando o TiO_2 como catalisador.[7]

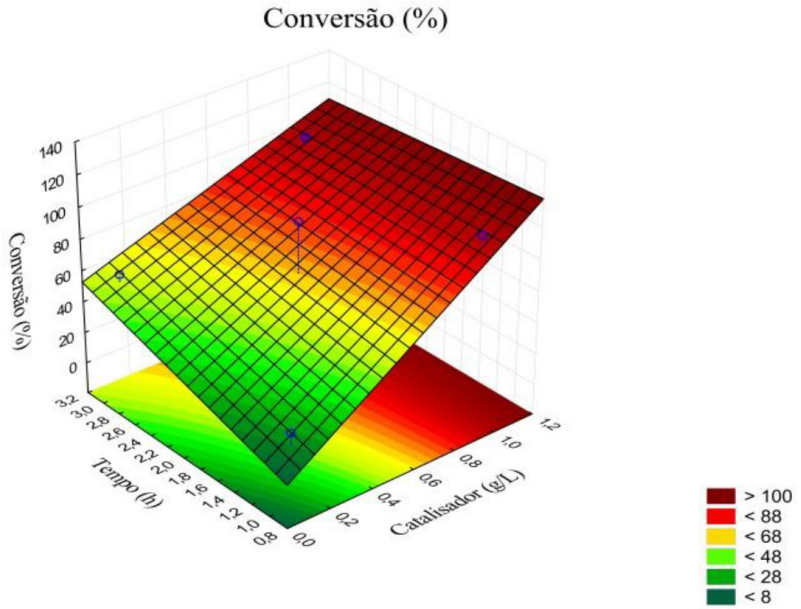

Figura 5. Superfície de resposta para a conversão do NBZ avaliando a concentração do catalisador e o tempo reacional

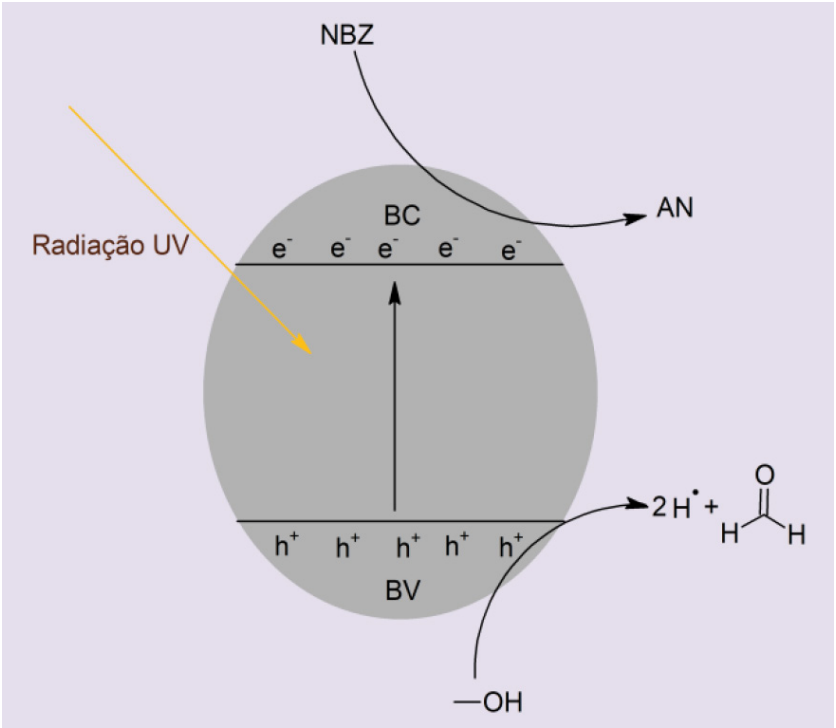

Figura 6. Conversão fotocatalítica do NBZ em AN

3.4. Otimização

Através do programa Statistica® foram gerados perfis dos valores previstos e de desejabilidade para alcançar o máximo de conversão e seletividade do NBZ em AN. Estes perfis estão demonstrados na Figura 7, onde o máximo de conversão seletiva foi de 99,99%. Para atingir esse valor deve ser utilizado uma concentração de catalisador de 1,0 $g.L^{-1}$, concentração do substrato de 0,1 $mmol.L^{-1}$ e tempo reacional de 1 hora e 14 minutos. Essa condição foi testada e obteve-se 100% de conversão seletiva do NBZ em AN, comprovando a eficácia da otimização.

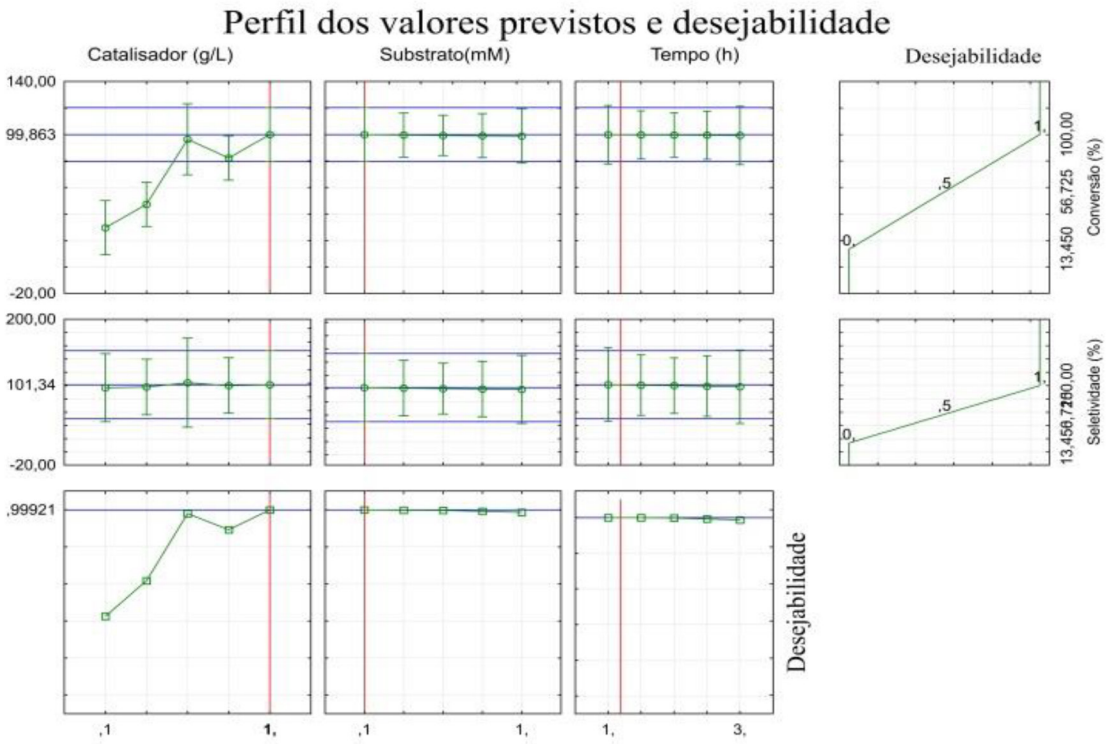

Figura 7. Perfil dos valores previstos e desejabilidade na conversão do NBZ em AN

4. Conclusões

O processo de conversão fotocatalítica do NBZ em AN foi otimizado utilizando o MSR e o perfil de desejabilidade. Cada variável foi analisada individualmente, bem como suas interações, observando haver significância entre a concentração do catalisador e do tempo reacional na conversão do NBZ. A metodologia estudada se torna atrativa frente aos procedimentos tipicamente empregados na reação em estudo, alcançando níveis de conversão e seletividade sob condições reacionais brandas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao IFCE Campus Maracanaú, a CAPES e a FUNCAP pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

[1] Nakata, K. ; Fujishima, A. TiO_2 photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2012**, *13*, 169. [CrossRef]

[2] Tio, N.; Senthilnathan, J.; Philip, L. Photocatalytic degradation of lindane under UV and visible light using N-doped TiO_2. *Chemical Engineering Journal* **2010**, *161*, 83. [CrossRef]

[3] Yang, H.; AN, T.; Li, G.; Song, W.; Cooper, W. J.; Luo, H.; Guo, X. Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO_2 : A case of B-blockers. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *179*, 834. [CrossRef]

[4] Wang, J.; Yuan, Z.; Nie, R.; Hou, Z.; Zheng, X. Hydrogenation of Nitrobenzene to Aniline over Silica Gel Supported Nickel Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, *49*, 4664. [CrossRef]

[5] Sun, Z.; Zhao, Y.; Xie, Y.; Tao, R.; Zhang, H.; Huang, C.; Liu, Z. The solvent-free selective hydrogenation of nitrobenzene to aniline: an unexpected catalytic activity of ultrafine Pt nanoparticles deposited on carbon nanotubes. *Green Chemistry* **2010**, *12*, 1007. [CrossRef]

[6] Mohan, V.; Pramod, C.V.; Suresh, M.; Reddy, K.H.P.; Raju, B.D.; Rao, K.S.R. Advantage of Ni/SBA-15 catalyst over Ni/MgO catalyst in terms of catalyst stability due to release of water during nitrobenzene hydrogenation to aniline. *Catalysis Communications* **2012**, *18*, 89. [CrossRef]

[7] Chen, S.; Zhang, H.; Yu, X.; Liu, W. Photocatalytic Reduction of Nitrobenzene by Titanium Dioxide. *Chinese Journal of Chemistry* **2010**, *28*, 21. [CrossRef]
[8] Tanaka, A.; Nishino, Y.; Sakaguchi, S.; Yoshikawa, T.; Imamura, K.; Hashimoto, K.; Kominami, H. Functionalization of a plasmonic Au/TiO_2 photocatalyst with an Ag co-catalyst for quantitative reduction of nitrobenzene to aniline in 2-propanol suspensions under irradiation of visible light. *Chemistry Communications* **2013**, *49*, 2551. [CrossRef]
[9] Dai, X.; Xie, M.; Meng, S.; Fu, X.; Chen, S. Coupled systems for selective oxidation of aromatic alcohols to aldehydes and reduction of nitrobenzene into aniline using CdS/g-C_3N_4 photocatalyst under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, *152*, 382. [CrossRef]
[10] Sci, C.; You-ji, L.; Wei, C. Photocatalytic degradation of Rhodamine B using nanocrystalline TiO_2 – zeolite surface composite catalysts: effects of photocatalytic condition on degradation efficiency. *Catalysis Science & Technology* **2011**, *1*, 802. [CrossRef]
[11] Shahrezaei, F.; Mansouri, Y.; Akbar, A.; Zinatizadeh, L.; Akhbari, A. Process modeling and kinetic evaluation of petroleum re fi nery wastewater treatment in a photocatalytic reactor using TiO_2 nanoparticles. *Powder Technology* **2012**, *221*, 203. [CrossRef]
[12] Marques, L.S.B. Estruturas de reatores eletrônicos para lâmpadas de descarga de xenon. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2005. [Link]
[13] Cavalotti, L.F.R.; Zamora, P.P.; Rodrigues, M.B.; Paiva, T.C.B.; Degradação de espécies nitroaromáticas e remediação de efluentes da indústria de explosivos, utilizando-se processos redutivos-oxidativos fundamentados no uso de ferro metálico. Química Nova 2009, 32, 6. [Link]
[14] Tassalit, D.; Laoufi, A. N.; Bentahar, F. Photocatalytic Deterioration of Tylosin in an Aqueous Suspension Using UV/TiO_2. *Science of Advanced Materials* **2011**, *3*, 944. [CrossRef]
[15] Lydakis-simantiris, N.; Riga, D.; Katsivela, E.; Mantzavinos, D.; Xekoukoulotakis, N. P. Disinfection of spring water and secondary treated municipal wastewater by TiO_2 photocatalysis. *Desalination* **2010**, *250*, 351. [CrossRef]
[16] Bhatkhande, D. S.; Pangarkar, V. G.; Beenackers, A. A. C. M. Photocatalytic degradation of nitrobenzene using titanium dioxide and concentrated solar radiation: chemical effects and scaleup. *Water Research* **2003**, *37*, 1223. [CrossRef]