Desenvolvimento de catalisador sólido baseado em NiNb/Pt aplicado na fotodegradação de fenol em água do mar

Kimberly Gomes da Costa, Yvan Jesus Olortiga Asencios

Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), Santos SP, Brasil.

E-mail: kimberly.costa@unifesp.br

Resumo: O fenol e seus derivados estão presentes em efluentes de diversos processos industriais como refino de petróleo (água produzida) e indústria farmacêutica, sendo altamente tóxico. O presente trabalho elaborou um catalisador para remoção de fenol e derivados. Foi preparado NiNb com platina depositada e sua atividade fotocatalítica foi testada na degradação de fenol em água do mar e destilada, na presença e na ausência de luz UV, com concentrações variáveis de platina. O catalisador foi caracterizado por DRX e DRS. Os resultados do estudo demonstraram que o catalisador de NiNb com platina depositada, atingiu 65% de remoção de fenol em água do mar e cerca de 57% em água destilada, ambos na presença de luz UV.

Palavras-chave: Nióbio; Platina; água do mar; fotocatálise; fenol.

Development of a solid catalyst based on NiNb/Pt applied to the photodegradation of phenol in seawater

Abstract: Phenol and its derivatives are present in effluents from various industrial processes such as petroleum refining (produced water) and the pharmaceutical industry, being highly toxic. The present work elaborated a new catalyst for the removal of phenol and derivatives. NiNb was prepared with deposited platinum and its photocatalytic activity was tested on phenol degradation in sea and distilled water, in the presence and absence of UV light, with varying concentrations of platinum. The catalyst was characterized by XRD and DRS. The results of the study demonstrated that the NiNb catalyst with platinum deposited, achieved 65% phenol removal in seawater and about 57% in distilled water, both in the presence of UV light.

Keywords: Niobium; Platinum; seawater; photocatalysis; phenol.

Introdução

O fenol caracteriza-se por ser tóxico e persistente no meio ambiente e, mesmo em baixas concentrações, provoca impactos nos recursos hídricos causando efeitos nocivos à saúde humana e alterações em ciclos biológicos afetando toda fauna e flora marinha [1], sendo as empresas petrolíferas, através da água de produção, as principais fontes dessa contaminação nos oceanos, tal fato pode ocorrer por derramamentos acidentais e corrosão de equipamentos [2]. Devido aos danos causados ao meio ambiente, tal poluente deve ser removido, antes de ser lançado ao oceano, e como alternativa para enfrentar o problema, a fotocatálise heterogênea tem se mostrado eficiente em vários estudos [3-6], a técnica consiste na

utilização de um catalisador sólido que quando ativado por luz gera radicais altamente oxidantes, como OH^- [7].

O nióbio e seus óxidos vêm sendo explorados como catalisadores de forma bastante eficiente, porém estudos com niobatos, são recentes, e são voltados à para aplicações nobres, como a síntese de hidrogênio [8].

Como o intuito de aumentar a eficiência fotocatalítica do catalisador proposto, faz-se o uso da deposição de metais preciosos na superfície de semicondutores, formando uma barreira de Schottky, otimizando o processo catalítico [9].

Objetivos

O objetivo do presente trabalho é degradar o fenol (molécula modelo) em água do mar, utilizando o catalisador NiNb com platina depositada, sobre radiação UV.

Material e Métodos

Preparação do catalisador: O catalisador consiste na mistura de niobato de sódio e óxido de níquel, que foram sintetizados a partir da precipitação de uma solução aquosa de oxalato de amônio e nióbio (10g), sob agitação contínua, com NaOH (5 mol/L) na presença de 1g de nitrato de níquel, formando assim uma suspensão, tendo seu pH ajustado em 8, resultando um precipitado gelatinoso. O precipitado foi então lavado, seco a 80 °C e calcinado a 500 °C.

Caracterização do catalisador: As fases cristalinas foram caracterizadas por análise de difração de raios X em difratômetro *Rigaku Multiflex*, utilizando radiação Cu-K α (λ = 1,5406Å), os padrões de difração foram comparados com o ICDD. A análise de espectroscopia de refletância difusa de UV-Visível do fotocatalisador foi realizada em um espectrofotômetro *Varian Cary* 100 Bio UV / VIS equipado com refletância difusa, juntamente com $BaSO_4$ como material de referência. A energia de *band gap* do fotocatalisador foi determinada conforme o método de Woody e Tauc [10].

Testes fotocatalíticos: Utilizou-se câmara escura provida de ventilação e exaustão interna. Para a irradiação UV, foram utilizadas seis lâmpadas de luz UV-C germicida (15 W G13, 254nm, 220 volts, tubular). Os testes foram realizados em batelada utilizando béqueres de 500mL. Utilizou-se a concentração de fenol de 40ppm em água do mar e para as reações foi determinado o tempo de 20 minutos no escuro e variou-se o tempo de irradiação de 1 hora a 6 horas. Nas análises utilizou-se 25 mL do efluente, 0,0125 g de catalisador e a quantidade de ácido hexacloroplatinico variou em 100, 500 e 1000 µL. O pH da reação foi mantido entre 3 a 3,5. Verificou-se também a eficiente de degradação somente com a exposição a luz sem o

catalisador e com catalisador na ausência de luz. Nos testes foram verificados parâmetros como tempo de degradação, a influência da luz UV e a presença de platina. O método de quantificação utilizado foi o método colorimétrico para fenóis totais[11].

Resultados

Caracterização do catalisador: Na figura 1 estão representados os resultados das análises DRX e DRS, na figura 1.a demonstra a cristalografia do catalisador, indicando maior teor de niobato de sódio, porém os picos se comparados com NiO, demostram que o níquel se apresenta espalhado pela superfície da amostra com estrutura amorfa. Já a figura 1.b apresenta a energia de *band gap* do catalisador proposto, sendo equivalente a aproximadamente 3,0 EV.

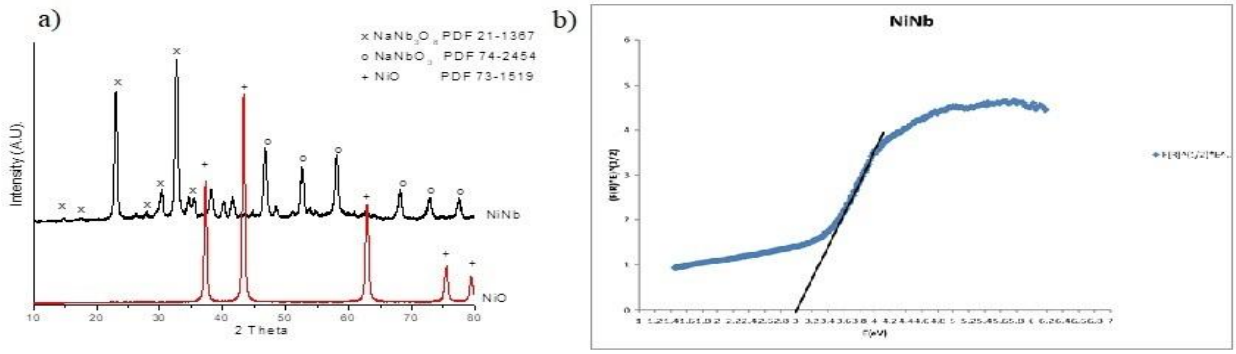

Figura 1. a) Resultados de análise por difração de Raios X (DRX), b) espectroscopia de refletância difusa UV-visível (DRS).

Testes fotocatalíticos: A figura 2, apresenta um estudo comparativo da taxa de remoção de fenol expressa em %, no ensaio no escuro (ausência de luz), no ensaio em branco somente na presença de luz e na presença de ambos, com 1h de irradiação. É possível notar uma baixa eficiência relatada no ensaio no escuro, isso sugere que o processo adsorção do catalisador, não é favorecido, devido à baixa área superficial, relatado em estudos anteriores[12]. O gráfico também demostra, uma taxa de remoção maior no ensaio em branco, o que indica que a fotólise é mais favorecida, que o processo de adsorção.

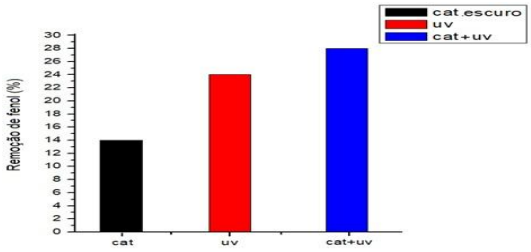

Figura 2. Ensaio comparativo adsorção, fotólise e fotocatálise.

A figura 3, apresenta a remoção (%) de fenol em água do mar, tendo em vista a variação da concentração de platina. Nesse ensaio foi possível verificar que a reação alcança seu equilíbrio a partir de 5 horas, obtendo 65% de remoção. Durante a realização dos testes

verificou-se que o catalisador não interfere nos sais dissolvidos, não tem a capacidade de remove-los, pois conforme foi medida, a salinidade permaneceu a mesma antes e depois do ensaio.

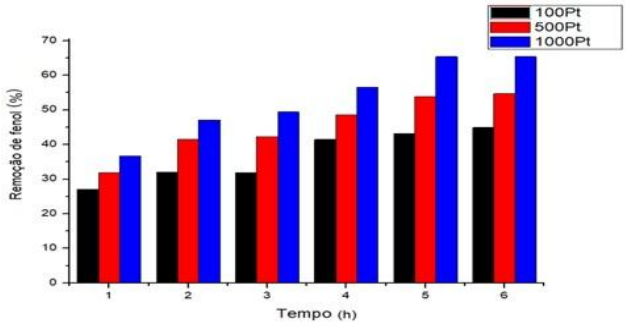

Figura 3. Cinética da reação de fotocatálise heterogênea em água do mar.

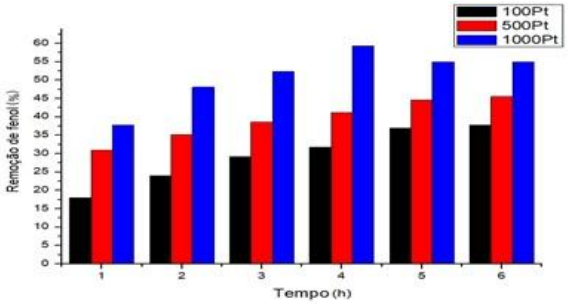

Figura 4. Cinética da reação de fotocatálise heterogênea em água destilada.

A figura 4, apresenta a remoção (%) de fenol, nas mesmas condições do ensaio na figura 3, porém em água destilada, obteve-se resultados similares aos do teste em água do mar, provando dessa forma que a alta concentração de sais não interfere na atividade catalítica do mesmo. O gráfico demostra que o equilíbrio foi atingindo em 4h com 60% de remoção.

Discussões

Muitas pesquisas [3-6] apontam que quando os catalisadores são fotoativados, a energia absorvida é capaz de suprir a energia de band-gap, formando um espaço (lacuna) (h^+), esta lacuna (h^+) será novamente preenchida, tornando-se capaz de degradar o contaminante ou quebrar moléculas de água gerando radicais OH^- e desencadear a oxidação do contaminante [7].

Como intuito de aumentar a remoção de fenol, o catalisador foi combinado a uma solução de platina (H_2Cl_6Pt). Como mostra a figura 3 e 4, uma quantidade maior de platina adicionada, aumenta significativamente a remoção. Sendo uma maneira eficaz de capturar elétrons excitados [13]. O princípio básico da deposição de metais preciosos consiste em diminuir a função de trabalho do catalisador, gerando um equilíbrio energético [14-16]. Dessa maneira formando uma barreira de Schottky, sendo a mesma capaz de capturar elétrons fotogerados na superfície do semicondutor e suprimir a recombinação eletrônica, melhorando assim a eficiência fotocatalítica [17].

Conclusão

Mediante o exposto nessa pesquisa, o catalisador proposto apresentou resultados promissores para o tratamento de águas contaminadas com fenol, mostrando ser um composto inovador,

apesar do catalisador NiNb não ser por si só tão eficaz no processo de remoção, e se fazer necessário a adição de pequenas quantidades de platina, o custo benefício da síntese e do processo fotocatalítico, tornam sua aplicação viável.

Agradecimentos: Os autores kimberly Gomes e Yvan Asencios, gostariam de agradecer ao laboratório de catálise para desenvolvimento sustentável da UNIFESP, por toda infraestrutura fornecida.

Referências

1. National Environment Council of Brazil (CONAMA). Resolution Nº 430, 13/05/ 2011, (2020).
2. Ping J. Development of Photolysis Enhanced Oxidation Technologies for the Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Offshore Produced Water, Faculty of Enginnering and Applied Science, 2016.
3. Asencios Y, Quijo V, Francielle M, Nogueira A, Rocca R, Assaf EM. Solar Energy 194. 2019: 37–46.
4. Choi J. Development of Visible- light-active photocatalyst for Hydrogen production and environmental application. California Institute of Technology.2010.
5. Kim J, Choi W. Energy and Environmental Science.2010:1042–1045.
6. Ibhadon A, Fitzpatrick P. Catalysts .2013: 189-218.
7. Ferraz N, Francielle M, Nogueira A, Martins A, Assaf EM, Asencios Y. Materials Chemistry and Physics. 2017.198: 331-340,.
8. Yang F, Zhang Q, Zhang L, Liu Q, Dai W. Facile synthesis of highly efficient Pt/N-rGO/N-NaNbO3 nanorods toward photocatalytic hydrogen production, Applied Catalysis B: Environmental. 2019. 257.
9. Joshi M, Labhsetwar K, Parwate, DV. Efficient photocatalytic hydrogen generation by silica supported and platinum promoted titanium dioxide.2013.
10. Wood DL, Tauc J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. Physical Review B.1972.(5):3144.
11. APHA.Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 17th ed.; American Public Health Association: Washington.2005.
12. Shishido T, Miyatake T, Teramura K, Hitomi Y, Yamashita H, Tanaka T. J. Phys. Chem. C. 2009:113.
13. Maeda K. *J. Photochem. Photobiol.*2011.*12*.237.
14. Dai WX, Wang XX, Liu P, Xu Y, L. Effects of electron transfer between TiO2 films and conducting substrates on the photocatalytic oxidation of 88 organic pollutants. The Journal of Physucal chemistry B.2006.110.27:13470-13476.
15. Melo MO, Silva L A. Photocatalytic production of hydrogen: An innovative use for biomass derivatives. Journal of the Brazilian Chemical Society.2011.8:1399-1406.
16. Zhou D, Chen Z, Gao T, Liu F, Qin L, Huang Y. Hydrogen generation from water splitting on TiO2 nanotube-array-based photocatalysts. Energy Technology. 2015.3(9): 888-895.
17. Zhang Z, Yates JT. Band bending in semiconductors: chemical and physical consequences at surfaces and interfaces. Chemical Reviews. 2012.112.10:5520-5551.