



Influência da adição de níquel no TiO₂ sol-gel aplicados na redução fotocatalítica do mercúrio (II)

G. G. LENZI, T. B. BAZZA, O. A. ANDREO DOS SANTOS¹

¹Departamento de Engenharia Química/ Centro de Tecnologia/ Universidade Estadual de Maringá (onelia@deq.uem.br)

Resumo

A influência da adição de níquel no TiO₂ preparado pelo método sol-gel foi avaliada na redução fotocatalítica do Hg^(II) a Hg⁽⁰⁾, utilizando-se ácido fórmico como solvente do meio reacional. Os catalisadores foram caracterizados por medidas de adsorção/dessorção de N₂, análise termogravimétrica, redução à temperatura programada e difração de raios X. A adição de níquel no TiO₂ provocou mudanças nas características estruturais dos catalisadores. De acordo com os resultados obtidos, a adição de níquel na titânia teve uma influência negativa na fotoredução catalítica do mercúrio (II). O TiO₂ sol-gel conduziu a uma redução do mercúrio (II) de aproximadamente 97% enquanto que a redução observada para o Ni-TiO₂ sol-gel foi de aproximadamente 63%. A alta eficiência do TiO₂ sol-gel deve ser devido ao favorecimento na formação de espécies ativas que inibem a recombinação dos pares elétrons-lacunas formados na superfície do semicondutor.

Palavras-chave: Redução do mercúrio (II). Método sol-gel. Fotocatálise.

Área Temática: Tecnologias Ambientais.

1 Introdução

O Mercúrio (II) é um componente frequentemente descartado na indústria, entretanto, seu uso principal está em aplicações agrícolas, tais como praguicida, fungicidas, herbicidas, inseticidas e bactericidas. Isto contribui para a grande dispersão do elemento como um contaminante perigoso. De fato, o mercúrio (II) é notavelmente tóxico em concentrações maiores que 0,005 mgL⁻¹ (FOURNIERE, et. al., 2007). Desta forma, métodos de tratamento têm sido desenvolvidos com o objetivo de minimizar o impacto ambiental. Entre eles pode-se destacar os “Processos Oxidativos Avançados” (POAs) por serem sustentáveis em longo prazo. Dentre os POAs a fotocatálise heterogênea tem se mostrado eficiente na degradação de substâncias puras, como corantes e herbicidas, porém poucos estudos foram realizados sobre a aplicação deste processo na redução de metais tóxicos a formas não tóxicas ou menos tóxicas, como é o caso da redução do Hg(II) a Hg(0). Segundo Fourniere, et. al. (2007), a fotocatálise heterogênea sobre a TiO₂ foi extensamente utilizada para destruição de poluentes orgânicos em água de descarte. Contudo, as características estruturais da titânia (bandas 3.2 eV) limita a completa degradação de contaminantes (ANPO e TAKEUCHI, 2003; DIWALD *et.al.*, 2004). Desta forma, recentes estudos foram direcionados na modificação do TiO₂ visando aumentar seu potencial como fotocatalisador (BOSSMANN et al., 2001; LI e LI, 2001; LI e LI, 2002; ZHENG et al., 2002; TRYBA et al., 2003).

Pelo exposto, o trabalho teve por objetivo avaliar a influência da adição de níquel na titânia preparada pelo método sol-gel quando aplicados na fotoredução catalítica do mercúrio (II) a mercúrio (0), na presença de ácido fórmico como solvente do meio reacional.



2 Preparação dos catalisadores

O catalisador Ni-TiO₂, com carga metálica nominal de 8%, em massa, foi preparado pelo método da mistura química, também conhecido como método sol-gel, de acordo com o seguinte procedimento: em atmosfera inerte de N₂, o nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂·6H₂O) foi dissolvido em etanol anidro e, na solução etanólica resultante adicionou-se o isopropóxido de titânio. As soluções foram preparadas de modo que as razões molares fossem mantidas da seguinte forma: alcóxido:água:ácido = 1:2,4:0,08. Paralelamente foi preparada uma segunda solução contendo etanol, água desionizada e ácido nítrico. Após a agitação da mistura por 5 min, esta solução foi adicionada sobre a primeira, contendo isopropóxido de titânio, ainda em atmosfera inerte (N₂), formando o gel. O gel resultante foi envelhecido por 24 horas e lavado durante quatro dias (três vezes ao dia), com uma mistura, contendo água e acetona na razão molar (1:1), com a finalidade de remover resíduos de reagentes. Posteriormente, o gel foi seco à pressão reduzida em linha de vácuo, obtendo-se assim o catalisador hidratado. Para maiores detalhes ver Gonçalves et al. 2006.

Após a síntese os catalisadores foram calcinados a 600°C por 5 horas, obtendo o precursor óxido.

Para a titânia sol-gel o procedimento adotado foi o mesmo, apenas não se adicionou o precursor metálico (nitrato de níquel).

3 Caracterização dos catalisadores

Medidas de adsorção/dessorção de N₂: as análises da área superficial específica (área B.E.T.), volume específico (V_p) e diâmetro médio (d_p) de poros foram realizadas em um equipamento da QUANTA CHROME modelo Nova-1200 tanto para as amostras calcinadas quanto para as amostras não calcinadas. Antes da análise propriamente dita, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico à 300°C, sob vácuo, por 2 horas para eliminar a água adsorvida durante a manipulação das amostras e possíveis condensados existentes nos poros dos sólidos.

Redução à temperatura programada (RTP): nos ensaios com RTP, cerca de 65 mg do catalisador previamente calcinado, foram introduzidos em um reator de quartzo em forma de U, alimentado com uma mistura gasosa redutora (1,75% H₂ / 98,25% Ar), a uma vazão de 30 mL/min. O aumento de temperatura foi programado para uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, desde a temperatura ambiente até 1000°C.

Ao longo da análise, foram registrados, simultaneamente, o consumo de hidrogênio, por meio de medidas de condutividade térmica e a temperatura da amostra.

Análise termogravimétrica (ATG): para determinar as melhores condições de calcinação, as amostras de catalisadores foram analisadas em um equipamento TGA-50 Shimadzu-Thermogravimetric Analyser. Nas análises de ATG, aproximadamente 10mg de amostras não calcinadas foram submetidas a um aumento programado de temperatura, enquanto que uma mistura de gás inerte, o nitrogênio, passou sobre elas a uma vazão de 20 mL/min com uma velocidade de aquecimento de 10°C/min desde a temperatura ambiente até 1000°C.

Em todos os ensaios tomou-se o cuidado de distribuir uniformemente o catalisador sólido no recipiente porta amostra.

Difração de raios X (DRX): os difratogramas de raios X das amostras foram coletadas em um difratômetro Rigaku-Denki com anôdo rotatório, utilizando radiação CuKα, (V=140V, I=40mA).



4 Ensaios fotocatalíticos

Testes de adsorção: para verificar a capacidade dos catalisadores em adsorver o Hg(II) em suas superfícies, foram realizados ensaios na ausência de luz ultravioleta (luz UV). Para os testes de adsorção utilizou-se 2g de catalisador por litro de efluente sintético, na concentração de 120 ppm de Hg(II) na presença de ácido fórmico.

Os ensaios experimentais foram realizados em um reator batelada (vidro pyrex), com capacidade para 1000cm³ equipado com uma jaqueta de água para manter a temperatura do meio constante (20°C).

O meio reacional foi mantido sob agitação magnética e oxigenação a 5cm³/min por 180 min. Alíquotas foram retiradas em intervalos regulares de tempo, e analisadas por espectrofotometria de absorção atômica no espectrofotômetro de absorção atômica SpectrAA – 10 Plus VARIAN.

Fotólise: para o teste de fotorredução na presença de luz UV fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125W (fotólise) e na ausência do catalisador utilizou-se 500 cm³ de um efluente sintético contendo 120ppm Hg(II) na presença de ácido fórmico.

A metodologia experimental utilizada foi à mesma daquela adotada nos testes de adsorção, conforme já descrito anteriormente.

Redução fotocatalítica do Hg (II): os testes fotocatalíticos foram realizados na presença de 1g de catalisador, suspenso em 500cm³ de solução aquosa sintética (2g/L) contendo 120 ppm Hg(II), na presença de luz UV e ácido fórmico, por um período de 3 horas.

A metodologia experimental utilizada foi a mesma daquela adotada nos testes de adsorção, conforme já descrita anteriormente. A mistura reacional dentro da célula de reação foi mantida em suspensão por meio de agitação magnética constante, na presença de O₂ em equilíbrio com a suspensão na vazão de 5cm³/min e 20°C. O ácido fórmico foi adicionado ao meio de forma a obter um pH de 3,7.

Para avaliar a redução do Hg(II) a Hg(0), amostras foram retiradas em intervalos regulares, com filtros Millipore de 0,45 µm e enviadas para análise em um Espectrofotômetro de Absorção Atômica.

5 Resultados e discussão

Caracterização dos catalisadores: os resultados obtidos com as medidas de adsorção/dessorção de N₂ para o TiO₂ e o Ni-TiO₂, calcinados e não calcinados, estão apresentados nas Tabelas 1, 2 e 3.

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos para a área superficial específica. De acordo com os resultados, observou-se que o tratamento térmico de calcinação exerceu uma forte influência na área superficial específica dos catalisadores. Para o TiO₂ a calcinação conduziu a um aumento da área superficial específica, possivelmente devido a eliminação de resíduos adsorvidos na superfície e nos poros do catalisador.

Por outro lado, para o catalisador sol-gel de Ni-TiO₂ a calcinação provocou uma acentuada redução na área superficial específica, provavelmente devido à aglomeração de partículas contendo o metal, devido ao aquecimento realizado durante a etapa de calcinação.

Resultados similares foram obtidos para o volume específico de poros (Tabela 2). A calcinação conduziu a um aumento no volume específico de poros para o TiO₂ e um decréscimo para o Ni-TiO₂. Por sua vez, com relação ao diâmetro médio de poros (Tabela 3) o tratamento térmico de calcinação não provoca alteração significativa no diâmetro médio de poros do catalisador de TiO₂ enquanto que para o Ni-TiO₂ observa-se um pequeno decréscimo.



Tabela 1 – Área superficial específica do TiO_2 e do Ni-TiO_2

Área superficial específica (área B.E.T.) (m^2/g)		
Catalisador	Não calcinado ^a	Calcinado ^b
TiO_2	5	52
Ni-TiO_2	210	16

^a catalisadores secos a 120°C ; ^b catalisadores calcinados a 600°C por 5 horas

Tabela 2 – Volume específico de poros do TiO_2 e do Ni-TiO_2

Volume específico de poros (cm^3/g)		
Catalisador	Não calcinado ^a	Calcinado ^b
TiO_2	0,01	0,07
Ni-TiO_2	0,184	0,017

^a catalisadores secos a 120°C ; ^b catalisadores calcinados a 600°C por 5 horas

Tabela 3 – Diâmetro médio de poros do TiO_2 e do Ni-TiO_2

Diâmetro médio de poros(\AA)		
Catalisador	Não calcinado ^a	Calcinado ^b
TiO_2	57	53
Ni-TiO_2	34	45

^a catalisadores secos a 120°C ; ^b catalisadores calcinados a 600°C por 5 horas

Os perfis de redução à temperatura programada para o Ni-TiO_2 e para a TiO_2 são apresentados na Figura 1.

O perfil de RTP da titânia sol-gel mostra a inexistência de picos de redução ou de consumo de hidrogênio, indicando que este catalisador estaria, num primeiro instante, livre de contaminantes adsorvidos em sua superfície.

O perfil de RTP obtido para o catalisador Ni-TiO_2 praticamente não apresentou picos de redução, apenas um pequeno consumo de hidrogênio por volta de 400°C .

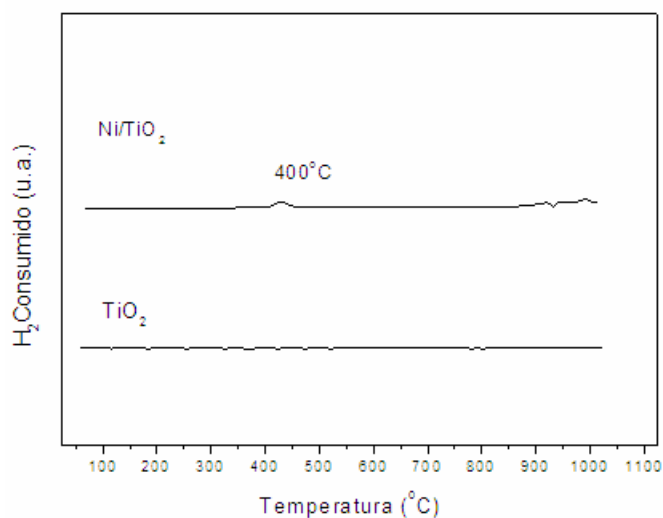


Figura 1 - Perfis de RTP do TiO_2 e do Ni-TiO_2 , calcinados a 600°C por 5 horas.



Para o catalisador de Ni-TiO₂ os resultados obtidos com as análises de DRX demonstram que após o tratamento térmico de calcinação (600°C) pode-se observar uma definição das regiões cristalinas de NiO e TiO₂ na forma de rutila e anatase (Figura 2). Os picos observados foram comparados com dados padrões publicados pela JCPDS (1995).

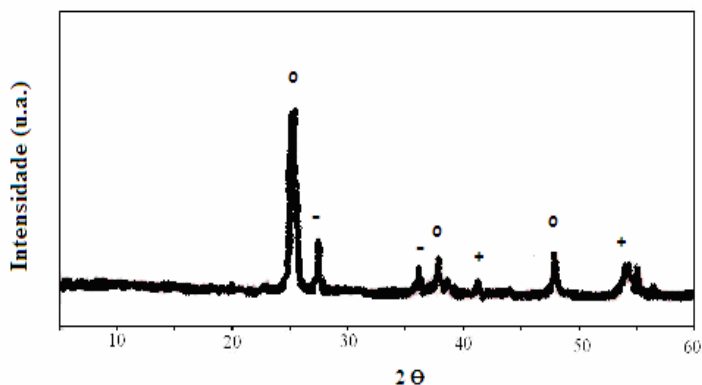


Figura 2 - DRX do catalisador Ni-TiO₂, calcinado a 600°C por 5 horas, sendo: (o) TiO₂-anatase; (-) NiO; (+)TiO₂- rutila.

O perfil ATG/DATG para o catalisador Ni-TiO₂ sol-gel, sem tratamento térmico de calcinação (Figura 3 A), revela que ocorreu perda de massa em duas regiões de temperaturas, ambiente-208°C e 208-504°C, com máximos de temperaturas em 130°C e 340°C, respectivamente. As perdas de massa relativas a estas regiões de temperatura foram 8,3% e 2,8% respectivamente. Contudo, temperaturas superiores a 504°C o catalisador continua perdendo massa, embora muito lentamente. As perdas de massa observadas na primeira região podem ser atribuídas à água adsorvida na superfície do catalisador e as observadas na segunda região de temperatura à eliminação dos resíduos orgânicos usados na preparação do catalisador. Entretanto para o catalisador calcinado (Figura 3 B) observa-se um pico de perda de massa na região de temperatura que vai da temperatura ambiente até 356°C, provavelmente devido à eliminação de água adsorvida durante a manipulação da amostra. A perda percentual de massa total observada nesta região foi de 0,05%.

Ensaio fotocatalítico: os resultados obtidos com os ensaios de adsorção e de redução fotocatalítica do mercúrio(II) na presença do catalisador Ni-TiO₂ e TiO₂ sol-gel são apresentados nas Figuras 4 e 5, respectivamente.

De acordo com os resultados obtidos, fica evidente a eficiência do TiO₂ sol-gel na redução fotocatalítica do mercúrio(II) a mercúrio(0) (aproximadamente 97%), entretanto a adição de níquel na titânia não exerceu influência positiva no desempenho do catalisador. Na presença do catalisador Ni-TiO₂, nas condições do teste, 63% de mercúrio (II) foram reduzidos a mercúrio (0).

Outros fatores que contribuíram para a eficiente redução do mercúrio (II) a mercúrio (0), principalmente na presença do TiO₂, foram às condições estabelecidas para a reação, como por exemplo, um pH ótimo de 3,7, já documentado para a TiO₂ comercial por (LI et. al., 2005) e ao ácido fórmico que contribui na fotocatalise, uma vez que a água formada durante a oxidação fotocatalítica redistribui o ácido fórmico adsorvido de locais menos para locais mais ativos que aumentam a taxa de degradação (CARP et. al., 2004, BAZZA et.al., 2006).

Por outro lado, os resultados obtidos com os testes de adsorção indicam que 12%, para a TiO₂ e 16% para o Ni-TiO₂ da concentração inicial de mercúrio são adsorvidos na superfície



dos catalisadores. Os testes realizados na presença de luz e na ausência de fotocatalisador indicam que há a ocorrência de fotólise e, esta conduz a uma fotorredução da ordem de 19%.

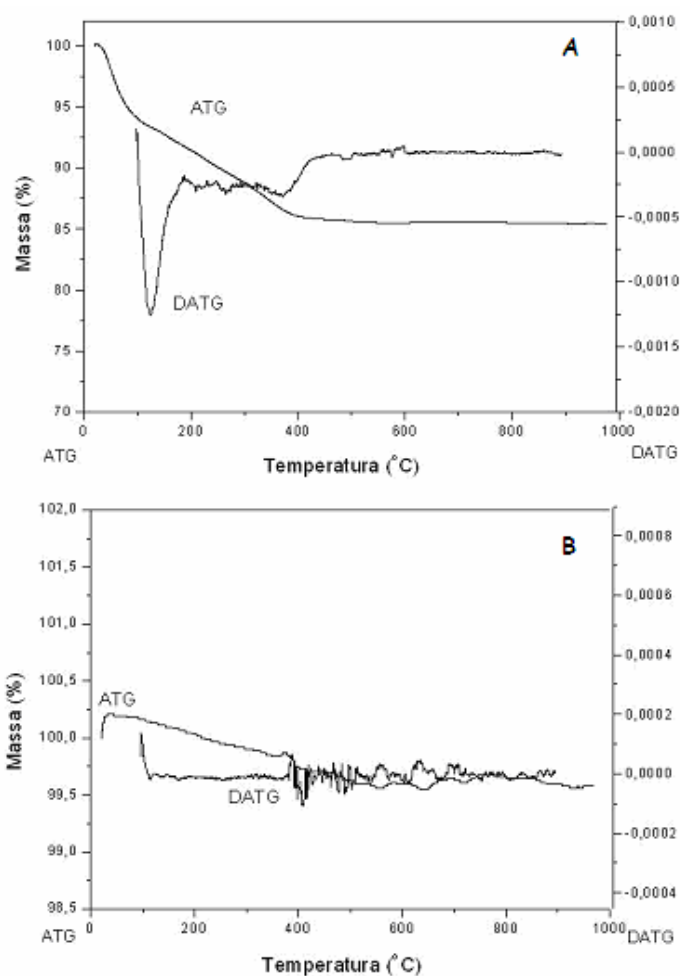


Figura 3 - Perfil de ATG/DATG do catalisador Ni-TiO₂ A) não calcinado e B) calcinado.

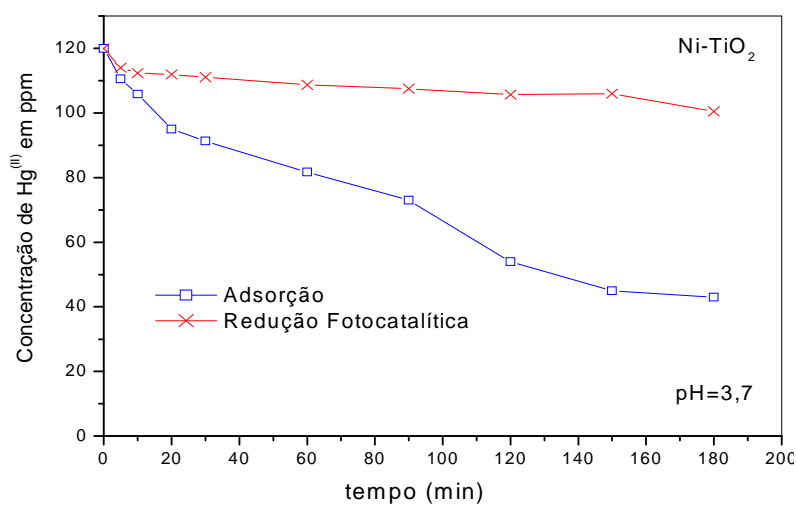


Figura 4 - Adsorção e redução fotocatalítica do Hg (II) na presença de Ni-TiO₂ sol-gel, calcinado, e na presença de ácido fórmico.

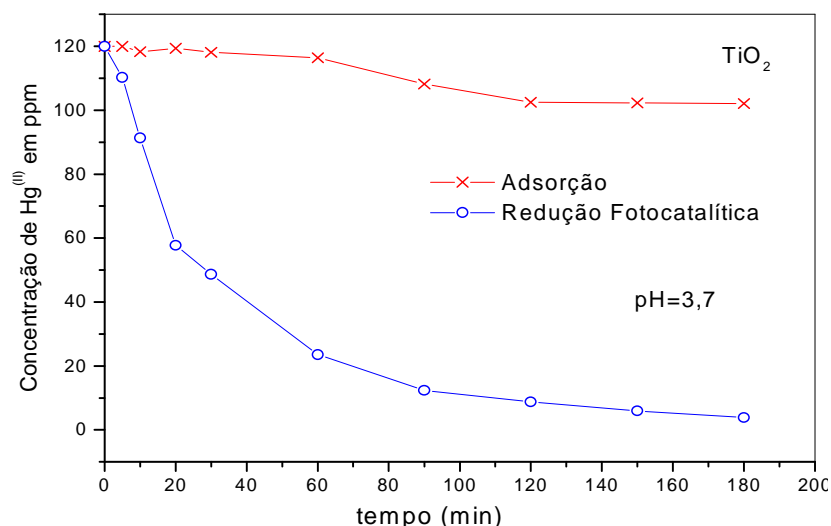


Figura 5 - Adsorção e redução fotocatalítica do Hg (II) na presença de TiO₂ sol-gel, calcinado, e na presença de ácido fórmico.

6 Conclusões

As caracterizações revelaram diferenças estruturais entre a TiO₂ e o catalisador Ni-TiO₂. A área superficial obtida para o TiO₂ calcinado foi expressivamente maior (52m²/g) do que a obtida para o Ni-TiO₂ calcinado (16m²/g). Por outro lado, com a adição do metal (Ni-TiO₂) o perfil de RTP apresentou um pequeno consumo de hidrogênio (400°C), que possivelmente é devido ao NiO mássico que não apresenta interação com o suporte. A análise termogravimétrica (ATG) indicou que para o catalisador Ni-TiO₂ a calcinação a 600°C foi eficaz para decompor totalmente todos os materiais orgânicos residuais adsorvidos na superfície do catalisador. O resultado da análise de difração de raios X, para o Ni-TiO₂, indicou regiões cristalinas de TiO₂ na forma de anatase e rutila e espécies de NiO.

Os resultados obtidos com o TiO₂ sol-gel na redução fotocatalítica do mercúrio foram satisfatórios conduzindo a uma fotorredução de mercúrio de aproximadamente 97% em 180 min de reação. Tal resultado foi alcançado mesmo com uma baixa capacidade de adsorção (12%). O catalisador Ni-TiO₂ apresentou uma capacidade de adsorção maior, 16%, entretanto, os resultados obtidos na fotorredução do mercúrio (63%), apesar de satisfatórios, não foram tão atraentes quando comparados com os obtidos na presença do TiO₂. O que possivelmente pode justificar esta eficiência é uma maior área superficial específica para o TiO₂ sol-gel calcinado.

Referências

ANPO M., TAKEUCHI M. "The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation". **Journal of Catalysis**, v. 2, 2003, pg. 216-505.

BAZZA, T. B., SANTOS, O. A. A. Influência do Ácido Fórmico na Redução Fotocatalítica do Mercúrio (II) na Presença de TiO₂ e de 2%Ag/TiO₂. **IN: XX Simpósio Ibero-Americano de Catálise**, 17 a 22 de setembro de 2006, Gramado - Rio Grande do Sul - Brasil.



BOSSMANN H., K. T. RANJIT, I. WILLNER, S. AND A. M. BRAUN “*Lanthanide Oxide Doped Titanium Dioxide Photocatalysts: Effective Photocatalysts for the Enhanced Degradation of Salicylic Acid and t-Cinnamic Acid*”. **Journal of Catalysis**, v. 204, 2001, pg. 305-313.

CARP O., HUISMAN C.L., RELLER A. “*Photoinduced reactivity of titanium dioxide*” **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, 2004, pg.33–177.

DIWALD O., THOMPSON T.L., ZUBKOV T. STM “*Studies of defect production on the $TiO_2(1\ 1\ 0)-(1\times1)$ and $TiO_2(1\ 1\ 0)-(1\times2)$ surfaces induced by UV irradiation*”. **Chem. Physics Lett. J Phys Chem B**, v.369 pg. 152-158, 2003

FOURNIERE, E. M., LEYVA A. G., GAUTIER E. A., LITTER M. I. “*Treatment of phenylmercury salts by heterogeneous photocatalysis over TiO_2* ” **Chemosphere**, v. 69, 2007, pg. 682–688.

GONÇALVES G., LENZI,M.K., SANTOS, O.A.A., JORGE, L.M.M. “*Preparation and characterization of nickel based catalyst on silica, alumina and titania obtained by the sol-gel method*” **Journal non-crystalline solids**, v.352, 2006, pg.3697-3704.

LI, F.B., LI, X.Z. “*The enhancement of photodegradation efficiency using Pt– TiO_2 catalyst*.” **Chemosphere**, v. 48, 2002, pg. 1103–1111.

LI, X.Z., LI, F.B. “*Study of Au/Au^{3+} – TiO_2 photocatalysts towards visible photo-oxidation for water and wastewater treatment*.” **Environ. Sci. Technol.** v. 35, 2001, pg. 2381–2387.

TRYBA, B., MORAWSKI, A.W., INAGAKI, M. “*A new route for preparation of TiO_2 -mounted activated carbon*.” **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 46, 2003, pg. 203-208.

ZHENG, S.K., WANG, T.M., HAO, W.C., SHEN, R. “*Improvement of photocatalytic activity of TiO_2 thin film by Sn ion implantation*.” **Vacuum**. v. 65, 2002, pg. 155–159.