

SINTESE E CARACTERIZACAO DE CATALISADORES SUPORTADOS EM ÓXIDO DE GRAFITE PARA REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE NITRATO E NITRITO EM ÁGUA

Sérgio B. Oliveira¹, Danns B. Pereira², Roberta K. M. Ferreira¹, Paula R. B. R. Lessa¹

¹ Programa de Pós-Graduação em Tecnologia, Gestão e Sustentabilidade, Instituto Federal de Goiás, Rua 75, n. 46, Centro, Goiânia, Brasil

² Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica de Goiás, Av. Universitária 1.440 – Bairro: Setor Universitário, Goiânia, Brasil

Palavras-Chave: fotocatalise, catalisadores bimetálicos, metehemoglobinemia

Introdução

A água é um recurso natural essencial à vida e ao ecossistema e possui uma infinidade de utilidades. Apesar de ser um bem público, vem se tornando pouco a pouco um recurso escasso que precisa ser cuidado com muito discernimento (NETO, 2006). A poluição hídrica tem se tornado um problema sério e é cada vez mais preocupante a busca por novos tratamentos. Dentre os poluidores das águas, os contaminantes químicos eram muitas vezes considerados uma prioridade inferior em relação aos biológicos, devido aos efeitos adversos estarem associados à exposição prolongada (THOMPSON et al., 2007).

Dentre os contaminantes químicos tem-se o nitrato e o nitrito que, em fontes de água potável, apresentam grande risco a saúde humana e animal se consumidos em altas concentrações (QUEIROZ, 2004). O nitrato e o nitrito em águas subterrâneas originam-se especialmente de quatro fontes: fertilizantes (contendo nitrogênio e/ou esterco animal); sistemas sépticos e deposição atmosférica (BAIRD, 2011).

O consumo em excesso do íon nitrato por crianças é sério, o nitrato é convertido a nitrito, age sobre a hemoglobina no sangue, oxidando o íon ferro (II) a íon ferro (III), formando metahemoglobina, o qual diminui a eficácia do transportar oxigênio pelo sangue. Nessa situação, a criança pode sofrer asfixia ficando com a pele azulada, principalmente ao redor dos olhos e boca que provem o nome “síndrome do bebê azul”, sintomas da metahemoglobina ou (QUEIROZ, 2004). Em adultos, conforme pesquisas, pode ser responsável por causar câncer de estômago, e aumentar a probabilidade de câncer de mama em mulheres (BAIRD, 2011).

O nitrito, quando presente na água de consumo humano, tem um efeito mais acelerado do que o nitrato. Se for ingerido diretamente, pode ocasionar metemoglobinemia independente da faixa etária do consumidor (BATALHA et al., 1993). Os excessos de nitrato em corpos hídricos podem ocasionar também o fenômeno chamado eutrofização (enriquecimento de nutrientes na água) o que aumenta a proliferação de algas e plantas aquáticas. Como consequência, pode haver a redução da penetração de luz, aumento na deposição de restos de plantas e algas mostras no fundo dos corpos hídricos e provocando a redução na disponibilidade de oxigênio contribuindo com a mortandade dos peixes e outros organismos (BAIRD, 2011).

Com intuito de diminuir o lançamento destes contaminantes no meio ambiente e padronizar o valor máximo permitido em águas para consumo a Portaria de Consolidação N°05 20 de 28/09/2017 – que fala sobre o controle da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade estipula o limite aceitável de nitrato e nitrito de 10 mg.L⁻¹ e 1 mg.L⁻¹ respectivamente (BRASIL, 2017).

Em virtude da necessidade de se tratar esses contaminantes químicos são propostas várias formas de tratamentos físico-químicos e/ou microbiológicos, no entanto, a desvantagem desses tratamentos é a formação de novos resíduos como: resíduos decorrentes da lavagem de filtros, limpeza de decantadores, de tanques de preparação de soluções e suspensões, produtos químicos resultantes da adição de coagulantes e condicionantes, lodo e etc., que devem seguir processos rigorosos para evitar contaminação dos solos e dos corpos hídricos (BRASIL, 2017).

A fotocatalise tem se mostrado eficaz no tratamento de nitrato e nitrito em águas. Tem se tornado uma tecnologia decisiva na degradação de nitrito e nitrato à nitrogênio molecular com produção de baixa quantidade de subproduto e ainda podem ser bem estudadas para atingir melhores resultados (ANDERSON, 2012). De acordo com Souza (2015), a fotoatividade do TiO_2 pode ser melhorada com a adição de óxido de grafite, pois é capaz de ser ativado em comprimentos de onda mais próximos da região do espectro visível onde é menos propenso a efeito de recombinação eletrônica. Desta forma o presente trabalho visou avaliar a remoção do nitrato e nitrito através da fotocatalise utilizando o efeito da ação combinada do óxido de grafite e metais.

Material e Métodos

Os precursores para obtenção de óxido de grafite foram: grafite em pó, carvão ativado polimérico e carvão ativado polimérico grafitizado. O carvão ativado polimérico “grafitizado”, foi obtido pelo tratamento térmico na temperatura de $1.100\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h até o aparecimento da cristalização. Os óxidos de grafite foram preparado através do método de Hammers e Hoffman (1958) modificado. Foram obtidas as amostras GPGO Grafite em pó Oxidado; CAPGO Carvão ativado polimérico Oxidado, CAPGGO Carvão ativado polimérico grafitizado Oxidado; CAPGGO_1 Carvão ativado polimérico Oxidado - Aumento na quantidade de KMnO_4 de 1,5 g para 5 g.

As metodologias de impregnação dos metais nos suportes seguiram o procedimento de evaporação do solvente e impregnação sucessiva (SOUZA; DE OLIVEIRA; BARBOSA, 2018). Os catalisadores contendo metais estanho (Sn) e cobre (Cu) foram identificados: 5%Pd-1%Sn/GPGO; 5%Pd-1%Sn/CAPGGO_1; 5%Pd-1%Cu/CAPGGO_1; 5%Pd-1%Cu/GPGO.

Nos testes fotocatalíticos foram realizados com radiação do tipo UV-C (200-280 nm) 8 W UV-C (OsramPuritec HNS, G5-8W Hg, Germicida). Os catalisadores foram reduzidos no interior do reator, sob fluxo de $\text{H}_2(\text{g})$, vazão de $150\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h com taxa de $3^\circ\text{C}/\text{min}$. Foram realizados testes com os catalisadores dopados, onde 128 mg de catalisador foi ativado dentro do reator, introduzindo-se $\text{N}_2(\text{g})$ por 10 min com vazão de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, após isso fechou-se $\text{N}_2(\text{g})$ e acionou-se $\text{N}_2(\text{g})$ (g) $150\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, temperatura ajustada em $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h. O sistema foi resfriado à temperatura ambiente e adicionou-se 200 mL de solução de nitrato e nitrito $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, previamente degaseificada com $\text{N}_2(\text{g})$ por 10 min, e adicionou se ácido fórmico na concentração de $0,01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Durante os ensaios retirou-se alíquotas da solução para determinação de NO_2^- , NO_3^- e NH_4^+ . Após a adição da solução ao reator, esta permaneceu por 30 min em contato com catalisador sob fluxo de nitrogênio para avaliar se o efeito da adsorção do nitrato foi significativo. A diferença de conversão de nitrato e nitrito entre estas duas alíquotas permitiram inferir o quanto foi adsorvido por cada catalisador. Para os testes com os catalisadores bimetálicos (1%Cu/CAPGGO, 5%Pd-1%Sn/GPGO, 5%Pd-1%Sn/CAPGGO_1, 5%Pd-1%Cu/CAPGGO_1 e 5%Pd-1%Cu/GPGO) foi realizado o mesmo procedimento. A determinação de nitrito e nitrato foram realizadas em um HPLC, com Coluna C18 250x4,6 mm 5 μm , Detector UV/VIS com comprimento de onda em 210 nm, fluxo da fase móvel em $1,0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, coluna e amostras à 25°C e 20,0 μL para volume de injeção, conforme metodologia seguida por Epron et al. (2001).

A determinação da amônia foi realizada pelo método colorimétrico indofenol conforme Silva et al. (2006).

Resultados e Discussão

A fim de avaliar o efeito da adição do estanho na performance dos catalisadores, foram realizados ensaios com as amostras 5%Pd-1%Sn/GPGO e 5%Pd-1%Sn/CAPGGO_1. Observou-se que a Sn atuou de forma positiva na conversão do nitrato para o catalisador 5%Pd-1%Sn/GPGO, uma vez que ele pode atuar tanto como sítio de conversão de nitrato e de nitrito (GAUTHARD, 2003). A conversão do íon nitrato chegou a 32,2% para o catalisador 5%Pd-1%Sn/GPGO e 11,1% para o 5%Pd-1%Sn/CAPGGO_1. O catalisador 5%Pd-1%Sn/GPGO também apresentou a melhor atividade á nitrato $2,29 \text{ mgNO}_3^- \cdot \text{gcat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Essa dopagem do segundo metal diminuiu a recombinação do par elétron-vacância, devido à captura dos elétrons fotoexcitados pelos metais. Isso acaba aumentando o tempo de vida de separação das cargas e melhorando a atividade catalítica. O tempo de conversão do nitrito aumentou com a adição do segundo metal no catalisador. A amônia produzida durante o processo reacional dos catalisadores 5%Pd-1%Sn/GPGO e 5%Pd-1%Sn/CAPGGO_1 não ultrapassou os limites de potabilidade de $1,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (BRASIL, 2004).

Após a impregnação do cobre nos catalisadores monometálicos 5%Pd-1%Cu/CAPGGO_1 e 5%Pd-1%Cu/GPGO, foi possível observar que a troca do metal Sn pelo Cu apresentou resultados satisfatórios na conversão de nitrato e nitrito. O catalisador 5%Pd-1%Cu/CAPGGO_1 apresentou melhor performance com conversão de 50,9% de nitrato e conversão de 100% do nitrito no tempo 300 min. Já para o catalisador 5%Pd-1%Cu/GPGO apresentou conversão de 33,4% nitrato e 100% de nitrito aos 240 minutos de reação. Consequentemente o catalisador 5%Pd-1%Cu/CAPGGO_1 apresentou melhor atividade á nitrato com $4 \text{ mgNO}_3^- \cdot \text{gcat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Vorlop e Tacke (1989), na época, concluíram que o nitrato poderia ser reduzido somente sobre catalisadores bimetálicos, preferencialmente paládio-cobre, enquanto que o nitrito poderia ser reduzido sobre catalisadores monometálicos, preferencialmente paládio.

De acordo com a Tabela 1, pode-se observar que quando menor o pH da solução melhor é o rendimento na conversão de nitrato e nitrito. Quanto menor o pH, menor é a quantidade de espécies OH^- na superfície do catalisador bloqueando os sítios ativos do material e impedem a adsorção dos íons NO_3^- . A concentração de amônia não ultrapassaram os padrões de potabilidade brasileira, onde níveis de amônia devem ser inferiores a $1,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ como padrão organoléptico (BRASIL, 2011).

Tabela 11 - Conversão em percentual dos ions NO_3^- , NO_2^- e atividade do ion NO_3^- dos catalisadores monometálicos

Catalisadores bimetálicos	% Conversão NO_3^-	Tempo (min) NO_3^-	% Conversão NO_2^-	Tempo (min) NO_2^-	Atividade NO_3^-	pH
5%Pd-1%Cu/GPGO	33,4	360	100,0	270	2,4	6,53
5%Pd-1%Cu/CAPGGO_1	50,9	360	100,0	240	4,00	5,22

Foram realizadas as caracterizações apenas dos catalisadores 5%Pd-1%Cu/GPGO e 5%Pd-1%Cu/CAPGGO_1, visto que apresentaram os melhores resultados nos testes fotocatalíticos. Na Tabela 2 encontram-se as características quanto às propriedades texturais por análise da área superficial específica, determinada pela técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio a -

195.877 °C. Nesta tabela é possível verificar que a oxidação do grafite e do CAP ocasionou a elevação da área de superfície dos catalisadores.

Segundo Oliveira (2016) a diminuição do diâmetro médio e do volume total de poros dos catalisadores pode ser atribuída à redução dos espaços vazios existentes no óxido de grafite ocupados pelas partículas do metal, uma vez que essas partículas possuem tamanho em escala nanométrica.

Tabela 2 - Propriedades texturais por análise da área superficial específica dos catalisadores 5%Pd-1%Cu/GPGO e 5%Pd-1%Cu/CAPGGO_1 e do óxido de grafite

Características do catalisador	5%Pd-1%Cu/GPGO	5%Pd-1%Cu/CAPGGO_1	Óxido de grafite*	Unidade
Área superficial BET	21,8	7,6	3,6	m ² /g
Área da superfície externa	20,1	7,8	-	m ² /g
Diâmetro médio de poro adsorção	4,3	17,23	21,8	nm
Diâmetro médio de poro dessorção	3,5	17,56	-	nm
Volume total de poros **	0,123	1,001	0,0297	nm

* (Oliveira, 2016).

**Volume total de poros de poros inferiores a 600,4825 nm de diâmetro a p/p °.

Quanto a caracterização elementar realizada nos catalisadores 5%Pd-1%Cu/CAPGGO_1 e 5%Pd-1%Cu/GPGO, os resultados mostraram que o teor de metais Pd e Cu, presentes nas amostras, foram os esperados, 5,537% e 1,109% e 5,099% e 1,004%, respectivamente. Esses valores levam a concluir que a impregnação foi satisfatória. Porém, valores excessivos de manganês 8.677,400 mg/kg e 7.318,45 mg/kg presentes nos catalisadores %Pd-1%Cu/CAPGGO_1 e 5%Pd-1%Cu/GPGO revelam que a lavagem realizada com solução de ácido clorídrico 5% na etapa de produção do suporte não foi eficiente, no entanto, não houve impacto no processo.

Conclusões

Os catalisadores bimetálicos 5%Pd-1%Sn/GPGO e 5%Pd-1%Sn/CAPGGO_1 apresentaram conversão de 32,2% e 11,1% do nitrato, com a atividade catalítica de 2,29 e 0,6 mg NO₃⁻.gcat⁻¹.h⁻¹, respectivamente. O pH alcalino das soluções de nitrato/nitrito provocou diminuição na atividade dos catalisadores, devido aos sítios metálicos ativos do catalisador, à medida que o pH aumenta, passa a ter carga negativa por adsorver quantidades maiores de espécies OH⁻, que acabam bloqueando os sítios ativos do material e impedindo a adsorção dos íons NO₃⁻.

Os catalisadores 5%Pd-1%Cu/CAPGGO_1 e 5%Pd-1%Cu/GPGO apresentaram conversão de nitrato 50,9% e 33,4% e de nitrito ambos com 100%, respectivamente. A atividade dos catalisadores 5%Pd-1%Cu/CAPGGO_1 e 5%Pd-1%Cu/GPGO a nitrato foram relativamente baixas, 4,0 e 2,40 NO₃⁻.gcat⁻¹.h⁻¹, respectivamente.

Quanto às propriedades texturais, os catalisadores apresentaram diferenças em relação à área de superfície de BET. O uso de diferentes suportes influenciou no tamanho dos poros, promovendo a formação de partículas menores e maiores. A diminuição no tamanho das

partículas corrobora com os processos de transferência de carga e contribui para o retardamento dos processos de recombinação.

Quanto à caracterização elementar realizada nos catalisadores 5%Pd-1%Cu/CAPGGGO_1 e 5%Pd-1%Cu/GPGGO, observou-se que os teores dos metais nas amostras sintetizadas mostram a eficiência do procedimento de impregnação, uma vez que as quantidades dos metais foram próximas às estimadas teoricamente 1 e 5%.

Os resultados obtidos permitem concluir que foram obtidos catalisadores com modificações superficiais com eficiência fotocatalítica potencializada para aplicação em tratamentos para remoção de nitrato e nitrito em águas subterrâneas, águas residuais e águas tratadas, no entanto, à necessidade de se testar vários outros metais para encontrar equilíbrio ideal entre a remoção de nitrato e não geração de amônia.

Agradecimentos

Nossos agradecimentos à empresa CONÁGUA Ambiental por ter gentilmente realizado as análises de AAS das amostras.

Referências

- ANDERSON, J. A. Simultaneous photocatalytic degradation of nitrate and oxalic acid over gold promoted titânia. *Catalysis today*, v. 181, p. 171-176, 2012.
- BAIRD, C.; CANN, M. *Química Ambiental*. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.
- BATALHA, B.H.L. & PARLATORE, A.C. *Controle da qualidade da água para consumo humano: bases conceituais e operacionais*. São Paulo, CETESB, 1993. BAIRD, 2011
- BRASIL. Ministério da Saúde. PORTARIA DE CONSOLIDAÇÃO Nº 5, DE 28 DE SETEMBRO DE 2017 anexo XX: O Anexo XX dispõe sobre o controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília: Diário Oficial da União, de 28 de setembro de 2017.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria n. 518, de 25 de março de 2004: Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília: Diário Oficial da União, 26 de março 2004.
- GAUTHARD, F.; EPRON, F.; et al. Palladium and platinum-based catalysts in the catalytic reduction of nitrate in water: effect of copper, silver, or gold addition. *Journal of Catalysis*, v. 220, p. 182–191, 2003.
- OLIVEIRA, J. S., MAZUTTI, M. A., DRUMM F.C., et al., “Preparação do sistema Fe₂O₃/ZSM-5 para uso como catalisador na reação foto-Fenton”, *Cerâmica*, v.62, pp.281-287, 2016.
- QUEIROZ, E.T. Diagnóstico de águas minerais e potáveis de mesa do Brasil. In: *Anais...Congresso Brasileiro De Águas Subterrâneas*, 13, Cuiabá, 2004. Cuiabá: ABAS, 2004.
- SOUZA, De T. *OBTENÇÃO E AVALIAÇÃO DE ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE COMPÓSITOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO E ÓXIDO DE GRAFITE*. Florianópolis, 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.
- SOUZA, L. B.; DE OLIVEIRA, S. B.; BARBOSA, D. P. Redução Fotocatalítica de Nitrato Utilizando Catalisadores Mono e Bimetálicos Suportados em Nanofios de Dióxido de Titânio e Dióxido de Titânio Dopado com Nitrogênio e Carbono. *Revista Virtual de Química*, 2018.
- VORLOP, K. D. Erste Schritte auf dem weg zur edelmetallkatalysierten Nitrat – und Nitrit-Entfernung aus Trinkwasser. *Chemie ingenieur technik*, v. 61, p. 836-837 1989.