

Síntese e caracterização de materiais de Pt-TiO₂/SiO₂ e aplicação em reator fotocatalítico contínuo de leito fixo para degradação de fármacos

Laura Teixeira Borges

Carolina de Araújo Gusmão

Antonio Carlos Silva Costa Teixeira

Departamento de Engenharia Química/Escola Politécnica/Universidade de São Paulo (PQI-EP-USP)

laura.borges17@usp.br

Objetivos

Tem-se como objetivo geral deste projeto avaliar o processo oxidativo avançado de fotocatálise heterogênea. Para isso, foram sintetizados fotocatalisadores de dióxido de titânio suportados em sílica gel e modificados com nanopartículas de platina, os quais foram aplicados em um reator fotocatalítico contínuo de leito fixo para a fotodegradação de fármaco.

Métodos e Procedimentos

Os materiais utilizados para a síntese foram: ácido cloroplatínico ($[PtCl_6] \cdot 6H_2O$), sílica gel (63-200 mesh), isopropóxido de titânio (TTIP), ácido nítrico (HNO₃), e NaOH. O acetaminofeno (≥ 99%, HPLC) foi utilizado como contaminante-modelo.

i) **Síntese dos fotocatalisadores sintetizados**
Para a síntese dos materiais de Pt-TiO₂/SiO₂, foi utilizado o método sol-gel em meio ácido adaptado da metodologia desenvolvida por Gusmão et al. (2021) na síntese de Ag-TiO₂/SiO₂. Primeiramente, 8,4 mL de TTIP foram adicionados em solução 1 mol/L HNO₃ sob vigorosa agitação. Após 1 h, o pH foi elevado a 2,0 a partir de adição de NaOH e adicionou-se o precursor da platina em quantidade pré-estabelecida referente ao teor final. Em seguida, o gel formado foi irradiado por 30 min com lâmpada UV-C para fotorredução da platina. Posteriormente, adicionou-se sílica gel na proporção mássica

60%TiO₂:40%SiO₂. Finalmente, o catalisador foi secado a 80 °C por 48 h e calcinado a 450 °C em mufla.

ii) **Caracterização dos fotocatalisadores sintetizados**

As análises de caracterização dos fotocatalisadores sintetizados foram realizadas junto à Central Multiusuário da Universidade Federal do ABC (CEM-UFABC), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP) e Laboratório de Tecnologias Limpas (LATECLIM-UFPE). As técnicas utilizadas foram microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, espectrometria por fluorescência de raios X, difração de raios-X, adsorção de N₂, espectrofotometria UV-VIS com reflectância difusa, e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.

iii) **Avaliação da eficiência fotocatalítica dos materiais**

A fim de avaliar a atividade fotocatalítica dos materiais, foram realizados testes em reator microestruturado contínuo de leito fixo com o acetaminofeno como contaminante a ser degradado. A Figura 1 exibe uma representação esquemática do aparato experimental utilizado. Para cada ensaio de degradação, foram colocados 0.4 g de catalisador de Pt-TiO₂/SiO₂ no reator. Após atingir a condição de equilíbrio de adsorção-dessorção, os ensaios foram conduzidos utilizando um refletor em distância pré-

estabelecida pelo grupo com o objetivo de promover irradiação no UV-A semelhante à do Sol. Amostras de 0,5 mL foram coletadas ao longo do tempo na saída do reator, e analisadas por cromatografia líquida de alta resolução (HPLC).

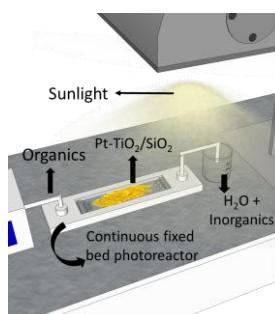


Figura 1. Representação esquemática do aparelho experimental.

Resultados

Os difratogramas obtidos a partir de DRX dos materiais contendo platina apresentaram picos referentes à forma cristalina anatase de TiO_2 e também ao semicondutor PtSi. A intensidade do pico referente a esse semicondutor aumentou com o aumento do teor de platina na síntese. Não foram observados picos referentes à platina metálica. As análises de XPS evidenciaram a presença de Ti apenas na forma Ti^{4+} , sugerindo que a platina não induziu a formação de defeitos Ti^{3+} . Também foram observadas bandas referentes a Pt^{4+} e Pt^0 , o que ressalta que a platina está na forma do semicondutor PtSi, como mostrado no DRX, mas também na forma de nanopartículas metálicas de platina. As imagens de MEV mostraram partículas não uniformes em tamanho e geometria e muitos aglomerados de TiO_2 . As análises de TEM e HRTEM apresentaram nanopartículas de platina ancoradas no TiO_2 , bem como o semicondutor de PtSi. Em relação à técnica de UV-VIS, não foi observada redução significativa da energia de *band gap* devido à presença da platina, havendo flutuação do valor à medida que se aumentou o teor do metal.

Em relação aos ensaios de degradação no reator de leito fixo, a Figura 2 mostra as degradações no estado estacionário para os materiais contendo diferentes teores de TiO_2 . O $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ puro mostrou baixa eficiência fotocatalítica devido à limitação da absorção de

luz visível do material e à sua elevada taxa de recombinação de cargas.

A degradação aumentou à medida que o conteúdo de Pt aumentou, atingindo a maior taxa (81%) para o teor de 0,25% Pt. Sugere-se que o aumento se deve a uma heterojunção $\text{TiO}_2\text{-PtSi}$. Além disso, as nanopartículas de platina podem acarretar na formação da barreira Schottky, que aumenta a separação de cargas fotogeradas e, consequentemente, melhora a atividade do catalisador. A redução da atividade fotocatalítica dos materiais com teor de Pt superior a 0,25% resultou das numerosas NPs de Pt que impedem a radiação de alcançar a superfície de TiO_2 e também dos NPs de Pt que atuam como centros de recombinação de carga.

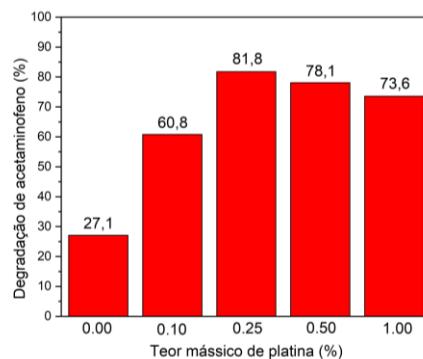


Figura 2. Degradação do acetaminofeno em estado estacionário para os materiais com os diferentes teores de platina.

Conclusões

Conclui-se que a modificação do $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ com platina aumentou a atividade fotocatalítica do material, já que houve aumento na degradação no estado estacionário de acetaminofeno de 27,1% para 81,8%. As diversas análises de caracterização sugerem que o aumento na atividade ocorre devido ao semicondutor PtSi, que promove uma heterojunção com o TiO_2 .

Referências Bibliográficas

- GUSMÃO, C.A. et al. Enhancing the visible-light photoactivity of silica-supported TiO_2 for the photocatalytic treatment of pharmaceuticals in water. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021.
 Fang, M. et al. Recent Progress on Metal-Enhanced Photocatalysis: A Review on the Mechanism. *Research*, v. 2021, p. 1–16, 2021.