

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FOTOCATALISADORES DE ÓXIDO DE NIÓBIO APLICADOS NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO UTILIZANDO GLICEROL COMO AGENTE DE SACRIFÍCIO*

Bianca Proença¹
Caroline Antunes Correa²
Melissa Machado Rodrigues³
Maurício Oliveira Vaz⁴
Juan Bussi⁵
Sérgio Ribeiro Teixeira⁶
Célia de Fraga Malfatti⁷
Iduvirges Lourdes Müller⁸

Resumo

Fotocatalisadores de nióbio foram obtidos por anodização a 15 V, utilizando uma solução de K₂HPO₄ 10% p/p em glicerol anidro como eletrólito por 15 minutos. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X para avaliação da estrutura cristalina obtida. A fotodegradação do glicerol (utilizado como agente de sacrifício) foi avaliada pela técnica de cromatografia líquida de alta eficiência.

Palavras-chave: Nióbio; Hidrogênio; Fotocatálise; Anodização.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NIOBIUM OXIDE APPLIED IN PHOTOGENERATION H₂ USING GLYCERL AS SACRIFICE AGENT

Abstract

Photocatalysts of niobium were obtained by anodization process at 15 V by using a solution of K₂HPO₄ 10% w/w anhydrous glycerol as the electrolyte for 15 minutes. The samples were characterized by X-ray diffraction to evaluate the crystal structure obtained. The photodegradation of glycerol (used as a sacrificial agent) was assessed by liquid chromatography of high efficiency.

Keywords: Niobium; Hydrogen; Photocatalysis; Anodizing.

¹ Bacharel em Química Industrial, Química, Mestranda em Engenharia, Depto. de Metalurgia, UFRGS, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil.

² Eng. Metalúrgica, Graduanda, Estudante, Depto. de Metalurgia, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

³ Bacharel em Química Industrial, Doutora, Pós-doutoranda em Engenharia, Depto. de Metalurgia, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

⁴ Bacharel em Física, Físico, Mestrando em Ciência dos Materiais, Instituto de Física, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

⁵ Doutor, Professor, Laboratorio de Fisicoquímica de Superfícies, DETEMA, Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Uruguai.

⁶ Doutor, Professor, Instituto de Física, UFRGS, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil.

⁷ Eng. Metalúrgica, Doutora, Professor, Depto. de Metalurgia, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

⁸ Eng. Eletricista, Pós-doutora, Professor, Depto. de Metalurgia, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Desde o início do século 20, o planeta sofre com a exploração de seus recursos naturais, com a poluição do ar e a degradação da terra [1]. A estratégia que atualmente tem sido explorada é a utilização de uma energia que não tenha como base carbono em seus subprodutos.

Uma descoberta há cerca de 40 anos (1972) de Fujishima e Honda [2], mostrou que é possível dissociar a água em oxigênio (O_2) e hidrogênio (H_2) na presença de luz, utilizando como fotocatalisador um óxido de metal semicondutor. O hidrogênio gerado neste processo pode ser convertido em eletricidade em uma célula a combustível, não havendo qualquer geração de resíduos à base de carbono.

Muitos pesquisadores têm sugerido a produção de uma variedade de óxidos de metais semicondutores para a utilização como fotocatalisadores, tais como, por exemplo, TiO_2 , Ta_2O_5 , VO_2 e Nb_2O_5 para o fotoprodução de H_2 [3].

Nióbio surge como uma excelente alternativa como fotocatalisador, pois ele tem uma banda de energia adequada (3,4 eV) para fotólise da água. O Brasil possui as reservas de nióbio mais abundantes do mundo [4], e isso se torna mais um atrativo para o estudo desse material, além disso, há vários relatos de obtenção de óxidos de nióbio por anodização [5-6].

Para aumentar a eficiência da atividade fotocatalítica, e melhorar a produção de hidrogênio, são utilizados reagentes de sacrifício, por exemplo, metanol, etanol e etilamina [7]. Neste trabalho, lâminas de Nb_2O_5 foram sintetizadas sobre uma placa de nióbio por uma técnica de anodização controlada, e a sua aplicação em fotogeração de hidrogênio pela reação de quebra da água utilizando glicerol como um agente de sacrifício, foi avaliada.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de Nb (fornecidas pela CBMM) foram lixadas e quimicamente atacadas com uma solução 5 M HF e 11 M HNO_3 durante 5 minutos. Após o pré-tratamento, as amostras foram anodizadas à 15 V por 15 min usando como eletrólito uma solução de K_2HPO_4 a 10% p/p em glicerol anidro a $180^\circ C$. Após o processo de anodização realizou-se um tratamento térmico em atmosfera de Ar à $450^\circ C$ durante 30 min (com rampa de aquecimento de $2^\circ C/min$).

As amostras de Nb_2O_5 foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX) para avaliação da estrutura cristalina.

A atividade fotocatalítica das placas nióbio anodizadas foram avaliadas mediante a fotodegradação de glicerol. Para isso, uma célula tubular de quartzo (10 mm de diâmetro e 120 mm de comprimento) cercada por três lâmpadas tubulares de UV (4 watts cada) contendo duas placas de nióbio anodizadas ($8,1\text{ cm}^2$). Os ensaios começaram com um volume de 35 mL de uma solução aquosa de glicerol 1 mmol.L^{-1} , que é recirculada continuamente através da célula através de uma bomba peristáltica (10 mL min^{-1}). A reação, na presença de luz, ocorreu durante 23 h, adicionando-se oxigênio para promover a oxidação. As alíquotas para amostragem foram retiradas a cada 2 h de ensaio, e a concentração da solução de glicerol foi analisada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) utilizando um equipamento Shimadzu, com detector de índice de refração e uma coluna Rezex™ RHM-monossacarídeos H + (8%), $300 \times 7,8\text{ mm}$, e água como fase móvel.

Para obter a comparação frente a outro tipo de fotocatalisador, foi utilizado uma amostra de TiO_2 suportado sobre vidro. Para isso, placas de vidro, previamente

atacadas com HF 10% p/p, foram colocados em suspensão de TiO_2 em água destilada. Após, as amostras foram aquecidas em forno a $105\text{ }^\circ\text{C}$ para remoção da água. O processo de imersão foi repetido 4 vezes para obtenção de uma camada lisa. Finalmente, as folhas foram colocadas num forno a $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas, usando uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$. As amostras obtidas por esse processo, também passaram por testes de degradação do glicerol.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O difratograma obtido após o processo de anodização e tratamento térmico é apresentado (Figura 1). O filme de Nb_2O_5 obtido apresentou estrutura ortorrômbica, com os picos em $22,7, 28,5, 36,9, 42,6, 46,2, 48,0, 55,5, 58,7$ e $63,7\text{ }^\circ 2\text{ Theta}$ [8, 9].

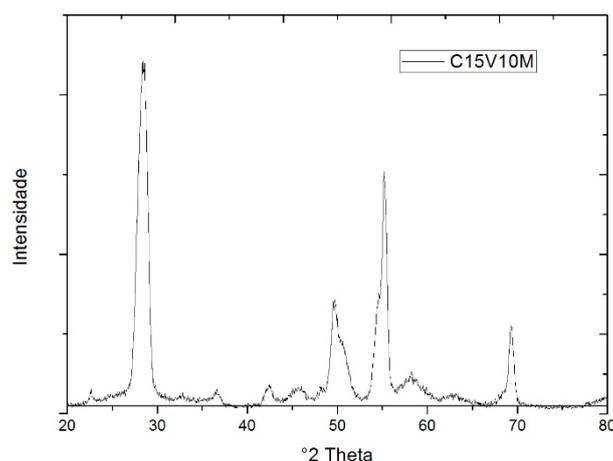


Figura 1. Difratograma de Raios-X da amostra de nióbio anodizada após o tratamento térmico.

O resultado da degradação do glicerol, que foi utilizado como agente de sacrifício na reação de produção de hidrogênio, obtido por cromatografia líquida de alta eficiência é apresentado no gráfico (Figura 2). Para a amostra de Nb_2O_5 a eficiência de degradação do glicerol, em 23 h de reação, foi de 17,8 %. Já para a amostra de $\text{TiO}_2/\text{vidro}$ a eficiência de degradação é de 100 %. Esses resultados preliminares mostram que a atividade fotocatalítica do TiO_2 é muito superior ao óxido de nióbio. Entretanto, melhorias no processo de anodização e uso de corantes podem aumentar a eficiência fotocatalítica do Nb_2O_5 .

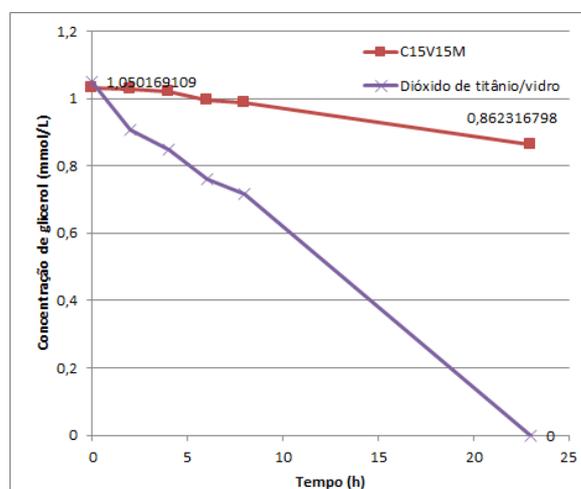


Figura 2. Avaliação da degradação da glicerol em reator fotocatalítico por cromatografia líquida de alta eficiência.

4 CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos observa-se que as amostras de pentóxido de nióbio, anodizadas, apresentam atividade fotocatalítica para a produção de hidrogênio. Entretanto, os valores obtidos até o presente momento, ainda estão abaixo dos valores obtidos quando se utiliza o TiO_2 . Entretanto, pela grande quantidade de Nióbio disponível nas reservas brasileiras, e pelo Brasil ser o principal produtor do metal, esse fotocatalisador se torna extremamente interessante para a pesquisa no ramo energético, sendo que melhorias podem ser feitas otimizando o processo de obtenção e inserindo substâncias corantes.

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pelo projeto CAPES/UDELAR. Agradecemos também a CBMM pelas folhas de Nióbio cedidas para a pesquisa.

REFERÊNCIAS

- 1 Li K, Martin D, Tang J. Conversion of Solar Energy to Fuels by Inorganic Heterogeneous Systems. *Chinese Journal of Catalysis*. 2011;32(6–8):879–90.
- 2 Fujishima A, Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*. 1972 Jul 7;238(5358):37–8.
- 3 Turpeinen E, Raudaskoski R, Pongrácz E, Keiski RL. Thermodynamic analysis of conversion of alternative hydrocarbon-based feedstocks to hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008 Nov;33(22):6635–43.
- 4 Tarselli MA. Subtle niobium. *Nat Chem*. 2015 Feb;7(2):180–180.
- 5 Chen X, Yu T, Fan X, Zhang H, Li Z, Ye J, et al. Enhanced activity of mesoporous Nb_2O_5 for photocatalytic hydrogen production. *Applied Surface Science*. 2007 Aug;253(20):8500–6.
- 6 Lee K, Yang Y, Yang M, Schmuki P. Formation of Highly Ordered Nanochannel Nb Oxide by Self-Organizing Anodization. *Chemistry - A European Journal*. 2012 Jul 27;18(31):9521–4.
- 7 Kudo A, Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem Soc Rev*. 2009;38(1):253–78.
- 8 Rani RA, Zoolfakar AS, Ou JZ, Field MR, Austin M, Kalantar-zadeh K. Nanoporous Nb_2O_5 hydrogen gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2013 Jan;176:149–56.
- 9 Rani RA, Zoolfakar AS, Subbiah J, Ou JZ, Kalantar-zadeh K. Highly ordered anodized Nb_2O_5 nanochannels for dye-sensitized solar cells. *Electrochemistry Communications*. 2014 Mar;40:20–3.