

DESENVOLVIMENTO DE FOTOCATALISADORES FLOTANTES A BASE DE CeO_2 DOPADOS COM N, UMA POTENCIAL TECNOLOGIA PARA DEGRADAÇÃO DE ALARANJADO DE METILA EM EFLUENTES.

Thaynara Gabriela de Almeida¹ (IC), Marcus Vinícius Santiago (PG)¹, Fabrício Vieira de Andrade (PQ),
Guilherme Oliveira Siqueira (PQ)¹

1. Universidade Federal de Itajubá, Instituto de Engenharias Integradas, Laboratório de Materiais Cerâmicos Avançados - LCAv,
Grupo de Pesquisa em Materiais e Nanociências -GPMN, rua Irmã Ivone Drumond, 200 - Distrito Industrial II, 35903-087 Itabira, MG,

Brazil

Palavras-chave: Fotocatálise, Óxido de cério puro e dopado, Síntese via Pechini, Caracterização, Deposição em CCA.

Introdução

O descarte inadequado de resíduos das atividades industriais vem trazendo grandes danos ao meio ambiente. Dentre esses resíduos é possível destacar principalmente contaminantes orgânicos como os corantes que de maneira geral são altamente prejudiciais para os cursos d'água se descartados sem um tratamento prévio. Quando descartados de maneira inadequada, esses corantes em ambientes aquáticos podem levar rapidamente a diminuição do oxigênio dissolvido, trazendo como consequência o desequilíbrio do ecossistema local, além de impedir a penetração da luz em camadas mais profundas prejudicando a atividade fotossintética do meio, e afetando diretamente a qualidade da água e consequentemente a fauna e flora. Além disso, muitos deles são disruptores endócrinos.

Diante desses problemas diversos estudos estão sendo feitos a fim de desenvolver tecnologias para remoção de contaminantes orgânicos de águas residuais. Dentre eles se destacam os processos oxidativos avançados (POA's), que se baseia na formação de um radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) que possui alto poder oxidante e pode ser capaz de degradar vários compostos poluentes como os corantes. Dentre esses processos pode-se destacar a fotocatálise heterogênea. Este trabalho tem como objetivo sintetizar novos fotocatalisadores flutuantes a base do semicondutor CeO_2 puros e dopados, a fim de estudar suas atividades fotocatalíticas e eficiência na degradação do corante alaranjado de metila. Os materiais foram sintetizados a partir do método dos precursores poliméricos (Pechini), na qual o precursor para obtenção do CeO_2 consiste em uma resina polimérica obtida a partir do nitrato de cério hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). A dopagem com 1%, 2,5% e 5% de nitrogênio foi feita para melhorar as atividades fotocatalíticas do óxido de cério a partir do

mesmo método de síntese. Os materiais puros e dopados foram obtidos na forma de pó onde se estudou a sua eficiência, sendo que aquele que apresentou melhor percentual de remoção foi depositado em concreto celular autoclavado (CCA) para facilitar a remoção do meio e dispensar a necessidade de agitação, além de proporcionar posteriores estudos comparativos.

Foram feitas caracterizações a partir de técnicas como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), difração de raios-X (DRX), e espectroscopia de reflectância difusa. Além disso, testes fotocatalíticos foram realizados, e a eficiência de degradação do corante alaranjado de metila (usado como molécula modelo) foi atestada a partir da espectroscopia no ultravioleta e visível (UV-Vis). Por fim, testes de toxicidade foram realizados utilizando um importante indicador ambiental, a Artêmia Salina. Esse teste teve o objetivo de investigar a toxicidade das soluções do alaranjado de metila antes e após a degradação.

Metodologia

O óxido de cério foi obtido a partir da síntese via Pechini, onde foi utilizado como precursor nitrato de cério hexahidratado juntamente com ácido cítrico e etilenoglicol em quantidades adequadas. Para sintetizar o material, o nitrato de cério foi diluído em água destilada (0,1 mol/l) e submetida a aquecimento e agitação, após atingir 50°C foi adicionado o ácido cítrico que permaneceu nas mesmas condições por um período de 30 minutos, após esse tempo a solução foi aquecida até os 90°C onde foi adicionado o etilenoglicol que permaneceu a essa temperatura por mais 30 minutos, decorrido este tempo a amostra foi submetida a resfriamento sob agitação até atingir 40 °C. Os mesmos parâmetros foram adotados para obtenção dos pós dopados com 1%, 2,5% e 5% de nitrogênio, com

exceção de que agora durante a síntese uma quantidade de uréia (fonte de nitrogênio) previamente calculada para cada percentual com base na quantidade de oxigênio presente na estrutura do material foi adicionada durante a síntese via Pechini. Após a síntese, os materiais puros e dopados foram levados à estufa a 115°C para eliminação de água, e posteriormente para tratamento térmico para formação da fase desejada e obtenção do pó. O tratamento térmico foi feito em forno mufla a 600°C por 3 horas a taxa de aquecimento de 10°C/min temperatura essa que foi definida a partir de análise TG/DTA. Para caracterização dos materiais é de interesse a identificação das fases cristalinas, estudar as suas características morfológicas, propriedades ópticas do semicondutor, além da influência da dopagem na energia *band-gap* e na energia de Urbach do material. Essas caracterizações foram feitas a partir de técnicas como DRX, MEV e UV-Vis.

Os teste de fotocatalise foram feitos em um fotoreator na presença de luz ultravioleta, ventilação e agitação constante na qual é colocado um béquer com solução de alaranjado de metila a uma concentração de 50mg/l, juntamente com fotocatalisador e peróxido de hidrogênio. Os testes foram realizados por um período de 5 horas de maneira que as alíquotas correspondentes a 1ml de solução eram retiradas de hora em hora para estudo da cinética e degradação do corante. Essas alíquotas foram diluídas em 3 ml de água destilada e levadas posteriormente para análise em um espectrofotômetro UV-Vis, onde foi possível observar o percentual de remoção do alaranjado de metila a partir do seu espectro, levando em consideração que sua absorção máxima ocorre em um comprimento de onda igual a 464 nm. Os testes de fotocatalise foram feitos para o material em pó puro, dopado com 1%, 2,5% e 5% de nitrogênio e também somente com o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) para fins de comparação.

Tendo em vista que o Ce 2,5% dentre todos os materiais sintetizados foi o que apresentou maior efetividade na degradação do alaranjado de metila deu-se início ao desenvolvimento de fotocatalisadores flotantes, sendo assim CeO₂ dopado com 2,5% de N (Ce 2,5%) foi depositado em CCA com dimensões 3 cm x 3cm x 1 cm a partir da sua imersão na solução sintetizada via Pechini, seguindo os mesmos parâmetros citados anteriormente. Foram feitas seis imersões do CCA sendo que a cada imersão ele é levado a estufa para secagem a 115°C, após todas as imersões os CCA's impregnados foram levados para tratamento térmico seguindo os mesmos parâmetros já citados para obtenção dos pós. Foram realizados testes de fotocatalise com solução de alaranjado de metila utilizando o CCA recoberto, com a diferença de que essa

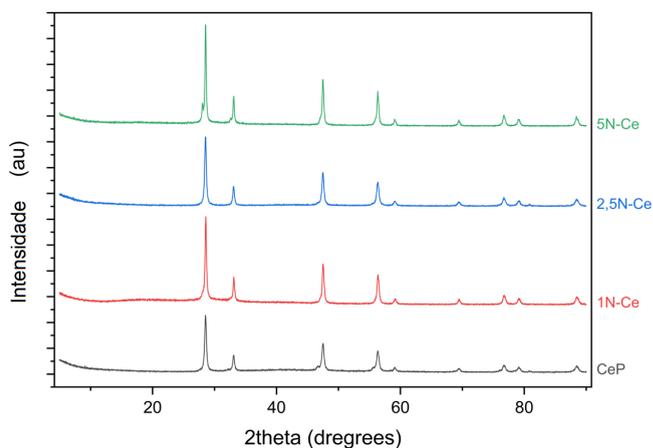
solução não é submetida a agitação constante favorecendo a economia de energia. A fim de estudar a efetividade do fotocatalisador flotante, foram analisados os percentuais de remoção no decorrer de 4 ciclos catalíticos com um mesmo CCA recoberto.

Para a realização do teste de toxicidade os ovos de microcrustáceos artemia salina foram colocados em solução salina com concentração próxima a água do mar correspondente a 35g/l para incubação por um período de dois dias, em um aquário aerado. Após a eclosão dos ovos quantidades iguais de microcrustáceos foram colocados em contato direto com as soluções do corante em triplicata por dois dias, após esse período foi feita a contagem das artêmias vivas em meio a solução, a fim de estudar a sua taxa de mortalidade em meio a essas condições. O teste de toxicidade foi realizado nas soluções antes e depois da degradação proveniente dos testes catalíticos, a fim comparar a toxicidade da solução e do produto gerado a partir desses testes.

Resultados e discussão

Ao analisar os dados de DRX da amostra pode-se observar que os picos de difração presentes no difratograma apresentado na Figura 1 indicaram que houve a formação do CeO₂ a partir da síntese via Pechini, segundo dados bases presentes na literatura. Além disso, os difratogramas dos materiais dopados mostraram que não houve formação de fase secundária após as dopagens com 1%, 2,5% e 5% de N, isso mostra que o processo de dopagem foi bem sucedido.

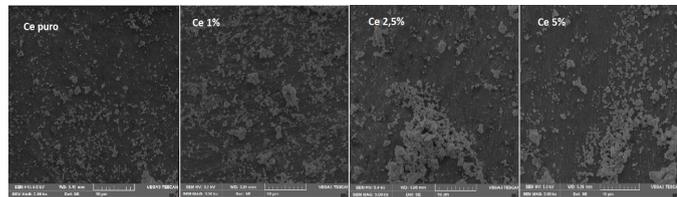
Figura 1- Difratograma CeO₂ sintetizado via Pechini



As imagens de MEV dos materiais sintetizados via Pechini vistas na Figura 2, demonstra que as partículas não possuem morfologia preferencial, apresentando formas variáveis. Outra observação importante, é que os materiais obtidos estão na escala nanométrica, e apesar de não ser possível dizer quais são os tamanhos médios

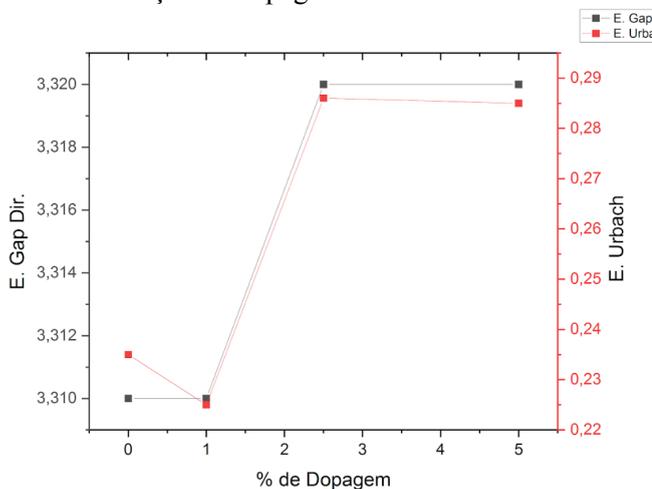
das partículas, as imagens mostram vários aglomerados de partículas menores.

Figura 2- Imagens de MEV do CeO₂ puro e dopado.



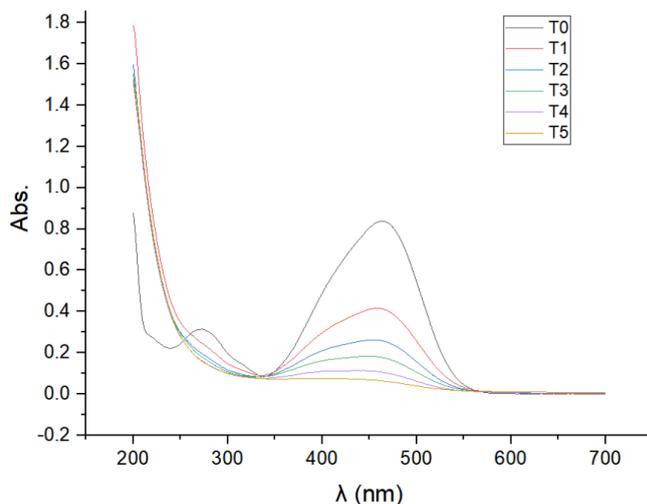
A Figura 3 descreve a relação entre a energia de *band-gap* e o percentual de dopagem do material, bem como a variação da energia de Urbach. A partir desse gráfico pode se observar que quanto maior a porcentagem de dopagem maior é a energia de Urbach, mostrando que a densidade de defeitos inseridos no material também aumentou, apesar do valor da energia de *band-gap* não ter uma variação apreciável. Portanto de uma maneira geral, ao aumentar o percentual de dopagem, embora não se tenha uma diminuição significativa do *gap* do material, a densidade de defeitos varia de forma significativa, o que pode trazer benefícios no processo de catálise heterogênea.

Figura 3- Variação da energia de GAP e energia de Urbach em função da dopagem com N.



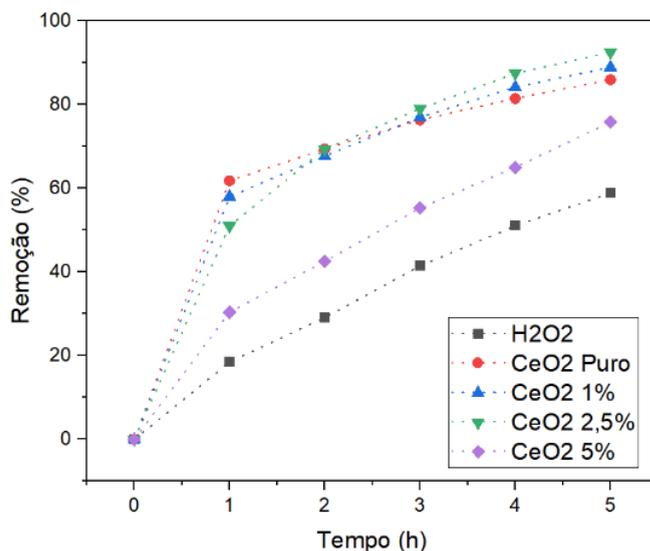
A partir dos espectros de Uv-Vis obtidos após a fotocatalise, foi possível estudar a eficiência do óxido de cério puro e dopado na remoção do alaranjado de metila em meio aquoso, na presença de H₂O₂. Os dados referentes a porcentagem de remoção do material foram obtidos levando em consideração que a absorção máxima do corante ocorre em um comprimento de onda (λ) igual a 464 nm. Na figura 4 é possível observar que há uma queda considerável na absorbância no λ especificado em função do tempo, o que indica degradação do corante.

Figura 4- Variação da absorbância em função do tempo para o CeO₂ 2,5%.



A partir dos valores de absorbância foram calculados os percentuais de remoção do corante em função do uso do óxido de cério puro e dopado em presença do H₂O₂, além de somente o peróxido de hidrogênio. A variação desses percentuais podem ser vistos na Figura 5, a partir das curvas presentes nesses gráficos pode ser feita uma comparação da eficiência de degradação em função do material e do tempo. Ao final dos testes de fotocatalíticos o H₂O₂ degradou cerca de 59% do alaranjado de metila presente em solução, já para H₂O₂ juntamente com semicondutores puro, dopados com 1%, 2,5% e 5% os percentuais de degradação foram respectivamente 86%, 89%, 93% e 75% aproximadamente. Como pode-se observar o material que demonstrou melhores resultados de remoção do corante em meio aquoso foi o CeO₂ 2,5%.

Figura 5- Percentuais de degradação do alaranjado de metila de acordo com os materiais e tempo de análise.



Devido ao seu grande poder de degradação o CeO_2 2,5% foi suportado no CCA propiciando a formação de um fotocatalisador flotante de fácil separação em cursos d'água denominado neste trabalho de Ce-CCA 2,5%. Em seu primeiro uso os testes fotocatalíticos com Ce-CCA 2,5% apresentou degradação média em torno de 65% já para o quarto uso essa média cai para 33% demonstrando a perda de efetividade durante a sua utilização. Se comparado os percentuais de remoção do CeO_2 2,5% e do Ce-CCA 2,5% pode se observar uma diminuição no seu poder de degradação que foi de aproximadamente 93% para 65% o que já era esperado uma vez que o material em pó apresenta maior superfície de contato com o meio em relação ao fotocatalisador flotante, que também não é submetido a agitação, fatores esses que podem influenciar diretamente as suas atividades fotocatalíticas.

O teste de toxicidade demonstrou que houve diminuição significativa na taxa de mortalidade das artêmias salinas, que foi de 73,4% para 10% em solução de alaranjado de metila puro se comparado com a solução catalisada onde se utilizou fotocatalisador flotante, respectivamente. Esses dados são interessantes pois mostram que além de degradar o corante em meio aquoso o fotocatalisador também propiciou a redução da toxicidade da solução com a sua utilização, desta forma o produto das reações são ainda mais benéficos ao meio ambiente ajudando assim na preservação e manutenção dos ecossistemas aquáticos.

Conclusões

Levando em consideração todos os dados apresentados pode-se concluir que a dopagem com N resultou em melhoras nas atividades fotocatalíticas dos semicondutores a base de Óxido de Cério, o que pode ser comprovado a partir das caracterizações. Dentre todos os materiais sintetizados pode-se destacar o material em pó dopado com 2,5% de N (CeO_2 2,5%) uma vez que ele apresentou maior efetividade na degradação do alaranjado de metila chegando a aproximadamente 93% de remoção do corante presente no meio. Porém, o fotocatalisador flotante (Ce-CCA 2,5%) também apresentou resultados de degradação satisfatórios chegando a aproximadamente 65% de remoção, além de possuir vantagens em relação ao material particulado por ser de fácil separação, e também propiciar a sua reutilização nos processos degradativos.

Por fim, os fotocatalisadores flotantes a base de CeO_2 se mostraram tecnologias efetivas com grandes potenciais de degradação do alaranjado de metila presente em efluentes a partir do processo oxidativo

avanzado denominado fotocatalise heterogênea. Além de proporcionarem a degradação efetiva do corante sem a formação de produtos mais nocivos ao meio ambiente, uma vez que se mostraram menos tóxicos que as soluções anteriores aos testes, contribuindo com o meio ambiente a fim de garantir boa qualidade da água ajudando assim na preservação do equilíbrio do ecossistema.

Agradecimento

Universidade Federal de Itajubá-Campus Itabira, pela infraestrutura para o desenvolvimento do projeto, e a Vale S.A. pelo apoio financeiro.

Referências

ANDRADE, Fabrício Vieira de. **Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso**. 2015. 102 p. Tese (Doutorado em Ciências - Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, [S. l.], 2015. Disponível em: <http://hdl.handle.net/1843/BUBD-A2KHAK>. Acesso em: 20 set. 2022.

ANDRADE, F.V.; Lima, G. M.; Augusti, R.; Silva, J. C. C.; Paniago, R.; Coelho, M. G.; Machado, I. R. **A novel TiO_2 /autoclaved cellular concrete composite: From a precast building material to a new floating photocatalyst for degradation of organic water contaminants**. Journal of Water Process Engineering, Vol. 7, p. 27-35, 2015.

ALMEIDA, E.J.R.; Dilarri, G.; Corso, C.R. **A indústria têxtil no Brasil: Uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes**. Departamento de Bioquímica e Microbiologia - Universidade Estadual Paulista (UNESP). Disponível em: <https://conexaoagua.mpf.mp.br/arquivos/artigos-cientificos/2016/01-a-industria-textil-no-brasil-uma-revisao-dos-seus-impactos-ambientais-e-possiveis-tratamentos-para-os-seus-efluentes.pdf>. Acesso em: 21 set. 2022