

DESENVOLVIMENTO DE FOTOCATALISADORES FLOTANTES A BASE DE Nb₂O₅ DOPADOS COM N, UMA POTENCIAL TECNOLOGIA PARA DEGRADAÇÃO DE ALARANJADO DE METILA EM EFLUENTES.

Samantha Nicolay das Mercês Cruz¹ (IC), Marcus Vinícius Santiago (PG)¹, Fabrício Vieira de Andrade (PQ)¹, Guilherme Oliveira Siqueira (PQ)¹

¹Universidade 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 heterogênea. Pentóxido de nióbio. Semicondutor. Alaranjado de metila. Dopagem.

Introdução

A contaminação de ambientes aquáticos em razão do despejo inadequado de efluentes industriais, tem se tornado uma grande preocupação, devido aos prejuízos causados ao equilíbrio desses ecossistemas, o que inclui a bioacumulação de poluentes e mortalidade das espécies em função do decréscimo de oxigênio dissolvido na água, além de afetarem de maneira direta a saúde humana devido a sua toxicidade. Contudo, em razão da grande estabilidade destes compostos orgânicos, os métodos convencionais de tratamento de água são ineficientes na sua eliminação do meio aquático. Dessa maneira, torna-se necessário a investigação de novas tecnologias tais como os processos oxidativos avançados (POA's), que têm ganhado espaço como alternativas promissoras para o tratamento químico de efluentes, baseando-se na geração de radicais hidroxila (OH•), com alto poder oxidativo, capaz de promover a completa mineralização de compostos orgânicos de maneira não seletiva, tais como corantes, fármacos e defensivos agrícolas, comumente presentes neste tipo de efluente. Entre esses processos, destaca-se a fotocatálise heterogênea, onde um semicondutor é ativado em meio aquoso a partir da incidência de uma radiação eletromagnética.

Nessa perspectiva, o presente trabalho propõe a obtenção de fotocatalisadores flutuantes a base de pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) puro e dopado com N, suportados em concreto celular autoclavado (CCA), capazes de atuar de maneira eficiente na degradação do corante alaranjado de metila (AM). Vale ressaltar que o suporte empregado (CCA) possui densidade aparente inferior a da água, o que facilita sua remoção do meio, além de dispensar a necessidade de agitação do sistema,

necessária para materiais na forma de pó.

Para isso, foi utilizada síntese via precursores poliméricos (Pechini) como rota principal para obtenção do Nb₂O₅ puro e dopado com 1% (Nb₂O₅ 1%) 2,5% (Nb₂O₅ 2,5%) e 5% (Nb₂O₅ 5%) de nitrogênio. O estudo e caracterização dos materiais sintetizados, foram feitos por meio das técnicas de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no ultravioleta e visível (UV-Vis), sendo essa última, empregada na avaliação das propriedades ópticas dos materiais, e do grau de degradação da molécula alvo promovido pelos semicondutores após testes fotocatalíticos. Por fim, o grau de toxicidade das soluções geradas foram investigados por meio de ensaios de ecotoxicidade utilizando microcrustáceos de água salgada.

Metodologia

A síntese dos materiais catalisadores pelo método de Pechini foi realizada utilizando-se os reagentes precursores Ácido Cítrico (C₆H₈O₇), empregado como agente quelante, Etileno Glicol (HOCH₂CH₂OH) e Oxalato Amoniacal de Nióbio (NH₄H₂NbO(C₂O₄).3H₂O), cedido pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) e empregado como fonte de Nióbio, em quantidades previamente estabelecidas. Para os materiais dopados com N, usou-se uréia como fonte desse elemento.

Na preparação dos materiais, a solução de Oxalato Amoniacal de Nióbio, preparada na concentração de (0,1 mol/L), foi inicialmente aquecida até que atingisse a estabilidade térmica em torno de 50°C, quando foi adicionado o ácido cítrico. Este sistema permaneceu sob agitação constante durante 30 minutos para sua

completa homogeneização. Após este período, a temperatura foi elevada para 90°C, a fim de permitir a adição de 2,1 ml de Etileno Glicol, que permaneceu nessas condições por mais 30 minutos, para que houvesse o início da formação da cadeia polimérica. Por fim, o aquecimento foi interrompido e o sistema permaneceu sob agitação constante até que atingisse a temperatura de 40°C, para finalização do processo. O procedimento descrito foi repetido para a preparação do Nb₂O₅ dopado com 1%, 2,5% e 5% de nitrogênio, com o diferencial da incorporação de um reagente precursor de nitrogênio (uréia) junto ao Oxalato na fase inicial do processo de síntese, cujo percentual, foi proporcional à concentração de oxigênio no material. Em seguida, as amostras foram encaminhadas para secagem em estufa a 115°C por 24 horas, e submetida posteriormente a tratamento térmico em forno mufla a 600°C por 3 horas sob taxa de aquecimento de 10°C/min, para formação da fase cristalina de interesse, temperatura essa determinada a partir de análises térmicas de TG/DTA do material (resina polimérica).

No tocante à caracterização dos materiais obtidos, a técnica de DRX, foi empregada para identificação das fases cristalinas formadas. A investigação da morfologia e distribuição de partículas foi possível por meio do estudo de micrografias obtidas por MEV. Além disso, medidas de espectroscopia de reflectância difusa foram efetuadas em um espectrofotômetro UV-Vis para obtenção de dados associados à mudanças nas propriedades ópticas dos semicondutores, tais como energia de *band gap* e de Urbach.

Os testes catalíticos foram realizados em um fotoreator sob a influência da luz ultravioleta, utilizando 30 mg de catalisador para 50 ml de solução do corante Alaranjado de Metila, com concentração de 50 mg/L, na presença de 10 µl de peróxido de hidrogênio. O tempo total dos experimentos foi de 5 horas, e os sistemas foram mantidos sob agitação constante. Para quantificar a degradação da solução de alaranjado de metila, alíquotas de 1ml do corante foram retiradas a cada 1 hora. Essas alíquotas foram diluídas em 3 ml de água destilada (procedimento necessário para não estourar o sinal do detector do equipamento) e sua concentração, obtida por meio do espectro fornecido por análises no UV-Vis, considerando que o pico máximo de absorção do material ocorre em 464 nm.

Esse procedimento para os teste fotocatalíticos foram reproduzidos para o corante AM na presença do Nb₂O₅ puro e dopado com 1%, 2,5% e 5% de N na forma de pó, e somente na presença do peróxido de hidrogênio (H₂O₂), sem o catalisador, para fins comparativos.

Subsequentemente, o Nb₂O₅ 1%, foi depositado no

suporte CCA (Nb-CCA) de dimensões (3 x 3 x 1) cm na solução sintetizada via Pechini, pelo método *dip coating* por cerca de 1 minuto e encaminhado em seguida à estufa a 115°C por 15 min para secagem. Este processo foi repetido seis vezes, e logo após, foram deixados na estufa por cerca de 24 horas. O material obtido foi tratado termicamente em forno mufla com parâmetros utilizados na preparação dos catalisadores na forma de pó.

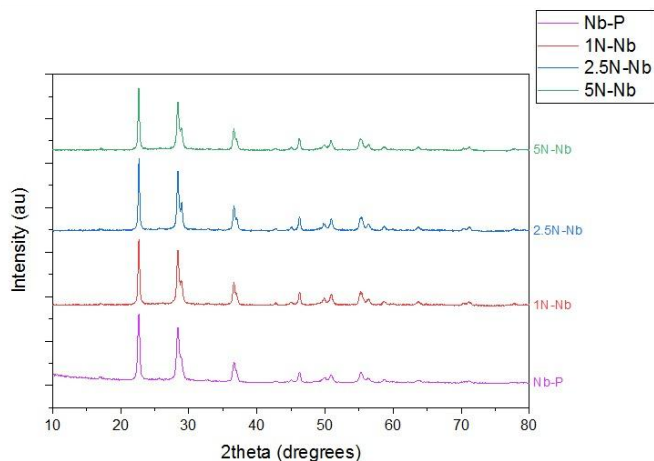
A atividade fotocatalítica do Nb-CCA obtido após imersão, foi testada na presença da molécula alvo AM, segundo procedimento descrito anteriormente, contudo, sem a necessidade de agitação do sistema. Após cada teste, as amostras foram submetidas a lavagem com água destilada, secagem em estufa a 115°C por 24 horas, e reutilizadas posteriormente, em novos testes fotocatalíticos. Foram realizados um total de quatro reusos para cada uma das amostras ensaiadas, a fim de investigar sua influência na eficiência de degradação do corante de interesse.

Por fim, o nível de toxicidade das soluções do corante Alaranjado de Metila, obtidas antes e após processo fotocatalítico, foi determinado por meio de testes de ecotoxicidade frente a *Artêmia Salina*. Para isso, ovos dos microcrustáceos foram colocados sob incubação por 48 horas, em um aquário aerado, dividido em parte clara e escura, contendo uma solução de sal marinho sintético de 35g/L. Após a eclosão dos ovos, quantidades iguais dos náuplios, foram colocados em contato direto com soluções em triplicata do corante por mais 48 horas e após este período, as Artêmias sobrevivente foram contabilizadas.

Resultados e discussão

O difratograma obtido por meio da análise por DRX, evidenciou que de fato houve a formação do Nb₂O₅, conforme esperado, bem como sua fase cristalina de interesse, a partir da síntese via precursores poliméricos, o que evidencia a eficácia da rota de síntese utilizada. De modo semelhante, os picos de difração obtidos para materiais dopados com 1%, 2,5% e 5% de N não apresentaram formação de fases secundárias, conforme apresentado na Figura 1.

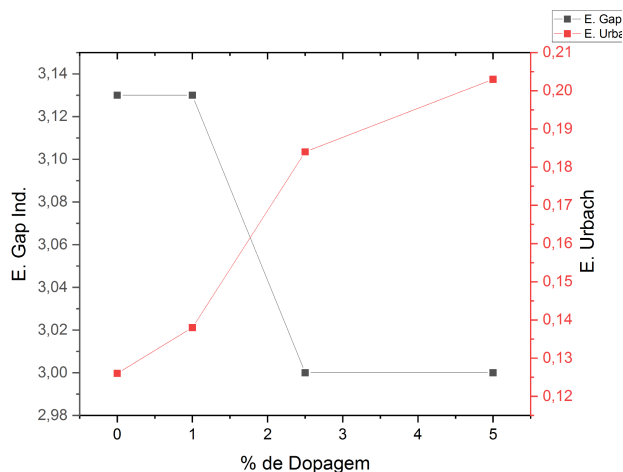
Figura 1 – Imagem dos difratogramas obtidos por DRX para o Nb₂O₅ puro e dopado



As micrografias adquiridas por MEV dos semicondutores, revelaram aglomerados de partículas com tamanhos variados e formato irregular. Contudo as amostras dopadas apresentaram uma gradativa e respectiva redução no tamanho médio desses aglomerados.

Mediante resultados da espectroscopia de reflectância difusa realizadas por meio do UV-Vis, foi possível estimar a energia de *band gap* e de Urbach dos fotocatalisadores sintetizados, como observado na Figura 2. Os valores calculados por intermédio do método de Kubelka-Munk, evidenciaram uma clara redução no valor de *band gap* dos semicondutores dopados com 2,5% e 5% de N, quando comparados com o Nb₂O₅ puro e dopado em 1%. Em contrapartida, o aumento nos valores de energia de Urbach para os materiais dopados sugerem um aumento gradativo na densidade de defeitos em suas estruturas, contribuindo, portanto, como evidência da eficiência do processo de dopagem.

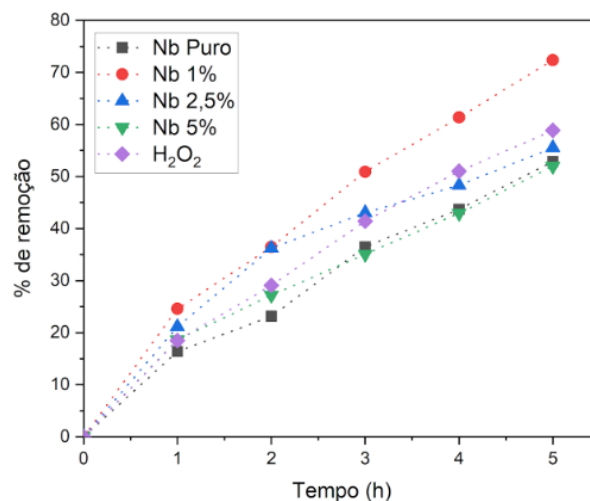
Figura 2 – Gráfico comparativo das energias de *band gap* e Urbach para o Nb₂O₅ puro e dopado.



A eficiência fotocatalítica na degradação do corante alaranjado de metila em meio aquoso, para o pentóxido de nióbio puro e dopado, na forma de pó, foi investigada por meio dos espectros obtidos após análise no UV-Vis. Para essa análise, foi calculada a porcentagem de remoção do corante em razão do tempo de ensaio, a partir dos valores retratados no pico de absorvância do corante, neste caso, em 464 nm.

Os valores calculados para o percentual de degradação do corante em função do tempo, pelo Nb₂O₅ puro e dopado com 1%, 2,5% e 5% de N, e pelo H₂O₂ sem a presença de catalisador, se encontram compilados no gráfico da Figura 3. Após testes fotocatalíticos, o Nb₂O₅ puro apresentou uma eficiência final de degradação em torno de 53%, o H₂O₂ 59% e os catalisadores dopados em 1%, 2,5% e 5%, apresentaram 72%, 56% e 52% de eficiência, respectivamente. A partir desses resultados, concluiu-se que o pentóxido de nióbio dopado com 1% de N, apresentou uma eficiência superior de degradação do corante alaranjado de metila, quando comparado com os demais materiais na forma de pó e ao peróxido de hidrogênio puro.

Figura 3 – Gráfico comparativo dos percentuais de remoção do corante AM para o H₂O₂ e o Nb₂O₅ puro e dopado com 1% 2,5% e 5% de N.



Em função de seu desempenho superior frente aos demais materiais investigados, o Nb₂O₅ 1% foi suportado sob CCA e sua efetividade fotocatalítica investigada durante seus quatro usos. Após deposição, a eficiência média do material no seu primeiro uso foi em torno de 49%, e aproximadamente 30% para o seu quarto uso. Esses resultados indicam, conforme esperado, uma diminuição na eficiência de degradação do Nb₂O₅ 1% depositado no CCA em comparação ao mesmo material na forma de pó. Tais fatores podem estar associados à possível diminuição da área

superficial do material suportado no concreto celular autoclavado, bem como a retirada da agitação do sistema, que podem afetar diretamente a eficácia do processo fotocatalítico.

Por fim, os testes de ecotoxicidade com Artêmias, indicaram que houve uma diminuição significativa no grau de toxicidade das soluções geradas após os experimentos fotocatalíticos, quando relacionadas ao grau de toxicidade inicial do alaranjado de metila, uma vez que essas, resultaram em uma diminuição na taxa de mortalidade dos microcrustáceos, antes de 73,33% para apenas 3,33%. Desse modo, conclui-se que os produtos da reação de degradação da molécula alvo, não apresentaram níveis de toxicidade prejudiciais a organismos vivos, fato que corrobora com a justificativa de utilização desta tecnologia.

Conclusões

Por meio dos resultados obtidos pelas caracterizações, conclui-se que o método via precursores poliméricos permitiu, de maneira satisfatória, a obtenção do Nb₂O₅ puro e dopado com 1%, 2,5% e 5% de N, sem que houvesse a formação de fases secundárias. Além disso, as reduções no valor de energia de band gap e aumento da energia de Urbach para os materiais dopados, comprovaram que houve alterações significativas nas propriedades ópticas do material em função da dopagem. Os testes fotocatalíticos evidenciaram o desempenho superior do Nb₂O₅ 1% na forma de pó, frente aos demais materiais dopados, por apresentar uma taxa de 72% de degradação do corante alaranjado de metila. Quando suportado sob CCA, a eficiência média do Nb₂O₅ 1% foi reduzida para 49% no primeiro uso e 30% após usos consecutivos.

Neste raciocínio, apesar da diminuição esperada no percentual de degradação, o material se mostrou satisfatório como um fotocatalisador flotante para degradação do corante alaranjado de metila que, além de dispensar a necessidade de agitação do sistema, promover maior facilidade em sua retirada do meio e oferecer possibilidade de reutilização, ainda proporcionou valores bastante inferiores de toxicidade da solução gerada, em comparação ao da molécula de partida.

Agradecimento

Agradeço à Universidade Federal de Itajubá - Campus Itabira, pelo apoio e infraestrutura disponibilizada para o desenvolvimento da pesquisa. À Vale S.A. pelo auxílio 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: 19 set. 2022.

Andrade, F.V.; Lima, G. M.; R. Augusti; Silva, J. C. C.; Paniago, R.; Coelho, M. G.; Machado, I. R. **A novel TiO₂/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.

Falk, Gilberto da Silva. **Síntese e processamento de pentóxido de nióbio e óxidos mistos de nióbio e titânio nanoparticulados e estudo de suas propriedades fotocatalíticas**. 2017. 144 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/bitstream/handle/123456789/180557/348699.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 27 set. 2022.

Ferrari-Lima, A. M.; Marques, R. G.; Gimenes, M. L.; Fernandes-Machado, N. R. C. **Synthesis, characterisation and photocatalytic activity of N-dopedTiO₂-Nb₂O₅mixed oxides**. Journal Catalysis Today, Vol. 254, p. 119-128, 2015.