

TÍTULO

DESENVOLVIMENTO DE FOTOCATALISADORES FLOTANTES A BASE DE ZNO DOPADO COM N, UMA POTENCIAL TECNOLOGIA PARA DEGRADAÇÃO DE ÍNDIGO CARMIM EM ÁGUAS RESIDUAIS

Melissa Stinguel Rossoni (IC)¹, Fabricio Vieira de Andrade (PQ)², Marcus Vinícius Santiago (PG)²,
Guilherme Oliveira Siqueira (PQ)²

¹Universidade Federal de Itajubá, Instituto de Ciências Puras e Aplicadas, rua Irmã Ivone Drumond, 200 - Industrial District II, 35903-087 Itabira, MG, Brazil.

²Universidade 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: : Catalisador. Contaminantes. Índigo Carmim. Pechini. ZnO.

Introdução

A cada ano a necessidade de novas tecnologias com abordagens diferentes dos tratamentos convencionais de efluentes vêm sendo cada vez mais requisitadas. Com o desenvolvimento acelerado vem também a responsabilidade de como tratar e destinar corretamente os efluentes gerados durante os processos industriais. Os contaminantes orgânicos (corantes, fármacos, e defensivos agrícolas) representam grande parte dos resíduos que chegam aos corpos hídricos. Esses contaminantes são moléculas com elevada estabilidade química, sendo assim de difícil remoção por tratamentos convencionais, mesmo quando encontrados em baixa concentração podem gerar danos à saúde humana e ecossistema como um todo. O presente trabalho tem como principal objetivo, a preparação de catalisadores flutuantes utilizando óxido de zinco (ZnO) dopado com nitrogênio, a fim de melhorar a já conhecida atividade fotocatalítica desse óxido. Esse material será depositado em concreto celular autoclavado, a fim de promover um material que seja de fácil aplicação e remoção em meio aquoso. Os materiais foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos (Pechini), e caracterizados por: difração de raios-X (DRX) de policristal, microscopia eletrônica de varredura (MEV), e espectroscopia de reflectância difusa. O material gerado

foi investigado em relação a sua eficiência fotocatalítica frente à degradação do corante Índigo Carmim (IC).

Metodologia

Inicialmente dissolveu-se uma porção de $Zn(NO_3)_2$ em 1 L de água destilada para formar uma solução de concentração 0,1 mol/L. Posteriormente 100 ml de solução foi transferida para um béquer, esta solução foi aquecida até chegar aos 50 °C, onde a mesma permaneceu em agitação e temperatura constante por 30 min. Após este período, a temperatura foi elevada até 90 °C, em seguida, sendo adicionado 4,1 ml de etilenoglicol e mantida em agitação por mais 30 min. Quando decorrido o tempo, o aquecimento é desligado e a agitação permanece até que seja atingido 30 °C. Para o material dopado o mesmo procedimento é adotado, porém, para 1% de N são adicionados 30 mg de uréia (fonte de nitrogênio) no início da síntese do material.

Após a síntese do gel, blocos de concreto autoclavado com dimensões de 3x3x1 cm foram submersos na solução por 1 min. Logo depois, os blocos são levados para a estufa a 115° C por cerca de 15 min para que a resina polimérica seja seca. Este processo é repetido por 6 vezes para que haja o completo recobrimento do bloco. Seguidamente ao recobrimento dos blocos, os mesmos são levados para tratamento térmico em forno a 600 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/minuto, onde ocorre decomposição da fase orgânica, e formação da fase inorgânica de interesse.

Seguidamente ao tratamento térmico, os blocos foram testados quanto a sua atividade fotocatalítica frente à soluções aquosas de corante índigo carmim. Para isso, os blocos com o catalisador depositado são colocados em um fotoreator com luz UV por um período de 5 horas, sendo retiradas amostras de 1 ml a cada 1 h e diluídas em 3 ml de água destilada (procedimento necessário para não estourar o sinal do detector do equipamento). Essas alíquotas foram lidas em um equipamento de espectroscopia UV vis. Os resultados provenientes dessas medidas foram usados para investigar a cinética da reação de decomposição utilizando o λ_{max} do corante (610 nm).

Após ter sido observado bons resultados para o catalisador foram iniciados os testes de toxicidade, utilizando como bioindicador o microcrustáceo *Artemia Salina*. Para o teste foi utilizado um aquário retangular contendo uma solução de sal marinho sintético. Um dos lados do aquário foi coberto com eva preto onde foi disposto os cistos de *Artemia salina*, o outro lado foi iluminado por uma lâmpada fluorescente para que após 48h quando as Artêmias eclodirem fossem atraídas pela luz.

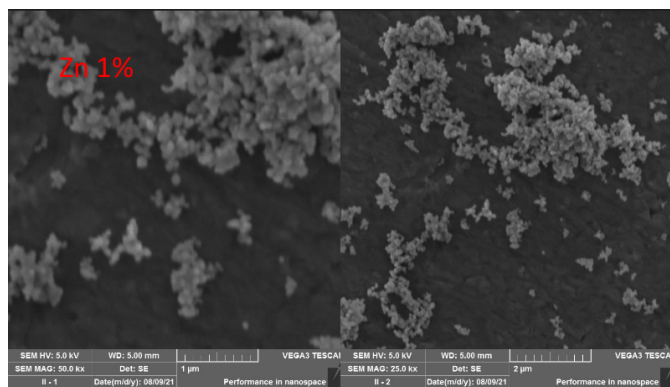
Os testes de toxicidade foram feitos em triplicata utilizando tubos de ensaio graduados, cada um contendo 10 náuplios de *Artemia salina*, dividindo-se em amostras de controle, branco e corante. Para as amostras de controle foi utilizado apenas as Artêmias com solução de sal marinho, as de branco foi adicionado 5ml de solução de sal marinho e 5ml de água destilada, enquanto as de corante foram utilizadas soluções de índigo carmim antes e após o uso do catalisador. As artêmias ficaram expostas ao corante em condições ambiente durante 48 h, após esse período foi contabilizada a quantidade de larvas vivas segundo seu movimento quando expostas a uma fonte luminosa.

Resultados e discussão

Por meio das imagens de MEV foi possível observar que o material possui morfologia preferencialmente esférica.

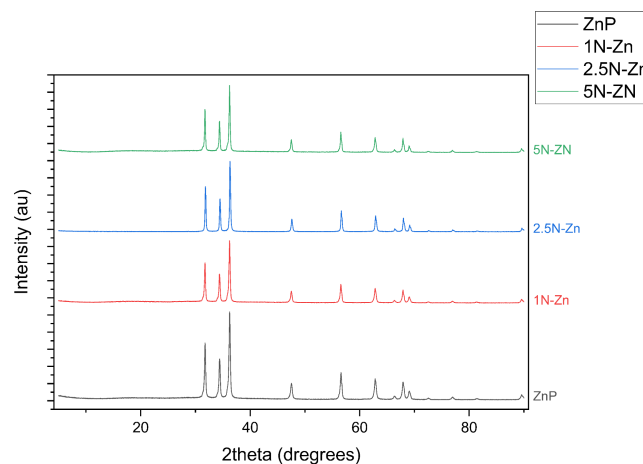
Além disso a partir das medidas de difração de raios-X, foi possível concluir que o método de síntese foi eficiente para obter o material em uma temperatura relativamente baixa (600°C), pois, a comparação do difratograma da amostra obtida com o padrão, revelou que na síntese foi formado ZnO puro. Ademais, as partículas menores formam aglomerados, uma característica de materiais nanoparticulados em função da alta energia superficial que eles possuem.

Figura 1 – Imagens de MEV da amostra de ZnO dopado na concentração 1%.



Fonte: Autor.

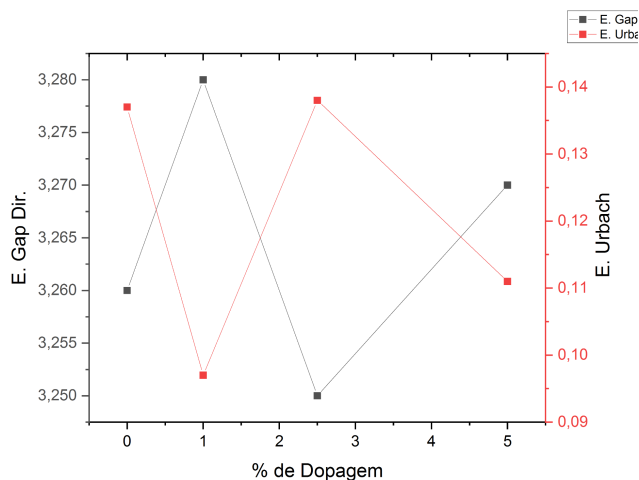
Figura 2 – Difratogramas.



Fonte: Autor.

As propriedades ópticas do material foram investigadas por espectroscopia de reflectância difusa. Com esses resultados, foi possível notar que as propriedades ópticas do material sofreram mudanças passando a absorver radiação eletromagnética na porção visível do espectro (entre 400 e 700 nm). Resultado este comprovado em testes de fotocatalise utilizando o ZnO dopado com 1% de N, o mesmo resultado havia sido cobijado por possibilitar a ativação do fotocatalisador através da radiação solar, o que diminuiria o custo do processo. Além disso, com os resultados da espectroscopia de reflectância difusa foi possível calcular a variação da energia de *band gap* do material, e a energia de Urbach.

Figura 3 – Gráfico de Urbach para diferentes % de ZnO.

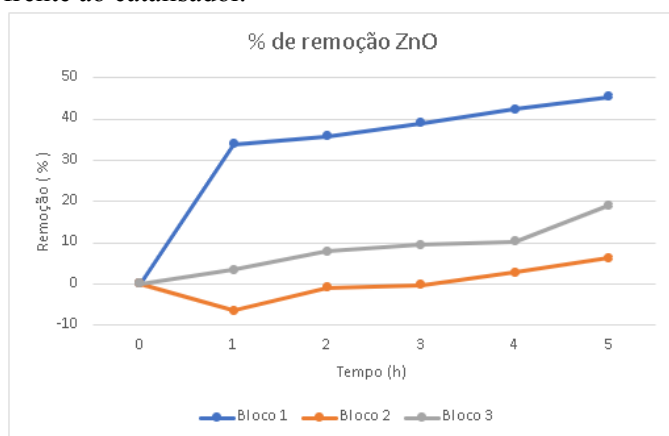


Fonte: Autor.

Após os testes terem se mostrado positivos, iniciou-se o experimento utilizando o corante índigo carmim, observando a cinética da reação de decomposição utilizando o λ_{max} do corante IC (610 nm). Por meio deste foi possível estimar a porcentagem de degradação do corante frente ao catalisador, obtendo uma média de remoção de 23% com uma taxa de adsorção de 2,97%.

Posteriormente aos testes de fotocatalise, passou-se a realizar testes toxicológicos utilizando *Artemia salina*, para determinar se a nova solução de corante após tratamento com o fotocatalisador apresentaria resultados negativos do ponto de vista ecológico, por meio deste foi constatado que a taxa de mortalidade passou de 72% antes do tratamento para 4% após a catálise, concluindo que o material é menos tóxico ao ecossistema.

Figura 4 – Porcentagem de remoção do Índigo Carmim frente ao catalisador.



Fonte: Autor.

Podemos concluir que a síntese do ZnO por Pechini foi eficiente para produzir um material puro, e em temperatura relativamente baixa, o que possibilitou a obtenção de nanopartículas do material. Com a investigação das propriedades ópticas do material, foi possível calcular as energias de *band gap* e de Urbach para o mesmo, em função do percentual de dopagem. Esses cálculos mostram que a depender do percentual de dopagem, a densidade de defeitos do material é alterada.

Além disso, o recobrimento do concreto celular autoclavado se mostrou eficiente, já que foi possível dispensar a agitação durante o processo de catálise e a atividade fotocatalítica apresentou-se de forma eficiente removendo em média 23% do corante. O material também exibiu um bom resultado em testes ecotoxicológicos com valores próximos de 4% em relação a mortalidade dos bioindicadores.

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: 23 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.

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.

Conclusões