SÍNTESE DE SEMICONDUTORES CERÂMICOS PARA APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DE AZOCORANTES VIA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Anaclaudia Witomski Semkiw (PROVIC/UEPG), Paloma de Jesus Cubas (PG), Sérgio Toshio Fujiwara (Orientador), e-mail: sergiofujiwara@yahoo.com.br.

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química/Setor de Ciências Exatas e Naturais

Área do conhecimento: Química; Sub-área: Química Inorgânica.

Palavras-chave: $CuCr_2O_4$, Processos Oxidativos Avançados, Fotocatálise Heterogênea, Azocorantes, Remediação Ambiental.

Resumo

Os azocorantes estão entre os poluentes ambientais mais notórios e perigosos devido às suas propriedades recalcitrantes e potencialidades para formação de produtos tóxicos. A degradação destes compostos é de extremo interesse e vem sendo amplamente estudada. A Fotocatálise Heterogênea, um Processo de Oxidação Avançada (POA), recebe destaque podendo degradar e mineralizar compostos persistentes. Este trabalho apresenta a síntese do semicondutor $CuCr_2O_4$ e o estudo de capacidade fotocatalítica por meio da degradação do azocorante Tartrazina. O material foi sintetizado pela reação de autocombustão, uma rota simples, rápida e eficiente. A caracterização do material indicou uma alta pureza, homogeneidade e ótima capacidade de degradação sob luz visível, apresentando um bandgap calculado igual a 1,25 eV. Realizou-se um planejamento Doehlert a fim de estudar a influência do pH e da quantidade de fotocatalisador no processo fotocatalítico, sendo a melhor condição encontrada o pH 3,0 e 0,3g de $CuCr_2O_4$. O fotocatalisador se mostrou eficiente e promissor nas condições otimizadas, obtendo-se 97,17% de degradação do corante Tartrazina.

Introdução

Sem dúvida, a contaminação de águas naturais tem sido um dos grandes problemas da sociedade moderna. Dentro deste contexto, a atividade industrial é responsável por gerar grandes volumes de efluentes, os quais, quando não corretamente tratados podem causar sérios problemas ambientais (KUNZ et al., 2002).

Os corantes são amplamente utilizados em vários setores industriais, estando presente em grande quantidade nos seus efluentes, gerando preocupação quanto a cor do efluente, que além do aspecto estético, prejudica processos biológicos importantes. Este problema tem sido especialmente encontrado em corantes contendo grupos do tipo azo, caracterizados pela ligação –N=N– ligadas a anéis aromáticos, cuja classe pertence a maior parte dos corantes utilizados (KUNZ et al., 2002).

O Tartrazina é classificado como um azocorante aniônico com grupo sulfônico em sua estrutura. É amplamente utilizado na indústria alimentícia em doces, balas, gomas, sucos, refrigerantes, sorvetes, mostardas, entre outros; bem como na indústria farmacêutica e cosmética em sabonetes, colônias, xampu e cremes

dentais. Entretanto, o Tartrazina é considerado tóxico, podendo atuar como catalisador da hiperatividade e outros problemas atribuídos à ingestão do Tartrazina, incluindo ansiedade, depressão, insônia, enxaquecas, eczema, câncer de tiroide e lúpus (GUPTA et al., 2011).

Devido a estas implicações ambientais e riscos à saúde humana novas tecnologias têm sido buscadas para a degradação destes compostos. Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vêm sendo amplamente estudados como alternativa aos tratamentos convencionais que são ineficientes na degradação de compostos persistentes como os azocorantes. Os POAs se fundamentam em reações de degradação envolvendo espécies oxidantes transitórias, principalmente os radicais hidroxila (•OH) que possuem alto poder oxidante. Dos POAs tem destaque a fotocatálise heterogênea que utiliza materiais semicondutores que ativados por radiação eletromagnéticas absorvem fótons de energia que proporcionam reações de oxirredução possibilitam a geração dos radicais •OH. (HASSAAN; EL NEMR; MADKOUR, 2017)

O dióxido de titânio, TiO_2, é o fotocatalisador que mais tem sido utilizado na degradação de corantes, a energia necessária para a sua ativação de 3,0 a 3,2 eV, correspondendo a região do UV. Isso representa uma desvantagem do TiO_2 limitando a utilização da radiação visível (AJMAL et al., 2014).

Atualmente, a síntese e aplicações de semicondutores que permitem a utilização de radiação visível e solar tem despertado muito interesse. O $CuCr_2O_4$ tem destaque por sua baixa energia de bandgap 1,2 a 1,5 eV, possibilitando a utilização de radiação visível e solar na degradação dos contaminantes. Os compósitos Cu-Cr-O são reconhecidos há muito tempo como materiais funcionais ampla aplicação como catalisadores heterogêneos (RANGEL et al., 2018).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho é sintetizar o $CuCr_2O_4$ pela rota de autocombustão, caracterizá-lo por diversas técnicas disponíveis e estudar seu desempenho fotocatalítico em ensaios de degradação do azocorante Tartrazina sob luz visível.

Material e Métodos

A síntese do $CuCr_2O_4$ se deu pela rota de autocombustão, por meio da mistura dos nitratos metálicos na proporção de 10 mmol de $Cu(NO_3)_2;3H_2O$, 20mmol de $Cr(NO_3)_3;9H_2O$ e 30mmol de $CO(NH_2)_2$. Após a pesagem dos nitratos, foram diluídos com 50 mL de água ultrapura e mantidos em agitação magnética por aproximadamente 60 minutos, a temperatura constante de 90°C, para homogeneização. Em seguida, a temperatura foi elevada a 100°C para a evaporação da água até a formação de um gel. Levou-se a amostra para a mufla pré-aquecida a 300°C a fim de iniciar o processo de autoignição para a obtenção do pó cerâmico. Depois de obtido, o pó foi macerado por alguns minutos e levado para a calcinação a 600°C por 3 horas. O material obtido foi caracterizado por meio das técnicas de Difração de Raios-x (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura por Efeito de Campo (MEV-FEG), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) pela qual obteve-se o Mapeamento Químico do material, Espectroscopia de Absorção Molecular na região do infravermelho com transformada de Fourrier (FTIR), Espectroscopia de UV-vis e refletância difusa a partir da qual foi calculado o bandgap do semicondutor. Os ensaios de degradação do corante Tartrazina foram realizados em um reator fotoquímico de bancada, equipados com agitação magnética e refrigeração por água. A radiação foi proporcionada por uma lâmpada

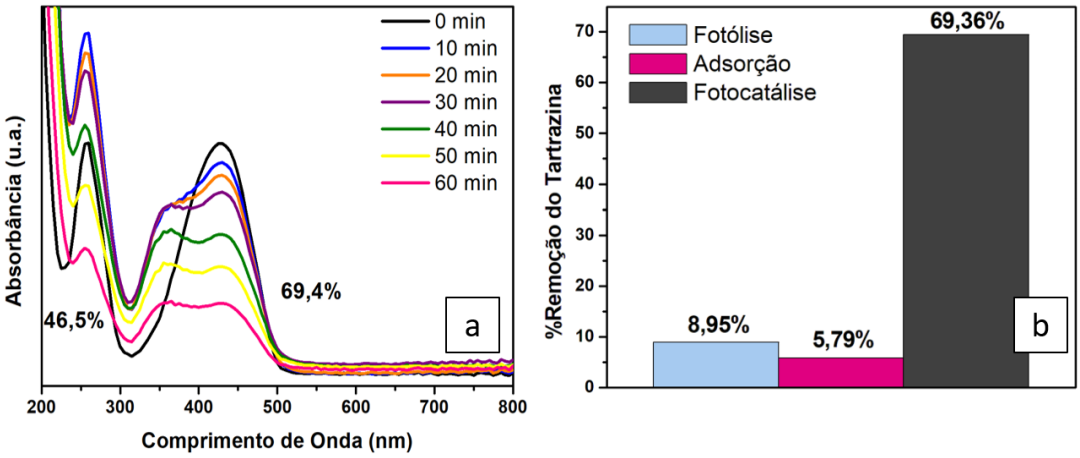
de vapor de mercúrio (125W), inserida na solução por meio de um bulbo de vidro para proporcionar ensaios com radiação visível. A fim de avaliar a influência do pH da solução e da quantidade de $CuCr_2O_4$ utilizada, foi feito um planejamento Doehlert para duas variáveis. Os ensaios foram realizados em 60 minutos, utilizando 250 mL de uma solução de tartrazina a 50 $mg.L^{-1}$. Foram retiradas alíquotas a cada 10 minutos para monitoramento espectroscópico. Foram feitos ensaios de fotólise (apenas luz) e adsorção (no escuro) nas mesmas condições otimizadas.

Resultados e Discussão

O DRX obtido mostra os principais picos de difração para o $CuCr_2O_4$, os quais estão de acordo com os padrões de difração estabelecidos no PDF 34–424 da base de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). O pico localizado em 2θ=35,10° confirmou que o Cu e Cr ocupam, respectivamente, os espaços tetraédricos e octaédricos, e formam uma estrutura do tipo espinélio, e mostram concordância com o padrão de referência (RANGEL et al., 2018). O espectro de FTIR do $CuCr_2O_4$ apresenta duas bandas principais de absorção observadas em 612 e 510 cm^{-1}, que representam as ligações Cr-O. Conforme a literatura a banda em 510 cm^{-1} também pode estar relacionada as vibrações das ligações Cr-O-Cu (PEYMANFAR e RAMEZANALIZADEH, 2018). As imagens de MEV-FEG mostram a formação de partículas uniformes de morfologia esférica, que estão distribuídas de maneira homogênea no material, havendo apenas alguns aglomerados, conforme mostrado também pelo EDS. A Espectroscopia de UV-vis foi utilizada para entender as propriedades de absorção da luz e o bandgap do material. O material absorve bem a luz visível e tem um bandgap de 1,25 eV, um valor menor quando comparado a outros fotocatalisadores como o TiO_2, mostrando seu potencial em fotocatálise com luz visível e até mesmo solar.

Foram estudados dois fatores que contribuem para o processo fotocatalítico, pH da solução e concentração do fotocatalisador através de um Planejamento Doehlert. Através da análise estatística ficou evidente que o fator pH é o mais significativo, entre a massa de fotocatalisador e a interação entre ambos. Experimentalmente, a melhor condição para a degradação da Tartrazina sob luz visível em 60 minutos de reação é pH igual a 3,0 e massa de $CuCr_2O_4$ igual a 0,3 g, obtendo-se 69,4% de degradação (figura 1 a). A maior influência do pH também foi confirmada pela análise de Potencial Zeta.

Figura 1 – (a) Monitoramento da degradação do Tartrazina em 60 minutos e (b) comparação entre o processo de fotólise, adsorção e fotocatálise.



No ensaio da fotólise obteve-se uma diminuição de 8,95% da banda do cromóforo (~430 nm), confirmando que o corante é resistente a luz e calor, como já conhecido. No teste de adsorção obteve-se um valor de 5,79%, um valor positivo tendo em vista que processo de adsorção é importante no processo de fotocatálise pois propicia uma interação entre o contaminante e os sítios de oxidação e redução presentes na superfície do semicondutor, porém, é importante que não haja apenas a impregnação do corante no material (figura 1 b).

Em ensaio realizado em 120 minutos nas mesmas condições obteve-se 97,2% da banda referente ao grupo cromóforo (~430 nm) e 80,41% da banda referente aos grupos aromáticos, confirmando outra vez a eficiência do fotocatalisador CuCr2O4 na degradação do azocorante Tartrazina.

Conclusões

Foi possível obter o $CuCr_2O_4$ por meio do processo de autocombustão, processo simples e rápido. As caracterizações indicaram a estrutura cristalina, pureza, homogeneidade, morfologia e elucidaram propriedades como absorção de luz e energia de bandgap. Os resultados mostram que o $CuCr_2O_4$ é um fotocatalisador promissor sob luz visível.

Agradecimentos

Ao CNPq, CAPES e Fundação Araucária pelo apoio financeiro. Ao GDEM pela disponibilidade do espectrofotômetro de UV-vis e ultracentrífuga. Ao C-LABMU/UEPG pelas análises realizadas.

Referências

AJMAL, A.; MAJEED, I.; MALIK, R. N.; IDRISS, H.; NADEEM, M. A. Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO_2 based photocatalysts: A comparative overview. **RSC Advances**, v. 4, n. 70, p. 37003–37026, 2014.

GUPTA, V. K.; JAIN, R.; NAYAK, A.; AGARWAL, S.; SHRIVASTAVA, M. Removal of the hazardous dye-Tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface. Materials Science and Engineering C, v. 31, n. 5, p. 1062–1067, 2011.

HASSAAN, M. A.; EL NEMR, A.; MADKOUR, F. F. Advanced oxidation processes of Mordant Violet 40 dye in freshwater and seawater. The Egyptian Journal of Aquatic Research, v. 43, n. 1, p. 1–9, 2017.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; DE MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. Química Nova, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002.

PEYMANFAR, R.; RAMEZANALIZADEH, H. Sol-gel assisted synthesis of $CuCr_2O_4$ nanoparticles: An efficient visible-light driven photocatalyst for the degradation of water pollutions. **Optik**, v. 169, p. 424–431, 2018.

RANGEL, J. H. G.; MACIEL, A. P.; AZEVEDO, E.; OLIVEIRA, M. M.; VASCONCELOS, J. S.; NOGUEIRA, I. C.; COELHO, M. B. M.; LONGO, E. Caracterização de materiais cerâmicos à base de $CuCr_2O_4$ preparados pelo método da reação de combustão em solução para uso como pigmentos. **Cerâmica**, v. 64, n. 369, p. 49–56, 2018.