DESENVOLVIMENTO DE FOTOCATALISADORES CERÂMICOS PARA DEGRADAÇÃO DE CORANTES REATIVOS

Paloma de Jesus Cubas (PIBIC/Fundação Araucária/UEPG)[1]; Francielli Casanova Monteiro (Co-orientadora)[1]; Sérgio Toshio Fujiwara (Orientador)[1], e-mail: sergiofujiwara@yahoo.com.

[1]Universidade Estadual de Ponta Grossa / Departamento de Química.

Área: Química / 1.06.00.00-0 e Sub-Área: Química Inorgânica / 1.06.02.00-3.

Palavras-chave: Fotocatálise Heterogênea, Processos Oxidativos Avançados, Fotocatalisador Cerâmico, Remediação de Contaminantes Ambientais.

Resumo

O uso demasiado de corantes reativos vem se mostrado um dos principais poluentes de vários seguimentos industriais. Uma alternativa para sanar este problema é a aplicação de Processos de Oxidação avançada como a Fotocatálise Heterogênea onde, o mecanismo de fotocatálise promove a formação do radical OH• de alto pode oxidativo. No presente trabalho foram desenvolvidos fotocatalisadores cerâmicos para a degradação de corantes reativos. O material semicondutor sintetizado foi o $BiFeO_3$, preparado pela reação de estado sólido (1) e pelo método de Pechini (2). Ambos os materiais foram caracterizados e utilizados na degradação do corante alimentício amarelo de tartrazina. As condições para a degradação foram otimizadas através de planejamento fatorial (2^2) com triplicata do ponto central. Utilizou-se uma solução de amarelo de tartrazina com 50 $mg.L^{-1}$, pH entre 2 e 3, 2 gramas do $BiFeO_3$ e 180 minutos de reação com irradiação UV-vis. Os fotocatalisadores se mostraram eficientes e promissores na degradação do corante nas condições otimizadas, obtendo-se 99,64% de degradação do corante com o material (1) e 96,73% com o material (2).

Introdução

Os corantes reativos, principalmente os do tipo “azo”, têm se mostrado um dos principais contaminantes ambientais utilizados por vários segmentos industriais. Esses efluentes, podem alterar os ciclos biológicos devido a sua toxicidade e potencialidades carcinogênicas e mutagênicas, atacando principalmente a qualidade das águas naturais. (KUNZ et al, 2002)

Os processos convencionais para o tratamento de efluentes industriais não são eficientes para a destruição das moléculas de corantes reativos, que são muito persistentes. Por esta razão, há necessidade de desenvolvimento de técnicas avançadas de degradação e preferencialmente mineralização das espécies poluentes presentes nos efluentes. Dentre esses processos avançados destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs) que fundamentam na transformação de contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação que envolvem os radicais hidroxila (•OH) altamente oxidante (E^o = 2,8 vs EPH) podendo degradar vários compostos poluentes em poucos minutos. (KUNZ et al, 2002)

Atualmente a Fotocatálise heterogênea é uns dos POAs, devido a sua alta eficiência, baixo custo e fácil operacionalidade. É um processo fotoquímico em que uma espécie semicondutora é irradiada para a promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução. A região entre as duas bandas é denominada "bandgap". Com o elétron promovido para a BC e com a lacuna (h+) gerada na BV, criam-se sítios redutores e oxidantes capazes de catalisar reações químicas, que podem ser utilizadas no tratamento de efluentes industriais. A degradação dá-se por meio da oxidação da matéria orgânica. (BEHNAJADY et al, 2007; SHIGWEDHA et al, 2006). Os fotocatalisadores geralmente são utilizados na forma de suspensão finas, o que dificulta a penetração da radiação no meio reacional e a implementação de sistemas contínuos de tratamento (BEHNAJADY et al, 2007). Uma alternativa para solucionar esse problema é o uso de fotocatalisadores na forma de materiais cerâmicos.

Materiais e Métodos

Para o preparo do material pela reação do estado sólido convencional, foram misturados cerca de 0,5104 gramas de Fe_2O_3 e 1,4894 gramas de Bi_2O_3, gerando duas pastilhas cerâmicas de 1 grama cada. Os óxidos foram macerados por 1 hora e calcinados durante 10 horas a 700ºC. Após a calcinação o pó foi macerado novamente e prensado em uma prensa hidráulica por 1 tonelada, formando uma pastilha cerâmica com 10 mm de espessura que foi, em seguida, sinterizada a 750ºC durante 10 horas.

Na síntese do fotocatalisador cerâmico por Pechini, utilizaram-se 4,85 gramas de $Bi(NO_3)_3$; 4,04 gramas de $Fe(NO_3)_3$; 2,50 gramas de ácido cítrico. Primeiramente, os reagentes foram dissolvidos em aproximadamente 50 mL de água destilada. Após isso, os mesmos foram mantidos em agitação por 30 minutos e aquecimento à 90ºC. Depois das soluções estarem devidamente homogeneizadas, adicionou-se 3,46 mL de etileno glicol, mantendo a mesma temperatura por mais 1 hora. Em seguida, corrigiu-se o pH da solução com EDTA, adicionando cuidadosamente até atingir pH 7. Manteve-se em agitação constante até evaporar completamente toda a água e obter-se um pó de coloração marrom característica. O material obtido foi calcinado a uma temperatura de 700ºC durante 10 horas. Em seguida foi prensado por 1 tonelada em prensa hidráulica, formando duas pastilhas de BiFeO3 com 10 mm, pesando aproximadamente 1 grama cada. Por fim, as pastilhas foram sinterizadas durante 10 horas a uma temperatura entre 700º-750ºC.

Os materiais obtidos através da síntese pela reação do estado sólido convencional e por Pechini, foram caracterizados utilizando as técnicas de Difração de Raios X, Espectroscopia de Uv-Vis, Microscopia Eletrônica de Varredura por Efeito de Campo (FEG) e pelo método de BET (Braunauer, Emmet e Teller). Realizou-se, também, o cálculo da bandgap dos fotocatalisadores cerâmicos.

O material cerâmico pastilhado foi submerso em um béquer que continha 100 mL de uma solução do corante alimentício amarelo de tartrazina com concentração de 50 $\mu g.L^{-1}$, que seguiram para os testes de degradação em reator fotoquímico onde a irradiação era fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio (125 W) com bulbo de quartzo. As condições para a degradação foram otimizadas por um planejamento fatorial (2^2) com triplicata do ponto central, onde variavam o pH e a massa do material cerâmico $BiFeO_3$ e permaneciam constantes a concentração da solução e o tempo de reação (180 minutos). As condições otimizadas para a

degradação com o material obtido pela síntese do estado sólido convencional foram: solução em pH 3 e 2 gramas do material cerâmico (2 pastilhas). E, as condições para o material obtido por Pechini foram: solução em pH 2 e 2 gramas do material cerâmico (2 pastilhas). Foram retiradas alíquotas de 60 minutos em 60 minutos para monitoramento com Espectroscopia na Região do UV-Vis.

Resultados e Discussão

Os espectros de Difração de Raios –X dos materiais cerâmicos mostraram que em ambos, obtidos por sínteses diferentes, não aparecem fases secundárias indesejadas e também que ambos os materiais sintetizados apresentam pureza significativa. Visto que não existem fases evidentes de impurezas, como $Bi_2Fe_4O_9$ e Bi_2O_3. Obtém-se simplesmente o $BiFeO_3$ e, de acordo com o espectro padrão, com estrutura de cristal.

Os fotocatalisadores cerâmicos foram caracterizados através de Espectroscopia na região do UV-vis, onde foi possível verificar que os materiais cerâmicos absorvem radiação na região do ultravioleta e do visível, fazendo com que os materiais sejam promissores na degradação do corante na presença dos dois tipos de radiação.

Imagens feitas por microscopia eletrônica de varredura do material cerâmico, $BiFeO_3$, mostraram que o material é homogêneo e poroso, quesitos necessários para ser utilizado como fotocatalisador. Realizou-se o mapeamento químico do material, através da técnica de EDS, onde observou-se que o material possui apenas os elementos Bi, Fe e O, e entre eles o bismuto se encontra em maior quantidade, com porcentagem de cerca de 57%.

Realizou-se o estudo da área superficial do fotocatalisador cerâmico pelo método de Braunauer, Emmet e Teller – BET, que mostrou que a área superficial do material sintetizado pela reação do estado sólido é igual a 12,312 $m^2.g^{-1}$, o valor obtido e compatível com o encontrado na literatura para o $BiFeO_3$. (FU et al, 2014).

O resultado da análise de BET para o material sintetizado pelo método de Pechini não foi disponibilizado até o momento. Mas, espera-se que a área superficial seja maior que o obtido para o material sintetizado pela reação do estado sólido seguindo a literatura.

A partir do resultado da análise de refletância difusa foi possível realizar cálculos teóricos e obteve-se o valor da bandgap dos fotocatalisadores cerâmicos que, para ambos, variou entre 1,8 a 2,0 elétron – volts. Esse resultado é o esperado pela literatura e significa um ponto positivo pois a energia necessária para a excitação do elétron da banda de valência para a banda de condução, possibilitando que o mecanismo de fotocatálise aconteça e assim a degradação do corante, é pequena. (JOSHI et al, 2008)

Com a otimização das condições para a mais eficiente degradação do corante amarelo de tartrazina, obteve-se as seguintes porcentagens de degradação para o material (1): 96,73% de degradação da banda em aproximadamente 410 nm, característica do corante amarelo de tartrazina, e 81,67% de degradação da banda característica de grupos aromáticos (aproximadamente 260 nm). Para o material (2) obteve-se: 99,64% de degradação da banda em 410 nm e 87,86% da banda em 260 nm. Os espectros a seguir mostram o monitoramento das degradações em 180 minutos de reação:

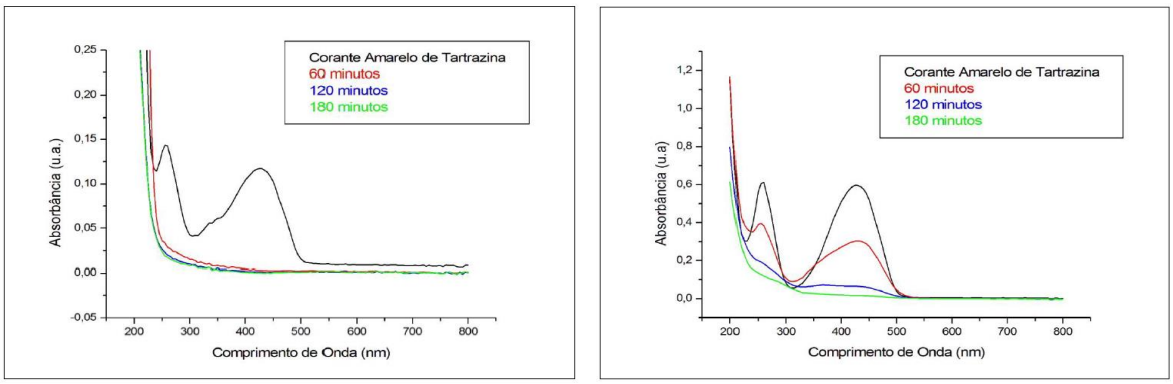


Figura 1 – Monitoramento da degradação do corante amarelo de tartrazina com os materiais cerâmicos sintetizados (a) pela reação do estado sólido e (b) pelo método de Pechini.

Conclusões

Conforme os resultados apresentados, conclui-se que o fotocatalisador $BiFeO_3$ sintetizado como um material cerâmico em forma de pastilha, obtido tanto pela reação do estado sólido convencional quanto pelo método de Pechini, apresenta um grande potencial como semicondutor sendo muito eficiente na degradação de corantes reativos do tipo “azo”, que apresentam características persistentes de contaminação ambiental.

Agradecimentos

Ao grupo de pesquisa GDMIT e GDEM, Ao CLAB-MU pelas análises realizadas, Ao Professor Dr. Andrelson Rinaldi do Departamento de Química-UEM pela análise de BET, Ao Professor Dr. João Frederico Monteiro do Departamento de Física-UTFPR pelos cálculos teóricos.

Referências

ARCHELA, E.; CARRARO, A.; FERNANDES, F. *Considerações sobre a geração de efluentes líquidos em centros urbanos*. Geografia, Londrina, vol. 12, n. 1, páginas 517-525, jan. 2003.

BEHNAJADY, M.A.; MODIRSHAHLA, N.; DANESHVAR, N.; RABBANI, M.; *Photocatalytic degradation of an azo dye in a tubular continuous-flow photoreactor with immobilized TiO_2 on glass plates*. Chem. Eng. J., V. 127, P. 167 – 176, 2007.

FU, C.; LONG, X.; CAI, W; CHEN, G.; DENG, X. *Structural and Magnetic Properties of Bismuth Ferrite Nanopowders Prepared via Sol-Gel Method.* China.Taylor & Francis Group, LLC. Páginas 157–161, 2014.

JOSHI, U. A.; JANG, J. S.; BORSE, P. H.; LEE, J. S. *Microwave synthesis of single-crystalline perovskite $BiFeO_3$ nanocubes for photoelectrode and photocatalytic applications.* Appl. Phys. Lett. 92, 2008.

KUNZ, A.; ZAMORA, P.P.; MORAES, S.G.M.; DURAN, N.; *Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis.* Química Nova, vol. 25, páginas 78 – 82, 2002.

SHIGWEDHA, N.; HUA, Z.; CHEN, J.; *Immobilizing TiO_2 allows H_2O_2 to be present at the start and enhances the photodegradation of Acid Yellow 36 (AY – 36).* J. Chem. Eng. Jpn., Vol. 39, páginas 475 – 480, 2006.