



SEI-SICITE 2021

Pesquisa e Extensão para um mundo em transformação

Síntese de fotocatalisadores de óxido de Zinco dopado com Bismuto e Cério.

Synthesis of Zinc oxide photocatalysts doped with Bismuth and Cerium.

Giovana Genari Carmona*, Rubiane Ganascim Marques†

RESUMO

A fotocatalise heterogênea vem sendo estudada a três décadas. É uma tecnologia promissora na qual se busca novos fotocatalisadores com maior atividade e que sejam de fácil separação do efluente a ser tratado. O presente trabalho buscou sintetizar dois fotocatalisadores a base de óxido de zinco. Um dopado com bismuto e outro com cério, e foram realizados testes fotocatalíticos por meio de um espectrofotômetro. A adição dos metais ao óxido semicondutor melhora sua atividade fotocatalítica comparada com o mesmo quando utilizado puro. Isto se deve ao fato da diminuição da recombinação eletrônica no processo fotocatalítico. Os catalisadores sintetizados se apresentaram na forma cristalina hexagonal e apresentaram atividade fotocatalítica na degradação do corante turquesa quimacryl.

Palavras-chave: Fotocatalise, Corante, Catalisador, Degradação.

ABSTRACT

Heterogeneous photocatalysis has been studied for three decades. It is a promising technology in which new photocatalysts with greater activity and easy separation from the effluent to be treated are sought. The present work aimed to synthesize two zinc oxide-based photocatalysts. One doped with bismuth and the other with cerium, and photocatalytic tests were performed using a spectrophotometer. The addition of metals to the semiconductor oxide improves its photocatalytic activity compared to the same when used pure. This is due to the decrease in electronic recombination in the photocatalytic process. The synthesized catalysts were presented in hexagonal crystalline form and showed photocatalytic activity in the degradation of the turquoise quimacryl dye.

Keywords: Photocatalysis, Dye, Catalyst, Degradation.

* Engenharia química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil;
giovanacarmona@alunos.utfpr.edu.br

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Apucarana; rubianemarques@utfpr.edu.br



1 INTRODUÇÃO

Os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais agravantes e mencionados em países desenvolvidos e em desenvolvimento por esse motivo novas normas e legislações cada vez mais restritivas têm sido adotadas a fim de minimizar o impacto ambiental. Dentre os problemas ambientais, a poluição do solo e da água destacam-se entre os principais. Águas contaminadas por tóxicos orgânicos podem causar efeitos adversos na saúde dos seres vivos, por isso a importância de um tratamento prévio.

Em indústrias têxteis as diversas etapas de processamento do tecido geram grande volume de efluente com elevada carga orgânica e com presença de poluentes, como os corantes, podendo ocasionar diversos danos ao meio ambiente e problemas para a saúde humana com reflexo direto na qualidade de vida da população se descartados de maneira imprópria (CPRH, 2011).

Os corantes contribuem extremamente para a elevada turbidez dos efluentes, reduzindo a insidência da radiação de luz solar em colunas d'água, interferindo diretamente em ciclos biogeoquímicos locais, afetando organismos aquáticos (NIEBISCH et al., 2014).

Nas indústrias existem alguns processos de tratamento de efluentes em respeito à degradação de compostos tóxicos, como a incineração e o tratamento biológico, porém apresentam grandes desvantagens, como o alto consumo de energia, além da combustão incompleta (PASCHOALINO, 2006).

Sendo assim, gerou-se necessidade do desenvolvimento de meios de tratamento "limpos", ou seja, gerando-se a menor quantidade de resíduos possível, para que não seja necessário tratar o efluente utilizado no tratamento.

Visando isto, foram estudados e investigados novos processos de descontaminação ambiental, entre eles encontram-se os Processos Oxidativos Avançados (POA). Os mesmos possuem grande visibilidade por serem mais sustentáveis a longo prazo. Os POAs são processos físico-químicos capazes de alterar a estrutura dos contaminantes e produzir radicais Hidroxila ($\text{OH}\cdot$). Mesmo eles não se tratando de processos baratos, ainda podem se tornar mais rentáveis que a falta de tratamento.

Além disso, possuem inúmeras vantagens sobre outras formas de tratamento, como a ampla possibilidade de utilização, forte poder oxidante, geralmente não precisam de pós tratamento (baixa formação de resíduos), podem melhorar as qualidades organolépticas da água tratada, há a possibilidade de reutilização do catalisador, entre outras.

Os radicais Hidroxila podem ser formados por sistemas heterogêneos ou homogêneos, classificados respectivamente conforme a presença ou não de catalisadores na forma sólida (DIAS, 2014).

Entre os POAs, encontra-se a fotocatalise heterogênea, que se trata da redução induzida por radiações, no caso estudado radiações ultravioleta (UV), que podem ocasionar a mineralização de contaminantes, convertendo-os em compostos de toxicidade reduzida, facilitando seu tratamento. A fotocatalise heterogênea possui uma ampla faixa de comprimentos de onda da luz, para a degradação de contaminantes como agrotóxicos ou corantes.

Os óxidos mais estudados para a produção de fotocatalisadores são o dióxido de titânio (TiO_2) e o óxido de zinco (ZnO), por possuírem um "bandgap" de aproximadamente 3,3 eV. O TiO_2 se trata de ótimo semicondutor, porém, o ZnO também se trata de um bom condutor, possui uma baixa toxicidade, uma estrutura cristalina estável, se trata de um material com menor custo, existe em abundância na natureza e possui um grande potencial superior de fotoatividade por irradiação no comprimento de onda da luz visível (UDOM et al., 2014; SAPKOTA et al., 2011).



O presente trabalho tem como objetivo a síntese e análise de catalisadores de ZnO dopados com cério (Ce) e bismuto (Bi), em relação ao seu rendimento e viabilidade na degradação de efluentes, principalmente efluentes contendo corantes, além da comparação da eficiência entre os dois.

2 MÉTODO (OU PROCEDIMENTOS OPERACIONAIS DA PESQUISA)

A metodologia foi dividida em duas etapas, a síntese dos catalisadores de ZnO dopados com Bi e Ce, e testes fotocatalíticos para a caracterização, análise do rendimento e viabilidade do método e dos catalisadores.

Para a síntese dos catalisadores, foram pesados aproximadamente 1% em massa do sal puro em relação ao óxido. Então para o catalisador dopado com Ce, utilizou-se aproximadamente 0,3966 g de nitrato de cério e aproximadamente 9,9003 g de ZnO, e para o catalisador dopado com Bi, utilizou-se aproximadamente 0,2329 g de nitrato de bismuto III e aproximadamente 9,8358 g de ZnO.

O processo de síntese dos catalisadores é dividido em três etapas: (1) a dissolução dos sais, (2) a secagem e (3) a calcinação dos catalisadores. Primeiramente cada sal foi diluído com o óxido, com uma concentração de aproximadamente 1% do sal em relação ao óxido, em um béquer, com o suficiente de água destilada para sua diluição completa (aproximadamente 250 mL). Sequencialmente os béqueres foram levados para uma (1) lavadora ultrassônica (cuba ultrassônica) para que ocorra a dissolução completa dos sais, permanecendo na mesma por aproximadamente 8 minutos, ou até a homogeneização das soluções. Posteriormente as soluções encaminhadas para uma (2) estufa à temperatura de 160°C por aproximadamente 24 horas, ou até a secagem completa. Então os catalisadores foram finalmente inseridos em uma (3) mufla à 450°C por aproximadamente 3 horas, para a calcinação dos catalisadores.

Para os testes fotocatalíticos, primeiramente uma solução de corante turquesa e água destilada foi preparada, a 29 PPM, para a produção de um efluente artificial, simultaneamente, foram pesados em béqueres aproximadamente 0,1 g de cada catalisador. Posteriormente foi adicionado 100 mL da solução de corante em cada béquer, lentamente. Pois com o auxílio da solução, o catalisador e a solução foram transferidos para o reator de luz ultravioleta (UV), lidos entre 400 nm e 700 nm.

O reator foi posicionado sobre um agitador magnético e ligado a um resfriador, para a temperatura ser mantida próxima a 25°C, e a solução não evapore. Então a luz do reator foi ligada, e foi retirada uma amostra de aproximadamente 3mL a cada 30 minutos, totalizando 4 amostras de cada catalisador. Essas amostras e uma amostra da solução (amostra₀) foram lidas em um espectrofotômetro.

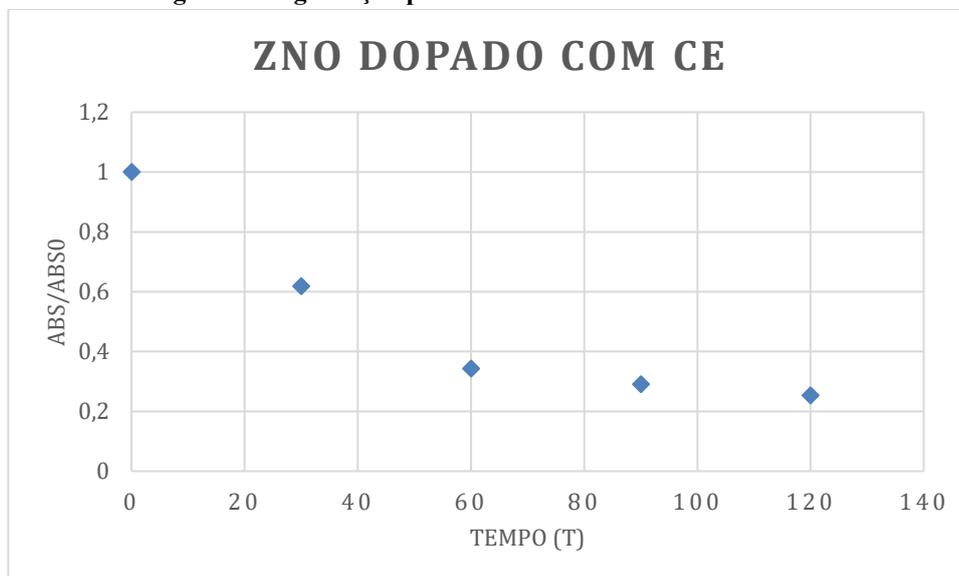
3 RESULTADOS

Os catalisadores com Bi e Ce obtiveram uma massa final e rendimento de respectivamente 9,6734 g e aproximadamente 96%, e 9,1743 g e aproximadamente 89%, calculados por meio de uma porcentagem entre a massa pesada inicialmente e a massa final do catalisador. Os erros obtidos na massa dos catalisadores se tratam de erros experimentais aleatórios e sistemáticos humanos, como durante a medição das massas, ou durante as trocas de recipientes.

Durante os testes fotocatalíticos foram obtidos os dados de absorvância da solução, e dessa forma foi possível gerar os gráficos referentes as figuras 1 e 2, que se tratam da razão entre a absorvância e a absorvância inicial, pelo tempo, e um terceiro gráfico referente a figura 3, que é a comparação visual entre os resultados dos catalisadores, conforme mostrado a seguir.

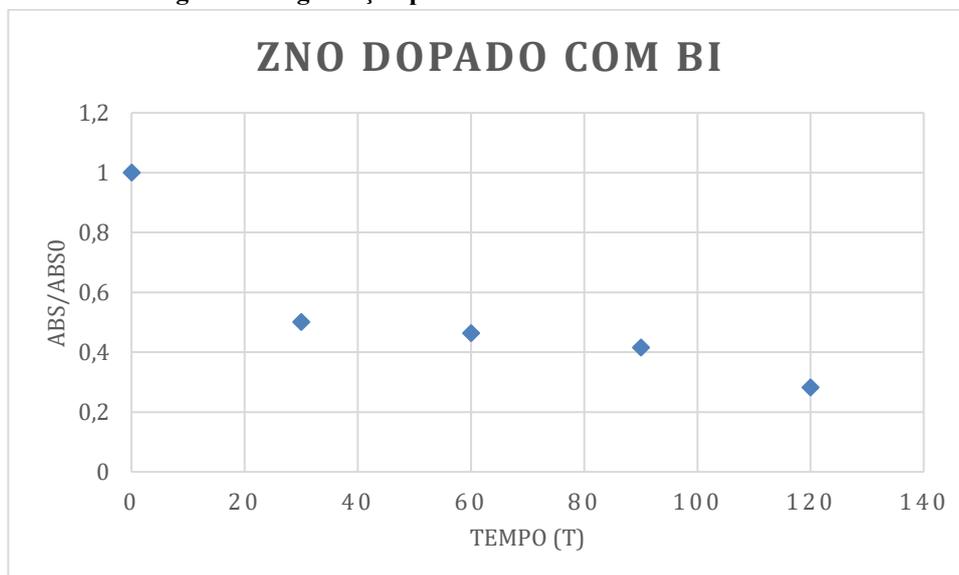


Figura 1: Degradação por meio do catalisador a base de Ce.



Fonte: Autoria própria (2021).

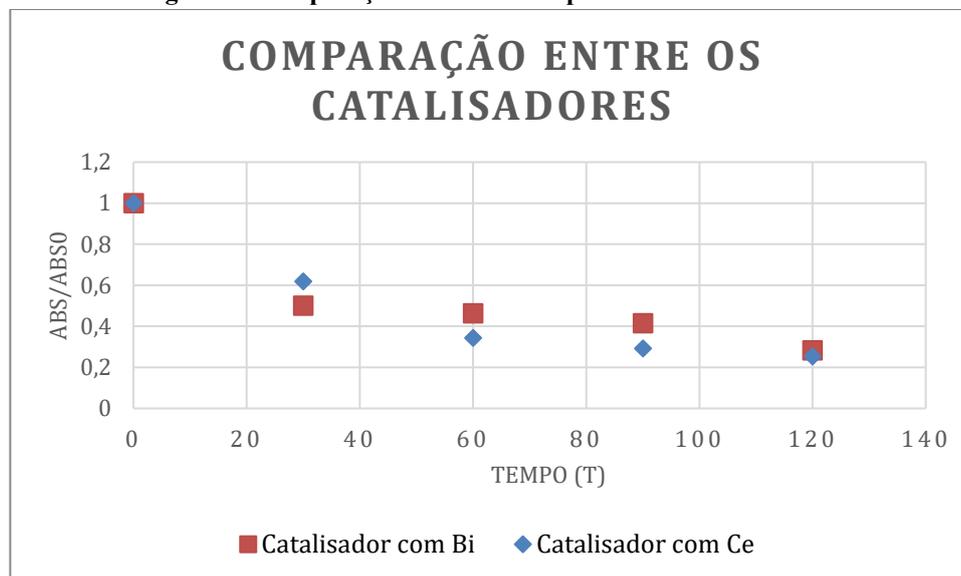
Figura 2: Degradação por meio do catalisador a base de Bi.



Fonte: Autoria própria (2021).



Figura 3: Comparação entre o desempenho dos catalisadores.



Fonte: Autoria própria (2021).

Conforme o gráfico 3, foi possível observar que os dois catalisadores obtiveram bons resultados em pouco tempo (2 horas de testes), porém o catalisador com Ce obteve melhores resultados em menos tempo, enquanto o com Bi, estabilizou durante um período.

4 CONCLUSÃO

A produção dos catalisadores obteve um bom rendimento final, de 96% de Bi e 89% de Ce, e os catalisadores foram eficientes para a degradação do corante turquesa em meio aquoso, degradando aproximadamente 74,7% e 71%, para os catalisadores com Ce e Bi, respectivamente, conforme os testes realizados. Os próximos testes e métodos a serem realizados serão a fotocatalise na luz solar, com a finalidade de comparação com os resultados obtidos no espectrofotômetro.

REFERÊNCIAS

COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIO AMBIENTE (CPRH). (2001) Roteiro complementar de licenciamento e fiscalização para tipologia têxtil Recife: CPRH/GTZ. 125 p.

DIAS, J. A. et al. SÍNTESE E AVALIAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE ÓXIDO DE ZINCO NANOPARTICULADO OBTIDO POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA: fotocatalise. 21º Cbecimat, Poços de Caldas (mg), v. 21, n. 1, p. 106-113, nov. 2014. Anual.

PASCHOALINO, Matheus P.. UTILIZAÇÃO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA NA DESINFECÇÃO DE ATMOSFERAS CONFINADAS. 2006. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Curso



de Química, Departamento de Química Analítica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

NIEBISCH, C. H., Foltran, C., Serra Domingues, R. C., & Paba, J. (2014). ASSESSMENT OF HETEROPORUS BIENNIS SECRETION EXTRACTIS FOR DECOLORIZATION OF TEXTILE DYES. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 88, 20-28. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.11.013>.

NIEBISCH, C. H., MALINOWSKI, A. K., SCHADECK, R. MITCHELL, D. A., KAVACORDEIRO, V., & Paba, J. (2010). Decolorization and biodegradation of reactive blue 220 textile dye by *Lentinus crinitus* extracellular extract. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1-3), 316-322. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.033>. PMID:20452721.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F.; A Fotocatálise Heterogênea e sua aplicação Ambiental. *Química Nova*. v. 21, n. 1, pp. 69-72. 1998.

SAPKOTA, A.; ANCENO, A. J.; BARUAH, S.; SHIPIN, O.V.; DUTTA, J. (2011) Zinc oxide nanorod mediated visible light photoinactivation of model microbes in water. *Nanotechnology*, v. 22, n. 21, p. 215703(1-7).