

I-112 - AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE ÓXIDOS DOPADOS COM DIFERENTES METAIS COM RADIAÇÃO UV SOLAR

Wagner Moreira de Almeida⁽¹⁾

Químico Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba (2010), mestrando em Ciência e tecnologia Ambiental pela Universidade Estadual da Paraíba.

Edlamara Jessamynne Silva

Graduanda em Química Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

Wilton Silva Lopes

Doutor em Química pela Universidade Federal da Paraíba. Professor Doutor B (DE) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba.

Aldre Jorge Moraes Barros

Doutor em Química pela Universidade Federal da Paraíba. Professor adjunto do Centro Desenvolvimento Sustentável do Semi-Árido da Universidade Federal da Campina Grande.

Valderi Duarte Leite

Doutor em Engenharia Civil pela Universidade de São Paulo. Professor Doutor C da Universidade Estadual da Paraíba.

Endereço⁽¹⁾: Universidade Estadual da Paraíba (UEPB), PPGCTA-Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Av das Baraúnas, 351, Campus universitário, Bodocongó, CEP: 58109-753, Campina Grande, Paraíba, Brasil. E-mail: wagner_almeida86@hotmail.com

RESUMO

Entre os novos processos de descontaminação ambiental, estão em crescimento os chamados processos oxidativos avançados, especificamente a fotocatalise heterogênea o qual une reações de oxi-redução induzidas pela radiação ultravioleta e que ocorre em meio aquoso, usando um semicondutor. O presente trabalho tem como objetivo preparar catalisadores de óxido de cádmio puro e dopado com sais metálicos e uréia, todos de elevada pureza, para avaliar a atividade fotocatalítica com relação à degradação do corante azul de bromofenol, utilizando radiação solar. O pico máximo de absorção do corante ocorreu em 590 nm. A solução do corante permaneceu durante um período de 180 minutos na presença da radiação solar, no horário das 10 às 13 horas, horário este que apresenta maior radiação. Conclui-se que nas condições desse estudo a dopagem não melhorou o desempenho do processo de degradação fotocatalítica.

PALAVRAS-CHAVE: Fotocatalise Heterogênea, Óxido de Cádmio, Atividade Fotocatalítica, Corante Azul de Bromofenol.

INTRODUÇÃO

Numerosos produtos químicos vêm sendo continuamente lançados meio ambiente a partir de variadas fontes, tais como indústria, agricultura ou esgoto doméstico. Esses poluentes abrangem fármacos, cosméticos, surfactantes, corantes, entre outros. Os corantes representam uma série de risco para o meio aquático, à medida que alteram a difusão da luz solar nesse meio afetando, por sua vez, o ecossistema (GROSS et al., 2008 apud MERG, 2010).

Os corantes sintéticos lançados num curso d'água em direção aos rios, sem tratamentos prévios eficientes, são capazes de colorir parcialmente um manancial, estando na água em quantidades ínfimas (CERVANTES et al., 2009).

Nesse sentido, as soluções apontadas para tal problema ambiental, destacam-se os processos oxidativos avançados (POA) que têm recebido grande atenção por serem capazes de converter poluentes em espécies químicas inócuas e que durante o tratamento os poluentes são destruídos e não apenas transferidos de uma fase para outra como ocorre em alguns tratamentos convencionais (FERREIRA e DANIEL, 2004).

Muitos semicondutores como TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS , ZnS e Fe_2O_3 podem agir como sensibilizadores em processos de oxidação e redução mediados pela luz devido à sua estrutura eletrônica. Entretanto, a combinação

de fotoatividade e fotoestabilidade não é muitas vezes executado, como por exemplo, o semicondutor CdS que apesar de absorver radiação de até 510 nm sofre fotocorrosão quando irradiado, gerando Cd^{2+} e enxofre, inviabilizando sua utilização em processos de descontaminação (NOGUEIRA e JARDIM, 1996).

Diante do exposto, tornam-se indispensáveis os estudos e aplicação de métodos alternativos inovadores, objetivando a remoção dos micropoluentes orgânicos persistentes em água, para fins potáveis, através da fotocatalise heterogênea.

MATERIAIS E MÉTODOS

LOCAL DA PESQUISA

A pesquisa foi realizada numa área pertencente à Companhia de Águas e Esgotos do Estado da Paraíba (CAGEPA), município de Campina Grande – PB, entre as coordenadas geográficas de 07° 13' S e 35° 52' W e altitude de 550 m, onde esta localizada a Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos (EXTRABES).

PREPARAÇÃO DOS ÓXIDOS

Os catalisadores foram preparados através da dopagem do óxido puro com dopantes como Sais Metálicos, Uréia, todos de elevada pureza. A proporção dos reagentes foi definida de acordo com as respectivas quantidades molares, de forma a se obter óxidos com 0,5% do dopante e seguindo o procedimento: em um cadinho de sílica vítrea mediu-se 19,9 mL de Sulfato de Cádmio ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$), 5 mL de Sulfato de Manganês ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) e 20 mL de Uréia (5 mol.L^{-1}). A Uréia se comporta como agente redutor, enquanto o óxido de cádmio e manganês como agentes oxidantes. Da mesma forma, procedeu-se com os demais dopantes.

As soluções preparadas foram submetidas ao aquecimento diretamente em placa quente à temperatura de aproximadamente 480°C até ocorrer à auto-ignição, ou seja, até ocorrer à combustão. Após, os óxidos foram transferidos para uma mufla de marca EDG equipamentos, programada em temperatura de 600°C, com velocidade de 30°C por minuto ($30^\circ\text{C.min}^{-1}$) e uma permanência de uma hora e meia (90 min) após atingir a temperatura programada, para a calcinação.

Após a permanência de 90 minutos, retirou-se o material já calcinado, pulverizou e acondicionou em um recipiente apropriado. Os produtos finais foram submetidos ao processo de fotocatalise heterogênea. Foram obtidos seis óxidos de cádmio, dos quais cinco foram de composição dopada e um puro.

Para caracterizar a estrutura cristalina dos pós cerâmicos, foi utilizada a difração de raios X, usando-se um difratômetro Siemens D-5000, na faixa de $2\theta = 3,000 - 80,000^\circ$, com campo de amostragem de $0,0200^\circ$ e tempo pré-definido de 0,60 s, utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre como fonte de radiação monocromática, incidência normal, a temperatura ambiente.

Os espectros de absorção molecular ou eletrônica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Visível) foram realizados no espectrofotômetro VARIAN, modelo Cary 50 Bio, na região compreendida entre 190,00 a 900,00 nm.

CORANTE USADO NA AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

O corante utilizado na atividade fotocatalítica foi uma solução de Azul de Bromofenol ($\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{Br}_4\text{O}_5\text{S}$) 10 ppm, no qual foi determinado o pico máximo de absorção numa faixa de comprimento de onda (λ) de 320 nm a 900 nm (Figura 1), para determinação do comprimento de onda no qual ocorre no máximo de absorção do corante. O pico máximo de absorção determinado foi em 590 nm. Portanto, todas as medidas de absorbância nos experimento de atividade fotocatalítica foram determinados nesse comprimento de onda. O pH medido na solução do Azul de Bromofenol 10 ppm foi 4,36.

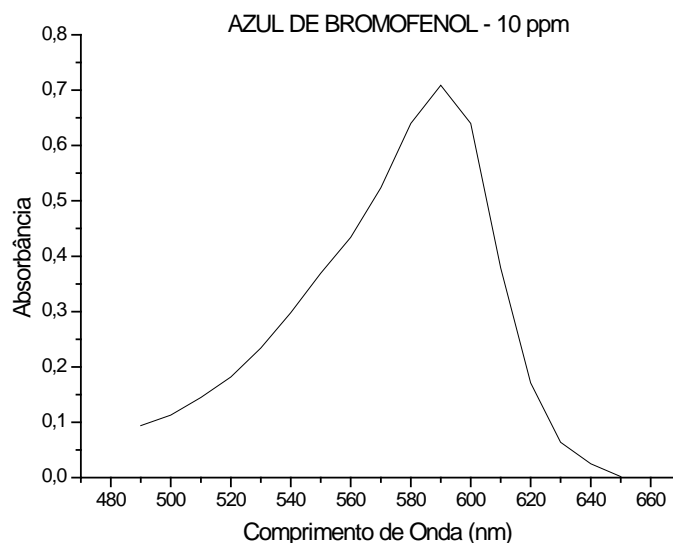


Figura 1: Pico máximo de absorção do azul de bromofenol 10 ppm.

ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA COM RADIAÇÃO UV SOLAR

Na presença da luz solar o catalisador foi utilizado numa proporção de 0,05 % (m.v⁻¹), e foi utilizado 400 mL do corante. Após adicionar o catalisador na solução do corante sob agitação magnética, era retirada uma alíquota em intervalos regulares de 15 minutos. Após a retirada a amostra era centrifugada por 8 minutos e em seguida a absorbância era determinada em um espectrofotômetro. As soluções foram irradiadas com luz solar durante um período de 180 minutos no horário das 10 às 13 horas, horário este que apresenta maior radiação. A Figura 2 apresenta o experimento usado para avaliação da atividade fotocatalítica com radiação solar.



FIGURA 2: Foto do processo para avaliar a degradação do corante na presença da radiação solar.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os difratogramas de raios-X das amostras de CdO, calcinados a 600°C, são apresentados na Figura 3 e exibem os mesmos picos de difração quando comparados à amostra não-dopada.

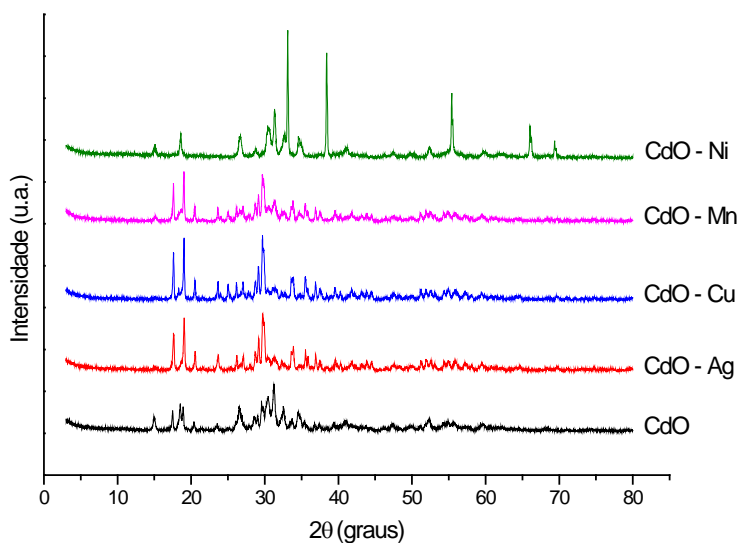


FIGURA 3: Difratoograma de raios-X para os pós de CdO em função do CdO/dopado.

ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ELETRÔNICA NA REGIÃO DO UV – VISÍVEL

Na Figura 4 estão apresentados os espectros de absorção eletrônica na região do UV-visível das amostras CdO e CdO/dopado.

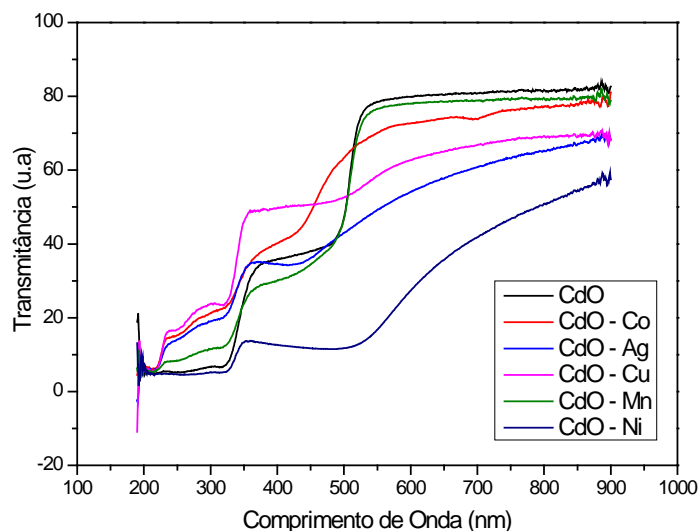


FIGURA 4: Espectros uv-visível do CdO puro e dopado.

A presença da primeira banda em amostras é devido à transição denominada ($n \rightarrow \pi^*$), já que o elétron não-ligante (n) é promovido para um orbital antiligante (π^*). A segunda banda de absorção está associada à transição do tipo ($n \rightarrow \pi^*$) que ocorre quando temos uma transição eletrônica de um orbital ligante para um antiligante.

ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS CATALISADORES NA PRESENÇA DE RADIAÇÃO SOLAR

As Figuras de 5 a 10, mostram os perfis da degradação do azul de bromofenol 10 ppm em presença do óxido de cádmio puro e dos óxido de cádmio dopados, mostrando a absorção em função do tempo (min) medidos em um comprimento de onda (λ) de 590 nm, utilizando radiação solar.

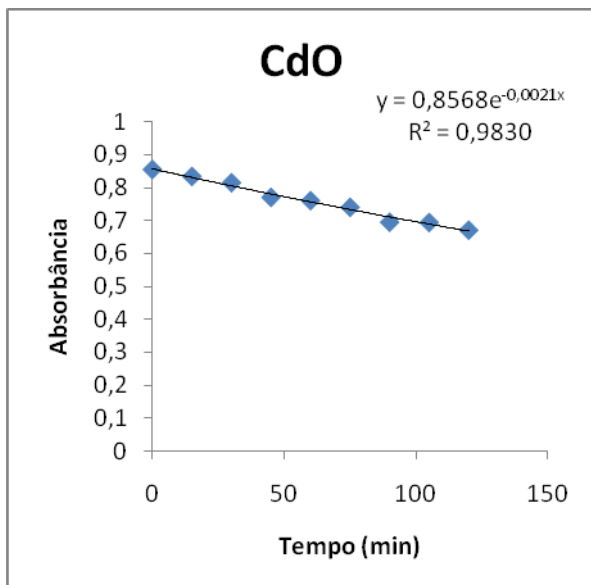


FIGURA 5: Degradação do azul de bromofenol 10 ppm (medido em 590 nm) utilizando CdO com radiação solar.

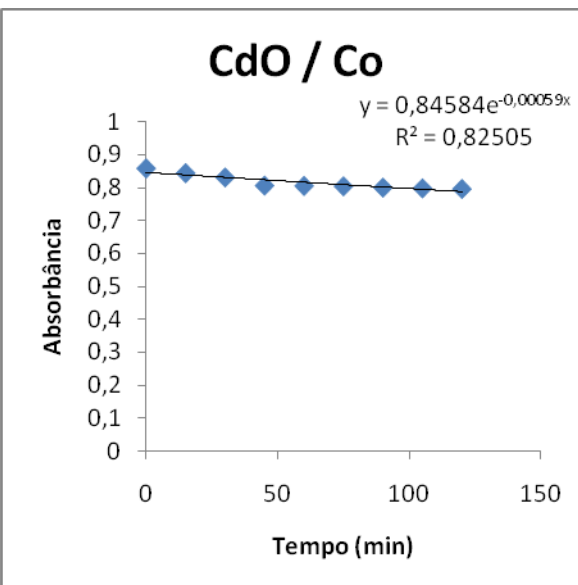


FIGURA 6: Degradação do azul de bromofenol 10 ppm (medido em 590 nm) utilizando CdO /Co com radiação solar.

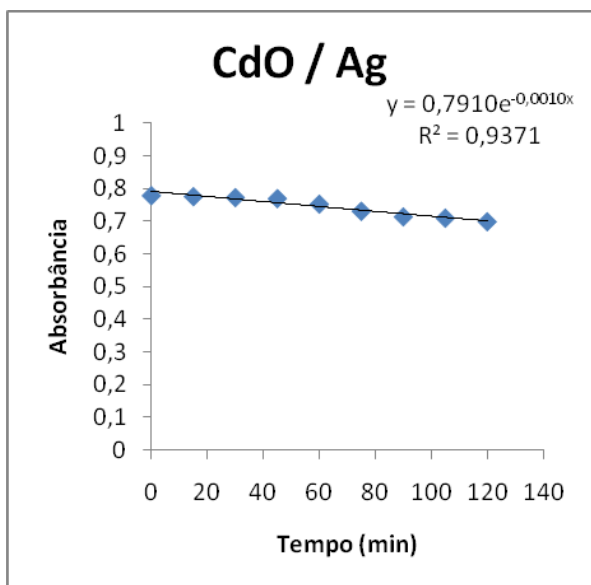


FIGURA 7: Degradação do azul de bromofenol 10 ppm (medido em 590 nm) utilizando CdO/Ag com radiação solar.

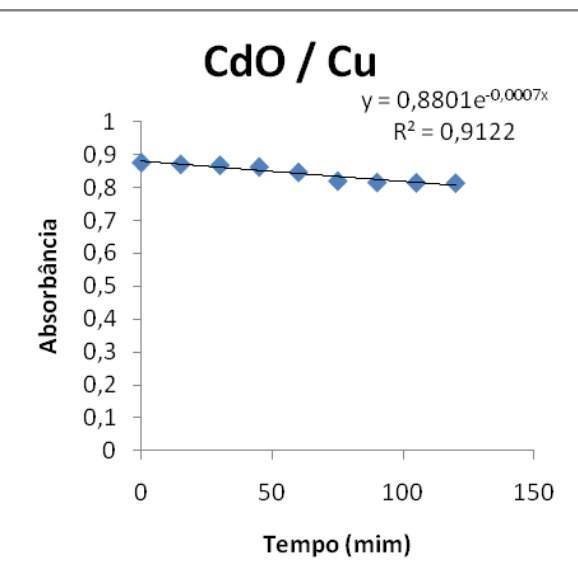


FIGURA 8: Degradação do azul de bromofenol 10 ppm (medido em 590 nm) utilizando CdO /Cu com radiação solar.

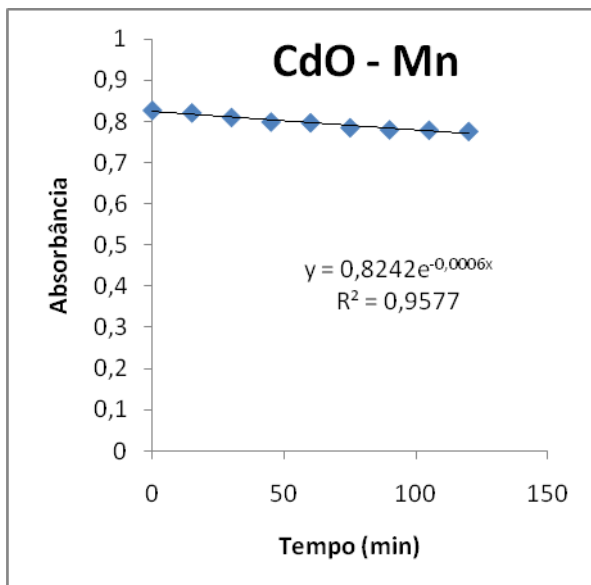


FIGURA 9: Degradação do azul de bromofenol 10 ppm (medido em 590 nm) utilizando CdO/Mn com radiação solar.

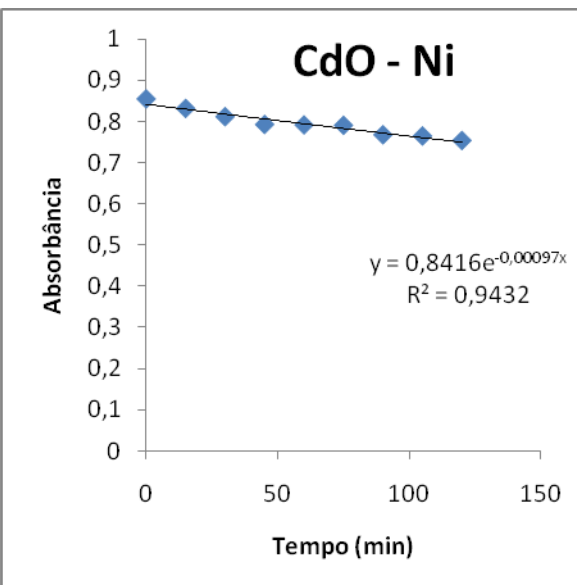


FIGURA 10: Degradação do azul de bromofenol 10 ppm (medido em 590 nm) utilizando CdO /Ni com radiação solar.

Os gráficos foram plotados até o tempo de 120 minutos, pois ao passar desse tempo houve um equilíbrio na degradação, sendo, portanto, desnecessário os 180 minutos. A partir dos gráficos de degradação foram ajustadas equações exponenciais para determinação da constante de degradação de primeira ordem (k) e o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$). Os valores da constante e do tempo de meia-vida para a degradação do corante na presença dos catalisadores estão apresentados na Tabela 1.

TABELA 1: Valores baseados no ajuste exponencial de cinética de primeira ordem – Em presença da radiação solar.

Catalisador	R^2	k (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)
CdO	0,9830	0,0021	330,1
CdO /Co	0,8250	0,0006	1.155,2
CdO /Ag	0,9371	0,0010	693,1
CdO /Cu	0,9122	0,0007	990,2
CdO /Mn	0,9577	0,0006	1.155,2
CdO /Ni	0,9432	0,0010	693,1

Analisando os dados apresentados na Tabela 1, o menor tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) para degradação do corante foi obtido na presença do catalisador de óxido de cádmio, no qual o $t_{1/2}$ é igual a 330,1 minutos. E o que apresentou maior tempo de meia-vida nas mesmas condições foram o óxido de cádmio dopado com cobalto e o óxido de cádmio dopado com manganês, os quais apresentam $t_{1/2}$ iguais a 1.155,2 minutos, respectivamente.

CONCLUSÕES

Foram obtidos catalisadores em forma de pós insolúveis em água a partir de óxido de cádmio utilizando a síntese por combustão. Nas condições desta pesquisa e dentre os catalisadores utilizados, o CdO apresentou tempo de meia-vida menor que os óxidos dopados ficando dessa forma constatado que a dopagem não melhorou o desempenho do processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, A. M. D.; SANTANA, H. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. Quím. Nova, vol. 32, no. 9, São Paulo, 2009.
2. FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. Eng. Sanit. Ambient., Rio de Janeiro, v. 9, n. 4, dez. 2004.
3. MERG, J. C. et al. Incorporação de dióxido de titânio em zeólitas para emprego em fotocatalise heterogênea. Quím. Nova, vol. 33, no. 7, São Paulo, 2010.
4. NOGUEIRA, Raquel F. P e JARDIM, Wilson F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. Ver. Técnica, UNICAMP – Campinas, 1997.