

## I-113 - SÍNTESE E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE ÓXIDOS DOPADOS COM DIFERENTES METAIS UTILIZANDO RADIAÇÃO UV ARTIFICIAL

**Wagner Moreira de Almeida<sup>(1)</sup>**

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 Morais 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<sup>(1)</sup>:** 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](mailto:wagner_almeida86@hotmail.com)

### RESUMO

Os problemas ambientais tem se tornado cada vez mais críticos e frequentes, tendo como um dos grandes problemas da atualidade, a contaminação das águas naturais. Através da fotocatalise heterogênea é possível a remoção dos micropoluentes orgânicos persistentes em água, para fins potáveis. O presente trabalho tem como objetivo preparar catalisadores de dióxido de titânio 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, a 10 ppm, utilizando um reator fotocatalítico. O pico máximo de absorção do corante ocorreu em 590 nm. A solução do corante permaneceu durante um período de 120 minutos na câmara. Em presença da radiação UV artificial o dióxido de titânio dopado com prata apresentou tempo de meia-vida menor em relação aos demais catalisadores analisados.

**PALAVRAS-CHAVE:** Fotocatalise heterogênea, Dióxido de Titânio, Atividade Fotocatalítica, Corante Azul de Bromofenol.

### INTRODUÇÃO

A contaminação do meio ambiente tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna. Como resultado de uma crescente conscientização deste problema, novas normas e legislações cada vez mais restritas têm sido adotadas a fim de minimizar o impacto ambiental (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Isso ocorre principalmente devido ao enorme crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial, tendo como um dos grandes problemas da sociedade moderna, a contaminação de águas naturais.

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, aditivos para a gasolina, compostos orgânicos fluorados, corantes, entre outros. Os corantes sintéticos lançados num curso d'água em direção aos rios, sem tratamentos prévios eficientes, 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; 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).

Dentre os POA destaca-se a fotocatalise heterogênea, processo que envolve reações redox induzidas pela radiação, na superfície, de semicondutores minerais (catalisadores). Na fotocatalise heterogênea o catalisador mais utilizado é o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) por apresentar as seguintes características: não tóxico, baixo custo, insolubilidade em água, foto-estabilidade, estabilidade química em uma ampla faixa de pH e possibilidade de ativação pela luz solar, o que reduz os custos do processo.

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.

Este trabalho teve como objetivo sintetizar, caracterizar e avaliar a atividade fotocatalítica de dióxido de Titânio puro e dopado com metais para utilização na fotocatalise heterogênea na degradação do azul de bromofenol.

## 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 Dihidróxido bis(lactato de amônio) de titânio(IV) ( $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ), 5 mL de Sulfato de Manganês ( $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e 20 mL de Uréia ( $5 \text{ mol.L}^{-1}$ ). A Uréia se comporta como agente redutor, enquanto o dióxido de titânio 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 dióxidos de titânio, 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 ( $C_{19}H_{10}Br_4O_5S$ ) 10 ppm, no qual foi determinado o pico máximo de absorção numa faixa de comprimento de onda ( $\lambda$ ) 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.

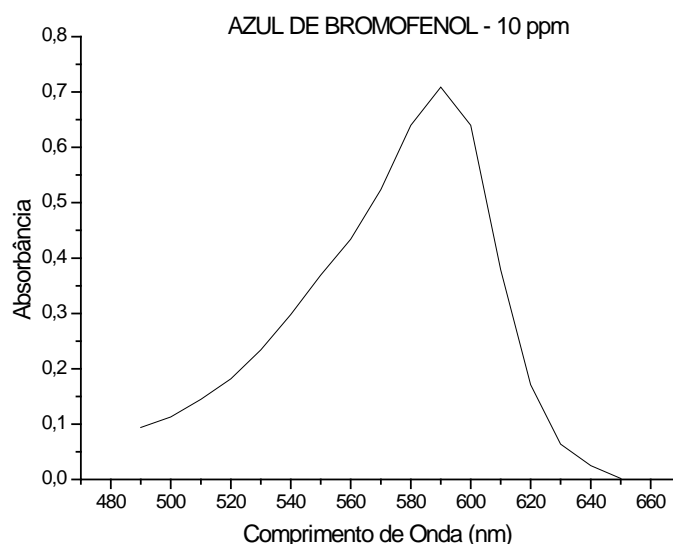


Figura 1: Pico máximo de absorção do azul de bromofenol 10 ppm.

### ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA COM RADIAÇÃO UV ARTIFICIAL

O reator fotocatalítico era composto por uma câmara de madeira de 0,46 m de altura, 0,70 m de comprimento e 0,40 m de largura, onde foram acopladas três lâmpadas germicidas do tipo FL T8 de 15W cada, que emitem radiação UV no comprimento de onda de 254 nm, e um sistema de agitação eletromagnético composto por três agitadores da marca FANEM, modelo 257, sobre estes foram colocados três béqueres de 1L, nos quais estão contidos o corante e o óxido. A superfície destas se encontrava a uma distância de 0,11 m das lâmpadas. O sistema foi operado por duas horas para cada catalisador analisado.

O catalisador foi utilizado numa proporção de 0,05 % (m.v<sup>-1</sup>), 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 numa centrífuga marca Damon numa velocidade de 3.000 rpm por 8 minutos e em seguida a absorbância era determinada em um espectrofotômetro. A solução do corante permaneceu durante um período de 120 minutos na câmara. A Figura 2 apresenta o reator fotocatalítico utilizado durante os experimentos.



FIGURA 2: Foto do reator fotocatalítico usado para avaliar a degradação do corante utilizando os catalisadores preparados.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os difratogramas de raios-X das amostras de  $\text{TiO}_2$ , calcinados a  $600^\circ\text{C}$ , são apresentados na Figura 3 e exibem os mesmos picos de difração quando comparados à amostra não-dopada.

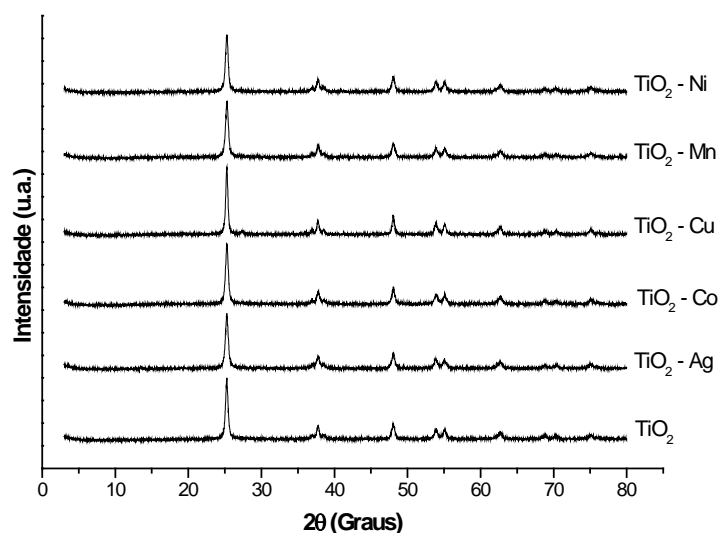
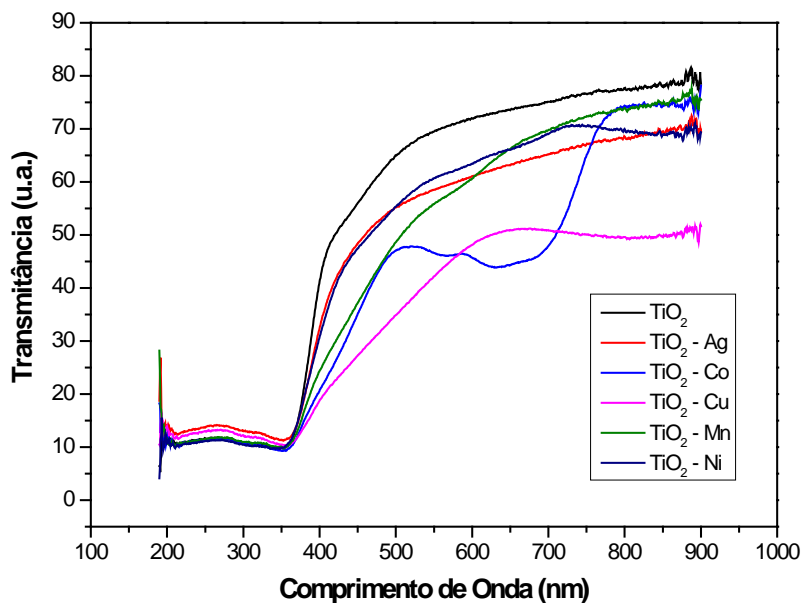


FIGURA 3: Difratoograma de raios-X para os pós de  $\text{TiO}_2$  em função do  $\text{TiO}_2$ /dopado.

### 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  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ /Dopado.

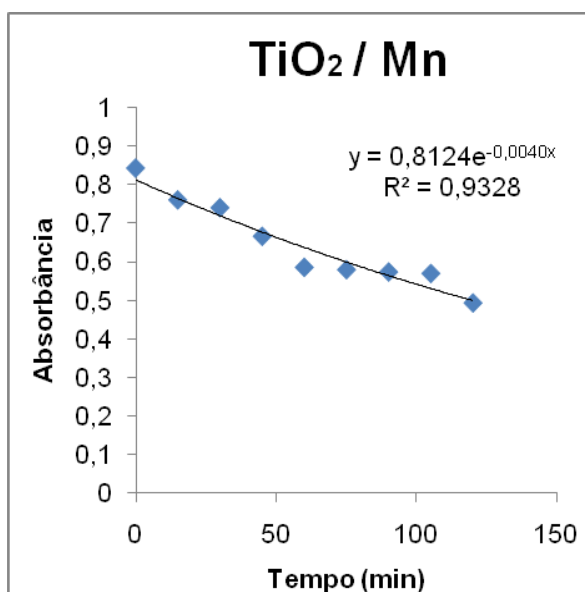


**FIGURA 4:** Espectros uv-visível do  $\text{TiO}_2$  puro e dopado.

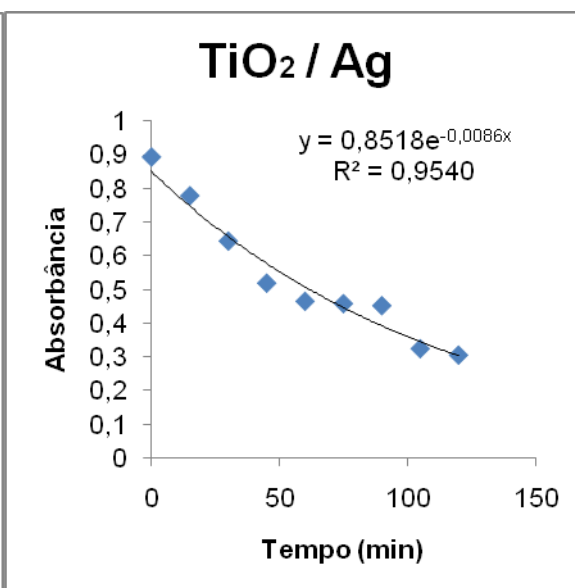
A presença da primeira banda em amostras é devido à transição denominada ( $n \rightarrow \pi^*$ ), já que o elétron não-ligante ( $n$ ) é promovido para um orbital antiligante ( $\pi^*$ ). A segunda banda de absorção está associada à transição do tipo ( $n \rightarrow \pi^*$ ) que ocorre quando temos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

#### ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS CATALISADORES NA PRESENÇA DE RADIAÇÃO UV ARTIFICIAL

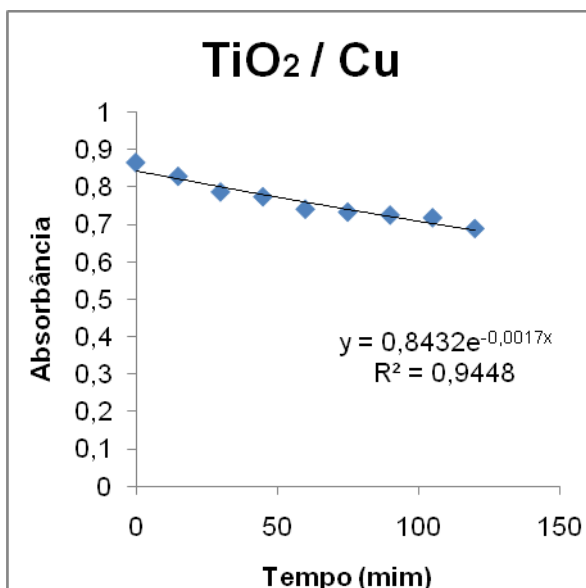
As Figuras de 5 a 10, mostram os perfis da degradação do azul de bromofenol 10 ppm em presença do dióxido de titânio puro e dos dióxidos de titânio dopados, mostrando a absorção em função do tempo (min) medidos em um comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 590 nm, utilizando radiação UV artificial.



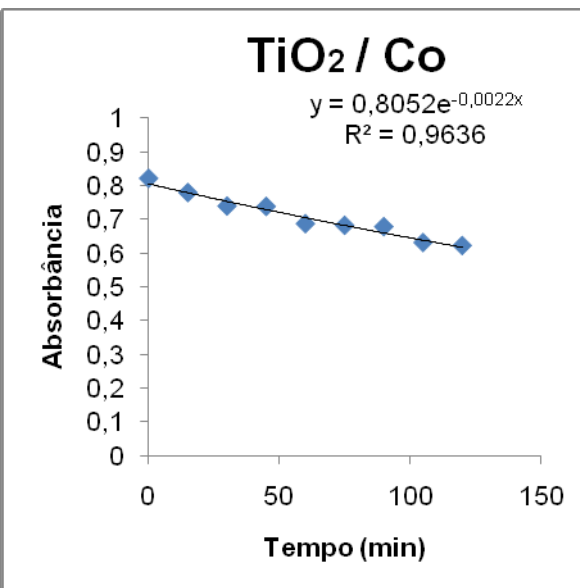
**FIGURA 5:** Degradação do azul de bromofenol 10 ppm (medido em 590 nm) utilizando  $\text{TiO}_2/\text{Mn}$  com radiação UV Artificial.



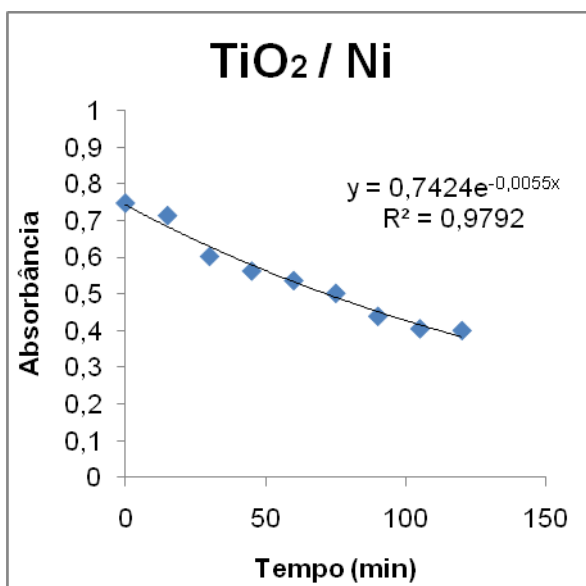
**FIGURA 6:** Degradação do azul de bromofenol 10 ppm (medido em 590 nm) utilizando  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  com radiação UV Artificial.



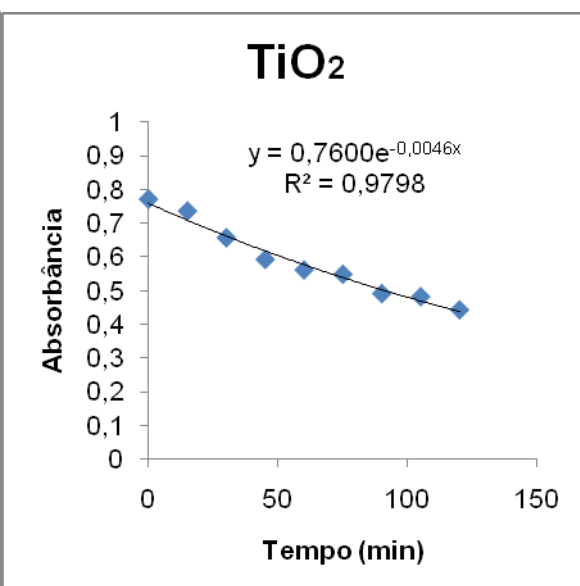
**FIGURA 7:** Degradação do azul de bromofenol 10 ppm (medido em 590 nm) utilizando TiO<sub>2</sub>/Cu com radiação UV Artificial.



**FIGURA 8:** Degradação do azul de bromofenol 10 ppm (medido em 590 nm) utilizando TiO<sub>2</sub>/Co com radiação UV Artificial.



**FIGURA 9:** Degradação do azul de bromofenol 10 ppm (medido em 590 nm) utilizando TiO<sub>2</sub>/Ni com radiação UV Artificial.



**FIGURA 10:** Degradação do azul de bromofenol 10 ppm (medido em 590 nm) utilizando TiO<sub>2</sub> com radiação UV Artificial.

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 do reator fotocatalítico.**

Catalisador	R <sup>2</sup>	k (min <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (min)
TiO <sub>2</sub> /Mn	0,9328	0,0040	173,3
TiO <sub>2</sub> /Ag	0,9540	0,0086	80,6
TiO <sub>2</sub> /Cu	0,9448	0,0017	407,7
TiO <sub>2</sub> /Co	0,9636	0,0022	315,1
TiO <sub>2</sub> /Ni	0,9792	0,0055	126,0
TiO <sub>2</sub>	0,9798	0,0046	150,7

Na presença da radiação artificial, o catalisador que apresentou menor tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) na degradação do corante foi o dióxido de titânio dopado com prata (TiO<sub>2</sub>/Ag), no qual o  $t_{1/2}$  é igual a 80,6 minutos (tempo necessário para degradar 50% da concentração inicial do corante azul de bromofenol). E o que apresentou maior tempo de meia-vida nas mesmas condições foi o dióxido de titânio dopado com cobre (TiO<sub>2</sub>/Cu), o qual apresenta  $t_{1/2}$  igual a 407,7 minutos, sendo este o maior valor encontrado para os catalisadores utilizados nas condições deste trabalho.

## CONCLUSÕES

Foram obtidos catalisadores em forma de pós insolúveis em água a partir de dióxido de titânio utilizando a síntese por combustão. Comparando a degradação do corante na presença do dióxido de titânio puro e dos dióxidos de titânio dopado, em presença da radiação UV artificial, o TiO<sub>2</sub>/Ag e o TiO<sub>2</sub>/Ni apresentaram tempo de meia-vida menor que o TiO<sub>2</sub> puro.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, A. M. D.; SANTANA, H. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. Quím. Nova, São Paulo, v. 21, n. 1, fev. 1998.