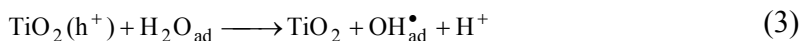
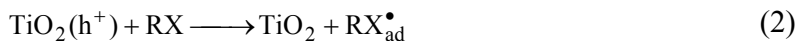


ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO ÓXIDO $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ NA DEGRADAÇÃO DE CORANTE EM LEITO FLUIDIZADO.

Mirele Cristina Furlan, Marcos Augusto Lima Nobre, Denise Dantas Jerônimo, Paulo Henrique Vítro, Homero Marques Gomes, Silvania Lanfredi. – Engenharia de Materiais e Metalurgia – Licenciatura em Química – Departamento de Física, Química e Biologia – Faculdade de Ciências e Tecnologia – Campus de Presidente Prudente.

A fase cúbica $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ (BZS) é um óxido policátion com estrutura tipo pirocloro. Esta classe de materiais constitui-se de até oito unidades de fórmula. As estruturas tipo pirocloro têm uma ampla gama de propriedades elétricas, dielétricas e magnéticas. Em geral, a fase cerâmica $\text{Bi}_{1,5}\text{ZnSb}_{1,5}\text{O}_7$ forma-se em varistores à base de ZnO, uma cerâmica polifásica com propriedades baseadas no fenômeno de contorno de grão [1,2]. No entanto, nenhum trabalho sobre a investigação da atividade fotocatalítica do BZS tem sido publicado, ao menos do conhecimento dos autores. Um método utilizado para a investigação da atividade fotocatalítica é a fotocatalise heterogênea. Considerando-se um meio aquoso, este processo baseia-se na geração de elevadas concentrações de radicais hidroxila (OH^\bullet), os quais possuem elevado potencial de oxidação (2,80 V), um forte agente oxidante [3]. Tais radicais gerados exibem um tempo de vida curto sendo capazes de oxidar compostos orgânicos, em particular pela abstração de hidrogênio. Em parte, o processo fotocatalítico também se fundamenta na geração de pares elétrons/lacuna (e^-/h^+). Em específico, considerando-se materiais semicondutores iluminados com radiação de energia maior ou igual ao do seu *gap*. Este par representa sítios reativos com a capacidade para reduzir ou oxidar substratos de interesse. Entretanto, a principal via de reação ocorre através de radicais hidroxila oriundos da reação entre uma lacuna fotogeradora e moléculas de H_2O , ou grupos hidroxila previamente adsorvidas na superfície do semicondutor. O TiO_2 tem sido o material mais utilizado para este processo [3-9], uma vez que excitado eletronicamente o mesmo mostra um forte potencial de oxidação devido ao par e^-/h^+ , de acordo com a equação (1). O processo envolve várias reações sequenciais, nas quais há transferência de elétrons proveniente de um substrato RX, equação (2) absorvida e a transferência de elétrons de uma molécula de solvente adsorvido (H_2O ou OH^-) representadas nas equações (3) e (4).



O objetivo deste trabalho é investigar o potencial de atividade fotocatalítica do óxido BZS em meio aquoso.

O BZS foi sintetizada pelo método convencional de mistura de óxidos [2,10]. Foram utilizados os seguintes óxidos, todos de grau analítico: Bi_2O_3 (ALDRICH), Sb_2O_3 (BDH) e ZnO (SYNTH). Os óxidos foram misturados em um moinho de bolas contendo esferas de zircônia de $0,44 \pm 0,05$ mm de diâmetro, em meio de álcool isopropílico. O pó foi desaglomerado e calcinado a 900°C durante uma hora em atmosfera de ar. O pó produzido foi então novamente moído durante trinta minutos em um moinho tipo atritor utilizando esferas de zircônia dopadas com ferro e uma haste MOLINEX. Depois o BZS foi colocado em um forno do tipo câmara. A partir da temperatura ambiente, a temperatura foi aumentada a uma taxa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 850°C , a qual foi mantida constante por 5 h, em atmosfera de oxigênio. O resfriamento foi realizado a taxa natural mantendo-se o fluxo de nitrogênio. A atmosfera de N_2 foi mantido com fluxo de $500 \text{ mL}/\text{min}$ até 200°C e a partir desta temperatura com fluxo de $1 \text{ L}/\text{min}$. Para a estimativa da atividade fotocatalítica do óxido BZS foi utilizado um reator fotocatalítico construído no Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais (LaCCeF/DFQB/FCT) de baixa potência e o material selecionado para ser degradado foi o corante Vermelho de Fenol. O reator fotocatalítico de baixa potência possui uma lâmpada tipo fluorescente de 15 W e emite radiação nos comprimentos de onda entre 100 e 280 nm, correspondendo à faixa do espectro eletromagnético do ultravioleta C.

A utilização de longos períodos de irradiação nos testes realizados é justificada pela baixa potência da lâmpada, contrastando com outros trabalhos [5-9], os quais mencionam a utilização de lâmpadas de potência superior (acima de 125 W). Para o estudo da atividade fotocatalítica do óxido BZS foi utilizado como parâmetro comparativo ensaios realizados com radiação UV-C combinada com TiO₂ (P25 Degussa) em meio ácido (pH~4,0), básico (pH~9,0) e em pH da solução do próprio corante (pH~6,5) por um período de 4 horas. O ajuste do pH ácido e básico foi realizado pela adição de HNO₃ ou de KOH. Para os testes de degradação, primeiramente adicionou-se a solução do corante de concentração 12,5 mg/L ao sistema fotocatalítico, e, após a homogeneização do mesmo, foi adicionado partículas cerâmicas na razão de 100 mg/L. Após a dispersão das partículas no sistema, o reator foi ligado. Também, em cada ensaio, antes do reator ser ligado, foi retirada uma alíquota deixada ao abrigo da luz e sob agitação magnética. A análise do grau de decomposição do corante foi realizada por colorimetria, utilizando-se Colorímetro MICRONAL (modelo B440), sendo que o aparelho foi ajustado, em todos os testes, com a alíquota inicial (branco) e com comprimento de onda em que houve maior absorbância para a mesma (410 nm para testes em pH do próprio corante e em meio ácido, e em 480 nm para teste em meio básico). Os valores de absorbância obtidos pelas análises foram transformados em grau de descoloração e em seguida quantificados pelas equações [11] viabilizando a construção dos gráficos Figuras 1, 2 e 3.

$$D_t = \frac{(A_i - A_t)}{A_i} * 100 \quad (5)$$

onde D_t representa a descoloração em um determinado tempo de experimento (em porcentagem), A_i a absorbância inicial e A_t a absorbância ao longo do tempo.

$$C_t = \frac{100C_i - C_i D_t}{100} \quad (6)$$

onde C_t representa a concentração em um determinado tempo de experimento (em mg/L), C_i a concentração inicial do corante na solução e D_t o grau de descoloração em um determinado tempo de experimento. Levando em consideração a primeira hora de teste, em todas as condições de pH, tem-se que o comportamento dos catalisadores com relação à degradação do corante Vermelho de Fenol é mais intensa que a atuação da lâmpada de forma isolada.

A Figura 1 mostra a evolução da concentração de corante na solução em função do tempo, para pH igual 6,5. O óxido BZS-N₂ mostra um melhor desempenho, comparado ao TiO₂ (P25 Degussa) e BZS.

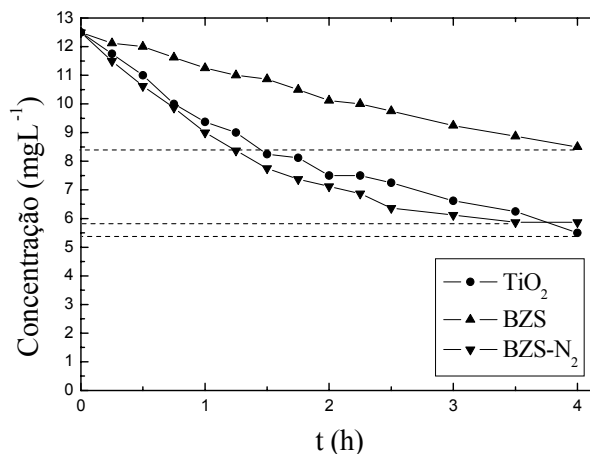


Figura 1: Curva de degradação do corante Vermelho de Fenol em pH da própria solução.

As análises das alíquotas deixadas ao abrigo da luz e sob agitação magnética, mostraram que ocorre degradação do corante. A solução do corante apresentou pH próximo de 6,5. De forma geral, detecta-se pequena alteração do pH da solução em função da degradação do corante.

Em condições ácidas (pH~4) observa-se que os óxidos BZS e BZS-N₂ não exibem um desempenho satisfatório comparado ao desempenho do TiO₂ (P25 Degussa), de acordo com a Figura 2.

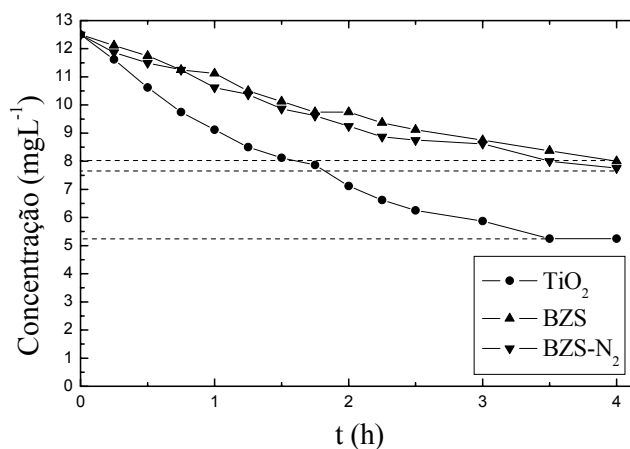


Figura 2: Curva de degradação do corante Vermelho de Fenol em meio ácido.

A Figura 3 mostra que a degradação do corante em meio básico exibe um melhor desempenho com relação aos outros meios, em termos de pH. Pouco se conhece sobre a superfície do BZS. Porém, se as equações 1 a 4 forem válidas, pode supor que uma maior a abundância de íons OH⁻ ou de moléculas de H₂O (equações 3 e 4) presentes no meio reacional, resultará em maior quantidade de radicais hidroxila (OH[•]) produzidos. Devido ao seu elevado potencial de oxidação (2,80 V), o mesmo deverá reagir com a molécula do corante promovendo sua degradação.

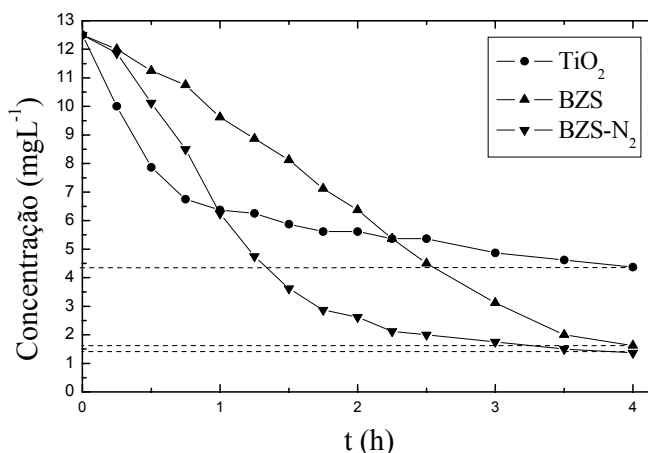


Figura 3: Curva de degradação do corante Vermelho de Fenol em meio básico.

A partir de três horas e meia de teste, a taxa de degradação torna-se quase constante. De acordo com as Figuras 1, 2 e 3, a fase cerâmica BZS exibe um comportamento fotocatalítico adequado à degradação do corante Vermelho de Fenol. Em específico, considerando-se o meio básico e quando tratada em atmosfera de N₂. Assim, o Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄ é um potencial catalisador com propriedades similares ou superiores ao TiO₂, em função do processamento. Estudos sobre fenômenos que ocorrem na superfície dos catalisadores em potencial BZS com relação à atmosfera de calcinação e do mecanismo do processo fotocatalítico devem ser investigados para uma melhor compreensão dos dados obtidos.

Agradecimentos: FAPESP, CNPq, CNPq/UNESP/PIBIC e UNESP/PROGRAD.

Referências Bibliográficas

- [1] NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. Dielectric Spectroscopy on $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ ceramic: an Approach Base on the Complex Impedance, **Journal of Physical and Chemistry of Solids.**, v. 64, p. 2457 – 2464, 2003.
- [2] MARQUES, L. S.; NOBRE, M. A. L.; LEITE, E.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Síntese da Fase Tipo Pirocloro $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$, Anais do 42º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Poços de Caldas – MG, v.1, p. 208 – 211, 1998.
- [3] TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Caderno Temático Volume 3 – Processos Oxidativos Avançados. Universidade de Campinas UNICAMP, 2004.
- [4] ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de Fotodegradação de Compostos Orgânicos Catalisada por TiO_2 , **Química Nova**, v. 21 [3], p. 319 – 325, 1998.
- [5] MACHADO, A. E. H.; MIRANDA, J. A.; FREITAS, R.F.; DUARTE, E. T. F. M.; FERREIRA, L. F.; ALBUQUERQUE, Y. D. T.; RUGGIERO, R.; SATTTLER, C.; OLIVEIRA, L. Destruction of the Organic Matter Present in the Effluent from a Cellulos and Paper Industry Using Photocatalysis, **Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry.**, v. 155, p. 231 – 241, 2003.
- [6] LACHHED, H.; PUZENAT, E.; HOUAS, A.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. Photocatalytic Degradation of Various Types of Dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in Water by UV-irradiated Titania, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 40, p. 75 – 90, 2002.
- [7] ILISZ, I.; DOMBI, A.; MOGYRÓSI, K.; FARKAS, A. DÉKÁNY, I. Removal of 2-chlorophenol from Water by Adsorption Combined with TiO_2 Photocatalysis, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, p. 247 – 256, 2002.
- [8] TANAKA, K.; REDDY, K. S. N. Photodegradation of Phenoxyacetic Acid and Carbamate Pesticides on TiO_2 , **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, p. 305 – 310, 2002.
- [9] INAGAKI, M.; NAKAZAWA, Y.; HIRANO, M.; KOBAYASHI, Y.; TOYODA, M. Preparation of Stable Anatase-type TiO_2 and its Photocatalytic Performance, **International Journal of Inorganic Materials.**, v. 3, p. 809 – 811, 2001.
- [10] FLORES, M. Jr; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; NOBRE, M. A. L. Obtenção da Fase Tipo Pirocloro de Bismuto $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ por Mistura de Óxidos. **Cerâmica**, v. 42, n. 277, p. 569-572, 1996.
- [11] SANROMÁN, M. A.; PAZOS, M.; RICART, A. T.; CAMESELLE, C. Electrochemical Decolourisation of Structurally Different Dyes, **Chemosphere**, v.57, p. 233 – 239, 2004.