



International Conference for
Academia and Industry Co-operation

20/11/2023 – 24/11/2023

São Luis - Maranhão - Brasil



International Meeting in Materials
Science and Engineering of Maranhão

**EFEITO DAS CONDIÇÕES DE SÍNTESES NAS PROPRIEDADES DE
MATERIAIS MAGNÉTICOS APLICADOS EM FOTOCATÁLISE**
**EFFECT OF SYNTHESIS CONDITIONS ON THE PROPERTIES OF MAGNETIC
MATERIALS APPLIED IN PHOTOCATALYSIS**

**Thaynara R. Santos^{1*}, Mayara C. Sá², Stefan F. B. Bezerra³, Letícia Gabrielle M. L.
Magalhães⁴, Gilmar S. da Silva⁵, Edson T. de Jesus⁶.**

- 1- Programa de Pós-graduação em Química - PPGQUI, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA), São Luís, MA, Brasil
- 2- Departamento acadêmico de Química - DAQ, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA), São Luis, MA, Brasil.
- 3- Departamento acadêmico de Química - DAQ, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA), São Luis, MA, Brasil.
- 4- Departamento acadêmico de Química - DAQ, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA), Alcântara, MA, Brasil.
- 5- Programa de Pós-graduação em Química - PDQ, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA), São Luis, MA, Brasil.
- 6- Programa de Pós-graduação em Química - PPGQUI, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA), São Luís, MA, Brasil.

ramalhot@acad.ifma.edu.br

BRESUMO

A produção de semicondutores com propriedades fotocatalíticas gera o interesse para pesquisadores e indústrias para processos oxidativos, geração de hidrogênio verde e aplicação na área de energia fotovoltaica, além de remoção de poluentes do meio aquoso. O trióxido de ferro III, Fe_2O_3 é um semicondutor ativo sob radiação UV e pode apresentar propriedade magnética, que pode possibilitar processos de remoção de poluentes usando tal propriedade, como também possui alta voltagem interna e estabilidade em um sistema aquoso. Este trabalho se propôs a desenvolver material a base de óxido de ferro, usando o método hidrotermal, no qual foram controlados estequiometria, tempo, temperatura. As amostras sintetizadas foram submetidas à análise estrutural por difração de Raio-X. Os resultados de caracterização estrutural confirmaram a fase cristalográfica romboédrica, semelhante ao Fe_2O_3

(hematita). Por outro lado, o Fe_2O_3 mostrou-se eficiente na fotodegradação de azul de metileno, degradando mais de 65 % em 240 min, sob irradiação de luz na região do ultravioleta.

Palavras-chave: Processos oxidativos avançados, semicondutores, Fe_2O_3 .

ABSTRACT

The production of semiconductors with photocatalytic properties generates interest from researchers and industries for oxidative processes, generation of green hydrogen and application in the field of photovoltaic energy, as well as removal of pollutants from the aqueous medium. Iron trioxide III, Fe_2O_3 is an active semiconductor under UV radiation and can present magnetic property, which can enable pollutant removal processes using such property, as well as has high internal voltage and stability in an aqueous system. This work proposed to develop iron oxide based material, using the hydrothermal method, in which stoichiometry, time, temperature were controlled. The synthesized samples were submitted to structural analysis by X-ray diffraction. The structural characterization results confirmed the rhombohedral crystallographic phase, similar to Fe_2O_3 (hematite). On the other hand, Fe_2O_3 was efficient in the photodegradation of methylene blue, degrading more than 65% in 240 min, under light irradiation in the ultraviolet region.

Keywords: Advanced oxidative processes, semiconductors, Fe_2O_3 .

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, foram detectadas grandes quantidades de poluentes emergentes (PEs) em diferentes fontes de água, incluindo águas de rios, lagoas, subterrâneas e, em especial, águas residuais municipais [1]. Nas águas residuais municipais tem se encontrados as maiores concentrações de fármacos, compostos usados em produtos de higiene pessoal (protetor solar), hormônios e seus derivados, drogas ilícitas, sucralose, entre outros adoçantes artificiais, pesticidas, corantes sintéticos e nanopartículas, como também os microplásticos [2].

No Brasil não é diferente, inúmeras novas substâncias foram encontradas no meio aquático, e nos outros compartimentos ambiental, ar e solo. O sistema de saneamento básico brasileiro atende a população usando predominantemente o tratamento convencional, em especial a extração de tratamento de água (ETA) para tratar água que são disponibilizadas à população. Esse sistema é ineficiente para remover substâncias como corantes sintéticos, a exemplo do azul de metileno, rodamina B, fármacos, entre outros poluentes emergentes, devido a suas propriedades físico-químicas [3]. É importante destacar que a remoção desses poluentes da biota faz-se necessário, considerando que a maioria desses compostos são mutagênico e carcinogênicos, podendo impactar negativamente o ambiente e a saúde humana.

Uma alternativa para remover esses poluentes de água residuais municipais são os processos de oxidação avançados - POAs, em especial a fotocatalise heterogênea, a qual utiliza semicondutores sólidos, com tamanho de partículas na escala nanométrica (0 a 100 nm), sob irradiação de luz na superfície do catalizador. Quando a superfície desses semicondutores é irradiada com luz, os elétrons (e^-) da banda de valência (BV) são promovidos para banda de condução (BC), concomitantemente, será gerado buraco (h^+) em BV, deixando essa região altamente oxidante. Moléculas de água ao chegar em BV serão quebradas, formando radicais

hidroxilas, os quais iniciam reação de fotodegradação dos poluentes emergentes presentes na solução [4]. Por outro lado, os elétrons ao atingir BC, deixam essa região altamente redutora, moléculas de oxigênio ao atingir essa região são quebradas e formadas as espécies reativas de oxigênio, que iniciarão as reações de fotodegradação de poluentes emergentes em solução [5].

Nesse sentido, o objetivo desse trabalho foi sintetizar e caracterizar cromita de ferro (FeCr_2O_4) para aplicação na remoção de poluentes de águas residuais, usando a técnica de hidrotermal, para fotodegradar poluentes emergentes em meio aquoso, visando uso de energia solar para excitação do catalisador na região do visível, deixando o sistema mais barato. Considerando que muitos trabalhos têm usados catalizadores, como: TiO_2 , Nb_2O_5 , ZnO entre outros, os quais apresentam limitações para fotodegradar poluentes emergentes, usando luz na região do visível, uma vez que esses catalizadores apresentam *band gap* maior que 3 eV, isso limita o uso de energia solar para excitar os elétrons na banda de valência desse semicondutor [6],[7].

Nesse contexto, a síntese de cromita de ferro (FeCr_2O_4) se justifica para essa aplicação, considerando que é um material que apresenta estreito *bandgap* (2,20 eV), alta fotovoltagem interna e estabilidade em meio aquoso, além das energias das bandas de valência e condução favoráveis à oxidação da água em BV e redução de oxigênio em BC, favorecendo as formações de OH^- e espécies de oxigênio reativas, respectivamente, os quais são dominantes na fotodegradação de poluentes emergentes [8],[9].

Contudo, uma das dificuldades relacionadas à síntese de nanopartículas semicondutoras é o controle do crescimento pela variação dos parâmetros de reação, como concentração, temperatura, pH, agente surfactante e tempo de síntese. Influenciando diretamente no tamanho e na morfologia das nanopartículas [10]. Além disso, alterar uma rota estratégica sintética também pode apresentar resultados promissores. O método hidrotérmico tem atraído grande atenção como processo de aquecimento de materiais semicondutores devido às suas vantagens cinéticas em comparação com o método tradicionais [11],[12],[13],[14],[4].

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese de Fe_2O_3 via hidrotermal

Para realizar a síntese de Fe_2O_3 foi solubilizado 1mol de Nitrato de ferro III nanohidratado, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ P.A.) em 30 ml de água destilada, a seguir foi adicionado 500 microlitros de hidróxido de amônio. Deixou-se em agitação magnética por 30 min, em seguida a solução foi transferida para um frasco de teflon, selada no hidrotermal e deixado aquecer por 2h à 200°C, como pode ser visto na figura 1. A fim de eliminar o direcionador de rede, a amostra sólida foi tratada à 550°C/2h. A amostra foi chamada de $\text{Fe}_2\text{O}_3_{550}$

Etapas de Caracterização Estrutural

As fases cristalinas das amostras sintetizadas foram determinadas por difração de raios X (DRX), usando um difratômetro *D8 ADVANCE*, equipado com monocromador curvado de

grafite, radiação Cu ($1,54184 \text{ \AA}$) e ânodo fixo de cobre, com varredura 2θ de 5 a 90° , em modo de varredura contínua com largura de passo de $0,02^\circ$ e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}^1$.

Ensaio de foto-oxidação de azul de metileno

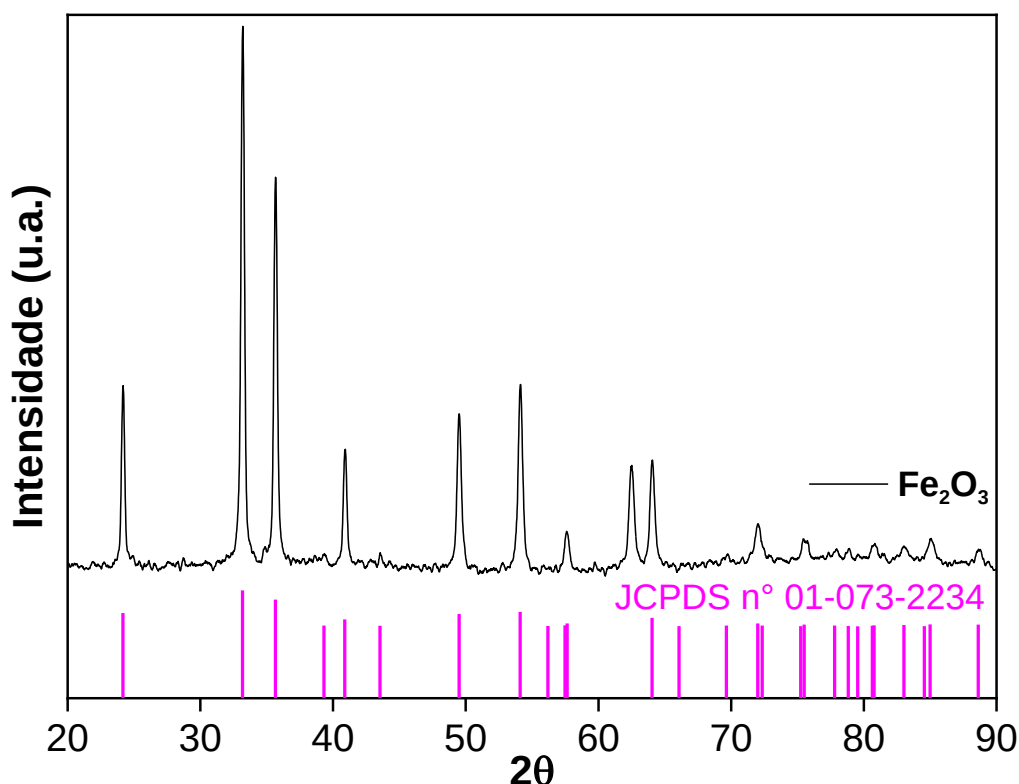
O ensaio de fotodegradação de azul de metileno (AM) foi realizado num sistema desenvolvido no grupo de pesquisa, Núcleo Multidisciplinar de Química Aplicada – NQA do departamento de química – DAQ/IFMA Campus Monte Castelo. Foi utilizado uma fonte de radiação UV (lâmpada de 90 W), num sistema de fotoreator do tipo enfiado. Inicialmente, foi preparada uma solução estoque de 100 ppm de AM, que foi diluída a 5 ppm, da qual pegou-se 50ml e colocou-se no amostrador do equipamento, em seguida, foi ligado a fonte de irradiação UV. Com o passar do tempo, pegaram-se alíquotas da solução, em intervalos de tempo contínuo (0, 5, 10, 20, 30, 60, 120, 180 e 240 min), feita a medida com auxílio do espectrofotômetro, usando a lei de Lambert Beer para calcular as concentrações de AM e devolvida ao sistema cada alíquota para não haver perdas de volume, a partir de uma curva analítica realizada com a mesma solução (5 ppm). Com essa etapa foi possível avaliar o efeito de fotólise, na qual se utilizou apenas a fonte de irradiação UV para fotodegradar o corante. Em ensaio posterior, foram avaliados os efeitos de adsorção e foto-oxidação do catalisador desenvolvido, frente a solução, 5ppm de AM. Nessa etapa, deixou-se 10 mg do catalisador em 50 ml da solução, 5ppm de AM na ausência de Luz UV por 30 min, sob agitação moderada. Em seguida, pegou-se uma alíquota da solução e mediu-se a concentração. A seguir, ligou-se a fonte de irradiação UV e pegou-se alíquotas nos mesmos intervalos de tempo usado na etapa de fotólise, devolvendo cada alíquota ao sistema pelos mesmos motivos. Depois de medidas as concentrações, trataram-se os dados e foram avaliados os efeitos de adsorção de AM na superfície do catalisador, como também a cinética de foto-oxidação de AM.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise Estrutural da amostra sintetizada via hidrotermal

A Figura 1 ilustra o difratograma da amostra, $\text{Fe}_2\text{O}_3_{550}$, tratada termicamente à $550^\circ\text{C}/2\text{h}$, cujos picos apresentaram alta cristalinidade, indicando que o material contém excelente ordenamento atômico. Nele foi identificado fase cristalográfica única de Fe_2O_3 , que foi indexada perfeitamente na ficha cristalográfica JCPDS nº 01-073-2234 com pico na posição, 2θ (24,16; 33,18; 35,87; 40,90; 49,50; 54,11; 62,48 e 64,04) assemelhando-se a fase romboédrica de Fe_2O_3 (hematita). Não foram observados pico referente a qualquer contaminação por outro metal.

Figura 2- Difração de Raios X das amostras de Fe₂O₃_550, tratada à 550°C/2h.

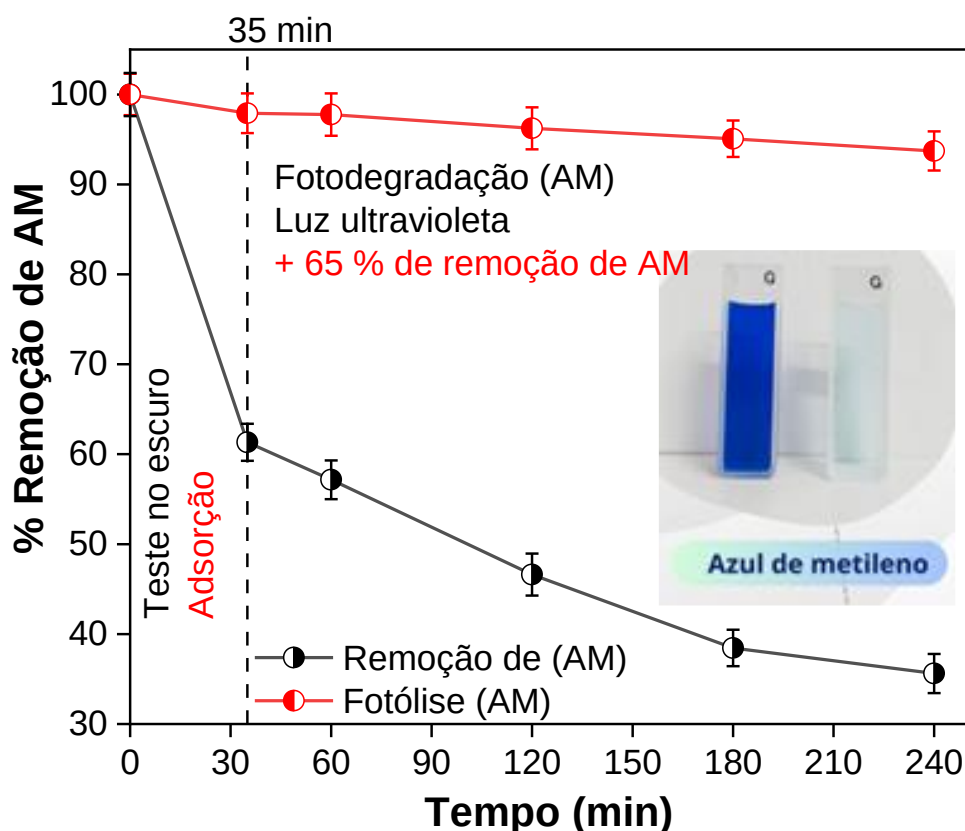


Fonte: Próprio autor, 2023

Avaliação Fotodegradação de Fe₂O₃_550 frente Azul de Metileno

A Figura 3 ilustra o decaimento das concentrações de azul de metileno (AM) num gráfico temporal, nele pode observar que a amostra Fe₂O₃_550 apresentou-se com grande efetividade acelerando a fotodegradação de AM, quando colocado no meio reacional, cuja irradiação na região do ultravioleta foi suficiente para ativá-lo e promover a descoloração de AM, com mais de 85% de remoção. Tonando assim, um material promissor para aplicação em tratamento de águas residuais municipais contaminadas com azul de metileno. Por outro, lado o Fe₂O₃_550 apresentou alta capacidade adsortiva de AM em sua superfície, quando realizado o teste na ausência de luz UV. A Figura 3 apresenta imagens das cubetas do espectrofotômetro, indicando o estágio antes e depois dos processos de adsorção (teste no escuro) e fotodegradação (teste com irradiação de luz UV, nos quais podemos observar nitidamente a descoloração de azul de metileno, antes (solução azul intenso), depois (azul claro).

Figura 9 – Teste de fotodegradação de azul de metileno frente Fe_2O_3 .



Fonte: Próprio autor, 2023

CONCLUSÕES

Foi possível sintetizar Fe_2O_3 (hematita) com fase cristalográfica romboédrica única por meio do método hidrotermal, sob aquecimento a partir de mufla convencional, barateando o processo, deixa-o mais acessível. O teste de fotodegradação frente ao poluente azul de metileno foi eficiente, mostrando que o Fe_2O_3 se constitui um material promissor para remoção de azul de metileno de águas residuais municipais, bem como o referido material apresentou alta capacidade adsorptiva de azul de metileno em sua superfície, potencializando a remoção desse corante do meio aquoso. Novos testes devem ser realizados para elucidar melhor a multifuncionalidade desse material.

REFERÊNCIAS

- [2] NASCIMENTO, Victor Ruan Silva et al. Application of TiO_2 photocatalysts hybridized with carbonaceous for degradation of pharmaceuticals. In: **Development in Wastewater Treatment Research and processes**. Elsevier, 2022. p. 323-348.
- [3] ARSAND, Juliana Bazzan et al. Ocorrência espaço-temporal de contaminantes de preocupação emergente em rios urbanos no sul do Brasil. **Quimosfera**. v. 311, pág. 136814, 2023.
- [4] PALASTRIM, Paulo Antônio Medeiros et al. Síntese, caracterização e aplicação de compostos no sistema Bi_2O_3 : TeO_2 : Nb_2O_5 na fotodegradação do agrotóxico clorpirifós. 2023.

- [5] SILVA, Felipe Gonçalves. Análise teórica do processo de fotodegradação de antibióticos na presença de nanopartículas. 2023.
- [6] CASTAÑEDA, Claudia et al. Nanocompósitos NiO/F–TiO₂ eficientes para fotodegradação de 4-clorofenol. **Quimosfera**, v. 315, pág. 137606, 2023.
- [7] SAEED, Muhammad et al. Photocatalysis: An effective tool for photodegradation of dyes—A review. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-19, 2022.
- [8] BRUZIQUESI, Carlos Giovani Oliveira. Estudo fotoeletroquímico do CuBi₂O₄ modificado com cobalto para produção de hidrogênio via clivagem da água. 2018.
- [9] BERNARDI, Jacqueline Hahn. **Desenvolvimento de Materiais Nanoestruturados para Aplicação em Conversores de Energia e Produção de Hidrogênio**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso.
- [10] WAWRZYNCZYK, Dominika et al. Morphology-and size-dependent spectroscopic properties of Eu³⁺-doped Gd₂O₃ colloidal nanocrystals. **Journal of nanoparticle research**, v. 16, p. 1-13, 2014.
- [11] VISWANATHA, Ranjani et al. Growth of semiconducting nanocrystals of CdS and ZnS. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 7, n. 6, p. 1726-1729, 2007.
- [12] MARINHO, Juliane Z. et al. Effect of Gd 3+ doping on structural and photocatalytic properties of ZnO obtained by facile microwave-hydrothermal method. **SN Applied Sciences**, v. 1, p. 1-13, 2019.
- [13] POMEROY, Michael (Ed.). **Encyclopedia of materials: technical ceramics and glasses**. Elsevier, 2021.