ICAIC
International Conference for Academia and Industry Co-operation

20/11/2023 – 24/11/2023
São Luis - Maranhão - Brasil

IMMSEM
International Meeting in Materials Science and Engineering of Maranhão

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CeO_2-NF/HDL ZnAl COMO ADSORVENTE PARA REMEDIAÇÃO AMBIENTAL

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CeO_2-NF/HDL ZnAl ADSORBENT FOR ENVIRONMENTAL REMEDIATION

Vanessa N. S. Campos[1*], Josefa D. J. Pinto[2], Mayara M. Teixeira[3], Marco A. S. Garcia[1,3], Alex Rojas[2] e Ana C. S. Alcântara[1,3]

1 - Programa de Doutorado em Química Associativo UFMA-IFMA - DQUIM, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), São Luis, MA, Brasil.
2 - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais - PPGEM, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA), São Luis, MA, Brasil.
3 - Programa de Pós Graduação em Química - PPGQUIM, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), São Luis, MA, Brasil.
vanessa_niely@hotmail.com

RESUMO

O presente trabalho enfatiza a importância da remediação ambiental por ser um sério desafio no Brasil devido a falta de infraestrutura em todas regiões acarretando risco a saúde humana e a biodiversidade. Dentre os poluentes orgânicos utilizados encontram-se os herbicidas, os quais são amplamente empregados na agricultura brasileira para o controle de ervas daninhas, causando sérios prejuízos aos solos e águas. Diante do exposto, foi sintetizado via úmida e caracterizado por DRX, FTIR, BET o material híbrido CeO2-NF/HDL ZnAl baseado em semicondutor de terras raras alta área superficial suportado no argilomineral aniônico (HDL), como um promissor adsorvente do herbicida 2,4D. Teste de ponto de carga zero e atividade de adsorção foram realizados como estudos prévios como adsorvente para a remediação ambiental de águas contaminadas com herbicidas.

Palavras-chave: *Síntese, Caracterização, CeO_2-nanofios, Argilomineral, Remediação Ambiental.*

ABSTRACT

This work emphasizes the importance of environmental remediation as it is a serious challenge in Brazil due to the lack of infrastructure in all regions, posing a risk to human health and biodiversity. Among the organic pollutants used are herbicides, which are widely used in Brazilian agriculture to control weeds, causing serious damage to soil and water. In view of the above, the hybrid material CeO2-NF/HDL ZnAl based on a rare earth semiconductor with high surface area supported on anionic clay mineral (HDL) was synthesized via wet method and characterized by XRD, FTIR, BET, as a promising adsorbent for herbicide 2, 4D. Zero charge point test and adsorption activity were carried out as previous studies as an adsorbent for the environmental remediation of water contaminated with herbicides.

Keywords: *Synthesis, Characterization, CeO2 nanowires, Clay mineral, Environmental Remediation.*

INTRODUÇÃO

A remediação ambiental é um desafio crítico no Brasil, com ênfase na contaminação por herbicidas, devido às graves implicações ambientais que essa questão acarreta. O uso descontrolado e excessivo de herbicidas na agricultura brasileira pode levar à contaminação de solos e águas, com consequências negativas para o meio ambiente, a biodiversidade e, em última instância, a saúde humana[1]. Diante dessa problemática, este estudo concentrou-se na síntese e caracterização de um material híbrido denominado CeO_2-NF/HDL ZnAl, com potencial para atuar como um adsorvente altamente eficaz na remoção do herbicida 2,4D. Essa abordagem de pesquisa busca explorar as propriedades únicas resultantes da combinação de semicondutores, como o CeO_2, e argilominerais, como palygorskita, montmorilonita e hidróxidos duplos lamelares, na nanotecnologia[2]. Esses materiais híbridos oferecem uma matriz com características excepcionais para adsorção de poluentes orgânicos. Os semicondutores à base de terras raras, como o CeO_2, são particularmente promissores devido à sua não toxicidade, estabilidade térmica e capacidade de adsorção. No caso do CeO_2 nanofios 1D, esses materiais apresentam grande área superficial e alta relação superfície-volume, o que os torna ideais para a remoção de poluentes orgânicos[3]. Além disso, os hidróxidos duplos lamelares (HDLs), com estrutura semelhante à brucita, destacam-se como sólidos adsorventes eficazes para a remoção de águas residuais, devido às suas propriedades únicas, como grande área superficial, baixo custo de preparação e alta porosidade[4]. Portanto, o objetivo deste estudo foi a síntese e caracterização do material híbrido CeO_2-NF/HDL ZnAl, visando sua aplicação promissora como adsorvente para o herbicida 2,4D, representando um passo importante na busca por soluções ambientalmente sustentáveis para a remoção de poluentes em águas contaminadas.

MATERIAIS E MÉTODOS

- Síntese de nanofios de óxido de cério

A síntese do óxido de cério na morfologia de nanofios foi sintetizada pelo método hidrotérmico de acordo com Borges e colaboradores[5]. Para isso, 35 mL de água deionizada foram colocados em um recipiente de Teflon de 80 mL e adicionando 0,868 g de $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ e 19,6 g de NaOH sob agitação à temperatura ambiente por 1 hora. Após, a solução foi transferida para um teflon com aço inoxidável de 80 mL. A mistura reacional foi colocada em estufa a 100 ºC por 24 h. Após este tempo, deixou-se o recipiente de teflon atingir a temperatura ambiente, e uma pasta amarela clara obtida foi coletada, lavada e seca em estufa à 60 ºC por 12 horas.

- Síntese do Hidróxido Duplo Lamelar - HDL ZnAl

Hidróxido duplo lamelar ZnAl foi preparado pelo método de co-precipitação[6]. Em uma síntese típica, uma mistura contendo 1,85 g de $Zn(NO_3)\cdot 6H_2O$ (6,20 mmol) e 1,16 g de $Al(NO_3)\cdot 9H_2O$ (3,10 mmol) foi dissolvido em 400 mL de água bidestilada. A solução salina aquosa foi adicionada gota a gota com uma bureta a 100 mL de água pura. Simultaneamente, uma solução de NaOH 1 M também foi adicionada gota a gota ao sistema aquoso para manter o pH

controlado entre 9 e 9,5 durante toda a síntese. O controle do pH foi monitorado por um pHmetro. A suspensão resultante foi vigorosamente agitada magneticamente por 24 horas e o produto sólido foi isolado por centrifugação (4.000 rpm), lavado três vezes com água bidestilada e seco durante a noite a 60 ◦C.

- Síntese dos materiais híbridos

A síntese dos materiais híbridos (CeO_2-NF/HDL ZnAl) foi realizada pelo método de impregnação úmida. Inicialmente, a razão 1:1 utilizada entre o semicondutor (CeO_2-NF) e o suporte (HDL ZnAl). Em seguida, foi dispersado 0,1302 g da HDL ZnAl à 50 mL de água deionizada por 1 hora. Em outro béquer, foi dispersado 0,1302 g de CeO_2-NF à 50 mL de água deionizada por 30 min. Após, a solução do HDL ZnAl foi gotejada vagarosamente sob agitação contínua a temperatura ambiente por 24 horas. O produto obtido foi coletado pelo processo de centrifugação e seco em estufa à 60 ºC por 12 h.

- Caracterização dos materiais puro e híbrido

As amostras obtidas foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX) usando BRUKER D8 Advance com faixa de varredura entre 2° e 80° e raios X gerados por um ânodo de Cu (Kα), λ = 1,54056 Å, operando em 30 mA de corrente e 40 kV de potencial. A Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi realizada nos materiais por meio da pastilha de KBr, em modo de transmitância, na região 4000 a 400 cm^{-1}, X varreduras e resolução 4 cm^{-1} (SHIMADZU IR- Prestige-21). A análise de adsorção/dessorção de nitrogênio as amostras foram desgaseificadas a vácuo por 4 h a 100 °C, para determinar as propriedades texturais foi utilizado método BET e BJH **.**

- Ponto de Carga Zero (PCZ)

O ponto de carga zero foi determinado utilizando-se 5 mg do adsorvente puro (CeO_2-NF) e híbrido (CeO_2-NF/HDL ZnAl) foram adicionados em cada Erlenmeyer 25 mL de KCl (0,1 $mol.L^{-1}$) com valores de pH fixados de (2 a 11) sob agitação magnética durante 24 horas. Posteriormente, foi medido o pH com 24 horas. A variação do pH inicial e final (ΔpH) foi avaliada utilizando o pH da Hanna Instruments modelo HI-2002. O PCZ foi determinado usando o ponto de interseção da curva obtida experimentalmente após relacional a variação de pH[7].

- Estudo de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados em triplicata, a partir da agitação mecânica de erlenmeyers de 100 mL contendo 50 mg dos adsorventes (CeO_2-NF, CeO_2-NF/HDL ZnAl) suspensas em 50 mL de solução do herbicida com comprimento de onda 262 nm com concentração de 10 mg L^{-1}. Após o processo de adsorção a suspensão é centrifugada e realizada a determinação da concentração por espectrometria do Uv-vis. Todos os ensaios foram feitos sob agitação constante em temperatura de 25°C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O padrão de DRX relacionado ao material híbrido e aos materiais puros sintetizados pode ser observado no difratograma (Fig. 1), e demonstra que a amostra CeO_2-NF exibe picos característicos de difração correspondentes aos planos (111), (200), (220), (311), (222), (400),

(311) e (420) a 2θ = 28,6°, 33,1°, 47,6°, 56,4°, 59,1°, 69,4°, 76,8° e 79,1°, respectivamente, os quais correspondem à estrutura cúbica centrada na face de fluorita do CeO_2, conforme especificado na folha JCPDS n° 34-0394 [8]. Não foram identificadas impurezas nos resultados de DRX, o que sugere que a amostra de CeO_2 é pura. O argilomineral aniônico exibe picos típicos de difração a 2θ de 8,3°, 19,7° e 27,3°, coincidindo com os planos de reflexão primários (110), (040) e (400). No material híbrido, a intensidade máxima de difração (110) a 8,3° corresponde ao argilomineral. Os picos de difração intensos, característicos de CeO_2 e HDL ZnAl, são observados no material híbrido. Portanto, as medições de DRX confirmam a formação do material híbrido com o suporte em destaque.

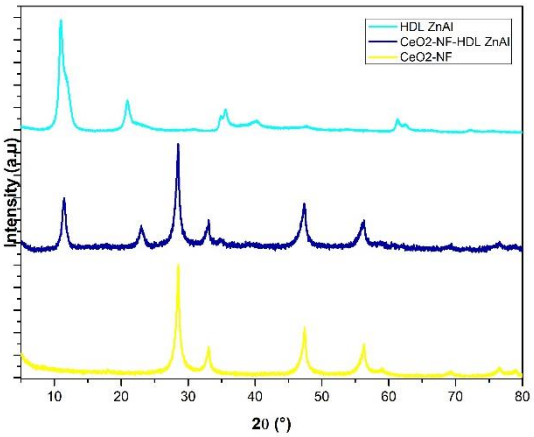


Fig. 1 – Difratograma do material híbrido e os respectivos compostos puros.

No espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Fig. 2), o HDL apresenta duas bandas de absorção em 3695 e 3620 cm^{-1}, relacionadas aos grupos hidroxila. Já no caso do semicondutor, foram observadas bandas em 3415 cm^{-1}, atribuídas à vibração de estiramento $O^{-}H$ em grupos OH^{-}. A absorção máxima em torno de 1464 cm^{-1} é atribuída à vibração de flexão do estiramento C-H, enquanto a banda intensa em 500 cm^{-1} corresponde à vibração de estiramento Ce-O. Além disso, as bandas localizadas em torno de 741, 750 e 1036 cm^{-1} foram atribuídas à vibração assimétrica de estiramento de CO_2.

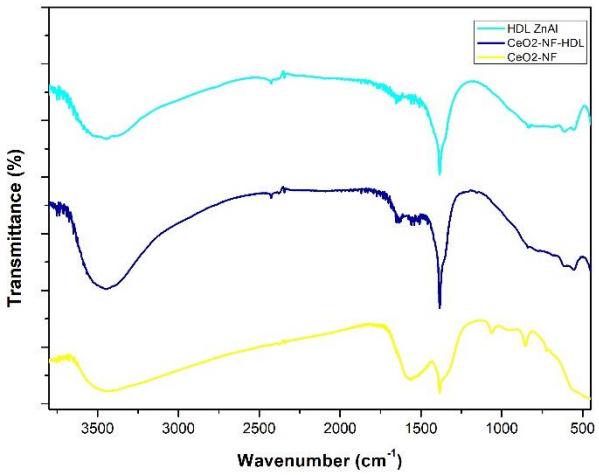


Fig. 2 – Espectro FTIR referente aos materiais sintetizado

Nos parâmetros de estudo de adsorção o material heteroestruturado apresenta uma carga superficial elevada igual a 6,9 (Fig 3), devido à protonação, proveniente do HDL ZnAl, tendo

maior interação com as moléculas do 2,4-D. Obtemos uma curva de calibração para o herbicida 2,4-D, com o coeficiente de correlação (R^2) igual a 0,99847.

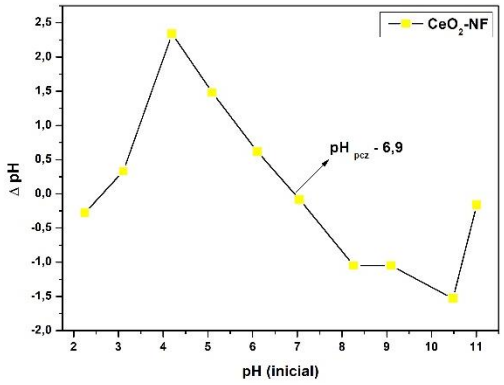


Fig. 3 – Ponto de carga zero dos materiais em estudo: a) CeO_2-NF e b) CeO_2-NF/HDL ZnAl

Os resultados de adsorção são consistentes, o que é notável, considerando que herbicidas são conhecidos por serem substâncias de difícil adsorção devido às suas características químicas complexas e baixa afinidade por muitos materiais adsorventes. A capacidade demonstrada pelo adsorvente CeO_2-NF/HDL ZnAl em adsorver eficientemente o herbicida 2,4-D é particularmente relevante dada a notória resistência à adsorção desses poluentes. Isso ressalta a eficácia desse material na remoção de herbicidas, sugerindo um potencial significativo para a remediação ambiental e a proteção dos recursos hídricos.

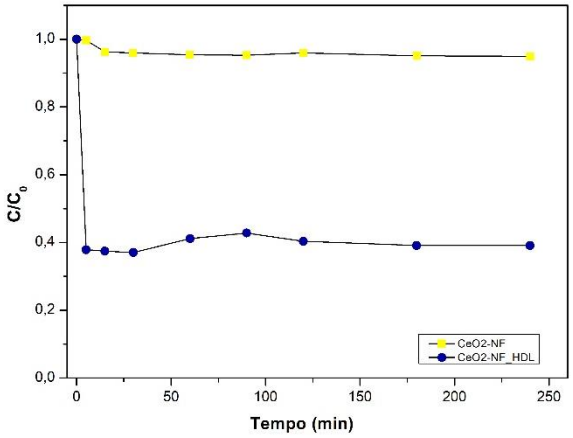


Fig. 4 – Adsorção do herbicida

CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos até o momento, podemos afirmar que a rota de síntese empregada na obtenção do material híbrido CeO_2-NF/HDL ZnAl demonstrou ser promissora no contexto da remediação ambiental. As técnicas de caracterização utilizadas confirmaram a formação tanto do semicondutor quanto do material híbrido, fornecendo informações valiosas sobre suas propriedades estruturais e químicas. Além disso, o teste de ponto de carga zero (PCZ) complementou o estudo, oferecendo insights relevantes sobre a carga superficial dos materiais, o que é fundamental para compreender seu comportamento em relação à adsorção de poluentes

orgânicos. Os estudos preliminares de adsorção também apresentaram resultados satisfatórios, indicando a capacidade do material híbrido CeO_2-NF/HDL ZnAl de adsorver eficazmente o herbicida 2,4D.

AGRADECIMENTOS

O trabalho foi realizado com o apoio da CAPES - Código de Financiamento 001, da FAPEMA (POS-GRAD-02533/21), do CNPq (401840/2021-2), Central Analítica de Química – UFMA e Central Analítica de Materiais - UFMA. V.N.S.C, M.M.T. e A.R. agradecem à CAPES, CNPq e Fapema pela bolsa de doutorado, pós-doutorado e PVE concedida, respectivamente.

REFERÊNCIAS

[1] J. A. Osajima *et al.*, "Au@Ag bimetallic nanoparticles deposited on palygorskite in the presence of TiO2 for enhanced photodegradation activity through synergistic effect," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 28, no. 19, pp. 23995–24007, 2021, doi: 10.1007/s11356-020-11807-8.

[2] Y. Zhang *et al.*, "NanoImpact Nanomaterials-enabled water and wastewater treatment," *IMPACT*, vol. 3–4, pp. 22–39, 2016, doi: 10.1016/j.impact.2016.09.004.

[3] X. F. Yu *et al.*, "Template- and surfactant-free synthesis of ultrathin CeO2 nanowires in a mixed solvent and their superior adsorption capability for water treatment," *Chem. Sci.*, vol. 6, no. 4, pp. 2511–2515, 2015, doi: 10.1039/c5sc00104h.

[4] Z. Yang *et al.*, "Utilization of LDH-based materials as potential adsorbents and photocatalysts for the decontamination of dyes wastewater: A review," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 83, pp. 79415–79436, 2016, doi: 10.1039/c6ra12727d.

[5] L. R. Borges, A. G. M. da Silva, A. H. Braga, L. M. Rossi, M. A. Suller Garcia, and P. Vidinha, "Towards the Effect of Pt0/Ptδ+ and Ce3+ Species at the Surface of CeO2 Crystals: Understanding the Nature of the Interactions under CO Oxidation Conditions," *ChemCatChem*, vol. 13, no. 5, pp. 1340–1354, 2021, doi: 10.1002/cctc.202001621.

[6] A. J. S. Fernandes Júnior *et al.*, "In situ assembling of layered double hydroxide to magadiite layered silicate with enhanced photocatalytic and recycling performance," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 569, no. April, 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.151007.

[7] W. D. C. Santos *et al.*, "Photocatalytic degradation of ciprofloxacin using semiconductor derived from heterostructured ZIF-8-based materials," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 359, no. March, 2023, doi: 10.1016/j.micromeso.2023.112657.