



SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE NANOFOTOCATALISADORES ZnO-CuO SUPORTADOS EM ARGILA PARA DEGRADAÇÃO DE CORANTES EM SOLUÇÃO AQUOSA

Gustavo Polvani Scabora (PIBIC/CNPq/Uem), Edgardo Alfonso Gómez Pineda (Orientador), Ana Adelina Winkler Hechenleitner (Co-orientadora).
e-mail: eagpineda.uem@gmail.com

Universidade Estadual de Maringá/Departamento de Química/Maringá, PR.

Ciências Exatas e da Terra – Química.

Palavras-chave: argila, óxidos semicondutores, fotocatalise heterogênea.

Resumo:

Neste trabalho foram suportados separadamente óxido de zinco (ZnO) e óxido de Cobre (CuO) em argila (Arg) com diferentes proporções em massa. O ZnO foi suportado nas relações de 25, 50 e 75% e o CuO nas relações de 25 e 50%. Também, suportou-se em argila misturas de ZnO e CuO sendo 50% em massa de óxido. Os materiais obtidos foram caracterizados por FTIR, DRX e MEV. Os óxidos foram aplicados na degradação de soluções do corante azul de metileno (MB) para estudo das suas propriedades fotocatalíticas. As melhores eficiências fotocatalíticas foram verificadas quando se utilizou 50 e 75% de ZnO (m/m) suportado na argila.

Introdução

A maioria dos corantes orgânicos utilizados na indústria não são biodegradáveis e seu descarte irregular gera graves problemas para o ambiente. Com o intuito de possibilitar o tratamento e remoção desses corantes dos efluentes industriais até níveis ambientalmente aceitos, vários métodos inovadores vêm sendo desenvolvidos. Dentre esses métodos destaca-se a fotocatalise heterogênea, um processo oxidativo avançado (POA), que utiliza catalisadores em suspensão sob irradiação UV ou UV-Vis. No entanto, a dificuldade na remoção dos nanocatalisadores após o processo fotocatalítico limita as aplicações práticas desses materiais. Devido a isto, diversos pesquisadores tentam suportar esses nanofotocatalisadores em um substrato (SHI-QIAN, 2014), de tal forma que possam ser removidos da solução de forma mais fácil. O ZnO é um semicondutor com ampla energia de banda gap (3,37 eV) que apresenta boa eficiência fotocatalítica na degradação de corantes quando comparado com o TiO₂ devido ao seu baixo custo e disponibilidade comercial. A atividade fotocatalítica do ZnO



pode ser melhorada através do acoplamento de outro óxido semiconductor, o que pode reduzir a energia de banda gap possibilitando absorção na região do espectro visível. O CuO é um semiconductor que possui energia de banda gap de 1,7 eV e tem sido empregado juntamente com o ZnO em processos fotocatalíticos.

Materiais e métodos

Óxido de zinco e de cobre suportados sobre argila (tijolo de construção) foram sintetizados utilizando-se soluções de sacarose comercial e de nitrato do metal com o substrato em suspensão. A sacarose foi solubilizada com agitação magnética em aproximadamente 50 mL de água destilada por 30 min. Em seguida, uma solução aquosa de nitrato do metal foi adicionada à solução de sacarose, mantendo-se em agitação por 2 horas. Adicionou-se a argila e a agitação foi mantida por mais 2 horas e então aquecida a aproximadamente 250°C para evaporação da água. O pó obtido foi calcinado por 6 horas a 600°C. Os óxidos obtidos foram caracterizados por Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difratomia de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As eficiências fotocatalíticas dos materiais obtidos foram analisadas a partir da descoloração de soluções aquosas do corante MB a 4 mg L⁻¹ e utilizando-se as relações de 400mL/40mg e 400mL/80mg (volume de solução/massa de catalisador). Como fonte de irradiação foi utilizada uma lâmpada de vapor de mercúrio com bulbo com fluência média de 43,82 J m⁻² s⁻¹ e uma lâmpada de vapor de mercúrio sem bulbo. A descoloração das soluções foi monitorada por espectrofotometria UV-Vis.

Resultados e Discussão

As análises de DRX das amostras de argila (Arg) e argila com ZnO em diferentes proporções em massa permitiram observar que os picos em $2\theta = 20,81^\circ$, $2\theta = 26,61^\circ$ e $2\theta = 50,12^\circ$ são devidos a presença de sílica. Nos difratogramas para as amostras de argila com ZnO, verificou-se picos em $2\theta = 31,94^\circ$, $2\theta = 34,54^\circ$, $2\theta = 36,40^\circ$, $2\theta = 47,76^\circ$ e $2\theta = 62,98^\circ$ característicos do ZnO com estrutura hexagonal do tipo wurtzita (HABIBI, 2014). Nos difratogramas para a argila com CuO, os picos em $2\theta = 32,63^\circ$, $2\theta = 35,63^\circ$, $2\theta = 38,71^\circ$, $2\theta = 48,76^\circ$ e $2\theta = 61,63^\circ$ são devidos ao CuO com estrutura monoclinica.

Os espectros de FTIR obtidos para as amostras apresentaram bandas na região de 430-550 cm⁻¹ referentes à ligação metal-oxigênio. Atribuiu-se as bandas na região de 980-1200 cm⁻¹ ao estiramento Si-O-Si. As bandas na região de 1380-1540 cm⁻¹ indicaram a presença de nitrato e carbonato



residuais do processo de síntese. Ainda, as bandas nas regiões de $1630-1650\text{ cm}^{-1}$ e $3000-3700\text{ cm}^{-1}$ são características de grupos O-H e indicaram a presença de água adsorvida na superfície do material.

A Figura 01 apresenta os resultados fotocatalíticos obtidos para alguns materiais de argila com óxidos suportados utilizando-se soluções de MB e lâmpadas de vapor de mercúrio com e sem bulbo.

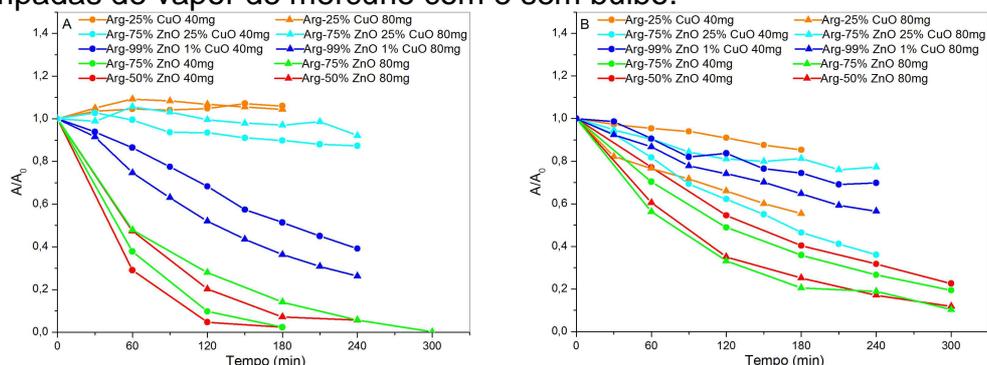


Figura 01 – Absorbâncias relativas para a Arg-50%ZnO, Arg-75%ZnO, Arg-25%CuO, Arg-75%ZnO 25%CuO e Arg-99%ZnO 1%CuO nas relações de 400mL/40mg e 400mL/80mg utilizando fonte de irradiação com bulbo (A) e sem bulbo (B).

Na Figura 01 – (A) podemos observar os gráficos referentes aos processos fotocatalíticos utilizando-se fonte de irradiação com bulbo (principalmente radiação visível). Os materiais de argila com 50 e 75% de ZnO suportado apresentaram as melhores eficiências fotocatalíticas, ambos degradando cerca de 98% da solução de MB em 180 min quando se utiliza 40 mg de catalisador, no entanto, com 80 mg desses catalisadores observa-se que a degradação do corante diminui, o que pode ser atribuído a turbidez da solução que faz com que parte do catalisador não seja excitado. Observa-se ainda que a amostra Arg-99%ZnO 1%CuO degrada cerca de 61% e 74% da solução do corante respectivamente com 40 e 80 mg de catalisador em 240 min de irradiação. Porém, utilizando 40 e 80 mg dos materiais de Arg-25%CuO e Arg-75%ZnO 25%CuO não são observadas degradações significativas das soluções de MB. Isso pode ser associado à ausência de eficiência fotocatalítica do CuO suportado quando se utiliza fonte de irradiação com bulbo.

Na Figura 01 – (B) se apresentam as curvas de absorbâncias relativas para os experimentos com fonte de irradiação sem bulbo (radiação UV-Vis com comprimento de onda maior ou igual a 254 nm). Os materiais de argila com 50 e 75% de ZnO tem sua eficiência fotocatalítica diminuída quando comparado ao processo utilizando luz visível. Por outro lado, as eficiências fotocatalíticas da Arg-25%CuO e Arg-75%ZnO 25%CuO são melhoradas. Utilizando o material Arg-99%ZnO 1%CuO, verifica-se uma diminuição na



degradação da solução para ambas as concentrações de catalisador. Observar-se que para os processos utilizando radiação visível e para os utilizando UV-Vis, a eficiência fotocatalítica dos materiais com ZnO suportado em argila é melhor que a eficiência das demais amostras, mesmo comparativamente com os materiais que possuem uma mistura de ZnO e CuO suportado, e tendo o CuO suportado em argila sua eficiência fotocatalítica melhorada com radiação UV-Vis. A Tabela 01 apresenta as constantes de velocidade e ordem de reação para os materiais de argila com ZnO suportado.

Tabela 01 – Resultados do processo fotocatalítico utilizando 40 e 80 mg de argila com 50 e 75% de ZnO suportado e fonte de irradiação com bulbo.

Amostra	Ordem de reação	K (min ⁻¹)	R ²
Arg-50% ZnO 80 c	1	0,013	0,98
Arg-50% ZnO 40 c	1	0,022	0,98
Arg-75% ZnO 80 c	1	0,011	0,99
Arg-75% ZnO 40 c	1	0,021	0,99

Conclusões

ZnO e CuO foram depositados na superfície da argila em diferentes porcentagens em massa. O tamanho de cristalito do ZnO suportado na argila foi de 35 nm e do CuO de 34 nm. Os materiais de Arg com 50 e 75% de ZnO suportado apresentaram as melhores eficiências fotocatalíticas, nas relações de 40 e 80 mg de catalisador para 400 mL de solução utilizando fonte de irradiação com bulbo. A eficiência fotocatalítica da Arg com CuO suportado aumentou quando foi utilizada fonte de irradiação sem bulbo.

Agradecimentos

Ao PIBIC/CNPq/UEM/Fundação Araucária e ao DQI/UEM.

Referências

HABIBI, M. H.; KARIMI, B. Application of impregnation combustion method for fabrication of nanostructure CuO/ZnO composite oxide: XRD, FESEM, DRS and FTIR study. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 1566-1570, 2014.

SHI-QIAN, L.; PEI-JIANG, Z.; et al. Effective photocatalytic decolorization of methylene blue utilizing ZnO/rectorite nanocomposite under simulated solar irradiation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 616, p. 227-234, 2014.