



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

Gustavo Polvani Scabora (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Edgardo Alfonso Gómez Pineda (Orientador), e-mail: eagpineda.uem@gmail.com

Universidade Estadual de Maringá/Centro de Ciências Exatas/Maringá, PR.

Ciências Exatas e da Terra – Química.

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

Resumo:

Neste trabalho, foram sintetizados óxido de zinco (ZnO) não suportado e materiais de argila (Arg) com ZnO suportado em diferentes proporções em massa. As proporções utilizadas foram Arg com 25, 50 e 75% de ZnO. Os materiais obtidos, juntamente com a Arg pura (sem óxido na superfície), foram caracterizados por DRX, FTIR e MEV. Os materiais foram aplicados na degradação de soluções aquosas do corante vermelho direto 75 (DR75) a 35 mg L⁻¹ e do corante azul direto 71 (DB71) a 20 mg L⁻¹, para estudo das suas propriedades fotocatalíticas. Estudou-se a influência do tipo de catalisador e do pH da solução do corante na eficiência dos processos fotocatalíticos. Para ambos os corantes, em relação à massa de ZnO presente na suspensão, as melhores eficiências fotocatalíticas foram obtidas utilizando Arg-75% ZnO (m/m), em pH = 11.

Introdução:

As indústrias representam uma das principais fontes de poluição dos corpos d'água devido à presença, em seus efluentes, de compostos não biodegradáveis e tóxicos. Dentre esses compostos, destacam-se os corantes orgânicos, gerados principalmente pelas indústrias têxteis, que diminuem a penetração da luz solar no corpo da água, prejudicando a fotossíntese, além de serem potencialmente tóxicos e carcinogênicos, oferecendo riscos à vida aquática e as pessoas. Atualmente, uma alternativa aos métodos convencionais de tratamento, os quais não são totalmente eficazes na remoção dos corantes dos efluentes industriais, é representada pela fotocatalise heterogênea, um tipo de processo oxidativo avançado, que utiliza catalisadores sólidos em suspensão e uma fonte de irradiação UV ou UV-Vis, juntamente com radicais hidroxila gerados. Dentre os catalisadores





utilizados, nanomateriais de TiO_2 e de ZnO têm ganhado destaque. No entanto, recentemente o ZnO vêm sendo estudado como uma alternativa ao TiO_2 , devido ao menor custo e a elevada atividade em diferentes processos fotoquímicos, apresentando energia de banda gap de 3,37 eV. Considerando que esses nanomateriais impõem dificuldades na sua remoção da suspensão, após a realização do processo fotocatalítico, devido ao tamanho que apresentam, uma alternativa tem sido suportar esses nanomateriais na superfície de outros materiais, como argilas e zeólitas (HADJLTAIEF, 2016).

Materiais e Métodos:

Os materiais de ZnO suportado sobre Arg (tijolo de construção) em diferentes proporções em massa foram sintetizados a partir de soluções de sacarose comercial e de nitrato do metal, com o substrato em suspensão. A sacarose foi solubilizada, em um béquer de 250 mL, com água destilada, sendo a solução mantida em agitação magnética durante 30 min. Na sequência, a solução do nitrato do metal foi adicionada a solução de sacarose, mantendo-se a agitação por mais 2 horas. Adicionou-se então a argila, a agitação foi mantida por mais 2 horas e então a solução foi aquecida a aproximadamente 250°C para evaporação da água. O pó precursor obtido foi calcinado a 600°C durante 6 horas. O material de ZnO não suportado foi obtido de forma similar, apenas retirando a Arg do processo de síntese. Os materiais obtidos foram caracterizados por Difractometria de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As eficiências fotocatalíticas dos materiais obtidos foram estudadas a partir da descoloração de soluções aquosas do corante DR75 a 35 mg mL^{-1} e do corante DB71 a 20 mg mL^{-1} , utilizando-se 80 mg de catalisador em 400 mL de solução, na presença de radiação visível emitida por uma lâmpada de vapor de Hg com bulbo. A descoloração das soluções foi monitorada por espectrofotometria UV-Vis.

Resultados e Discussão:

Os difratogramas de DRX para as amostras de Arg e de Arg com ZnO suportado apresentam picos em $2\theta=20,9^\circ$, $26,7^\circ$ e $50,2^\circ$, característicos da presença de sílica. Nos difratogramas para as amostra de Arg com ZnO , os picos em $2\theta=31,8^\circ$, $34,5^\circ$ e $36,3^\circ$ caracterizam a presença de ZnO com uma estrutura hexagonal do tipo wurtzita (JEYASUBRAMANIAN, 2015). Os espectros de FTIR, obtidos para as amostras, apresentam bandas de absorção na região de $400\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$, características da ligação metal –





oxigênio. As bandas na região de $980-1200\text{ cm}^{-1}$ são referentes ao estiramento Si – O – Si. Atribui-se as bandas em 3460 e 1640 cm^{-1} à absorção de água pelas amostras, sendo características dos grupos O – H.

A Figura 01 apresenta os resultados fotocatalíticos obtidos utilizando-se os corantes DR75 e DB71 na ausência de catalisador e na presença de Arg, ZnO e Arg com ZnO suportado, utilizados como catalisadores.

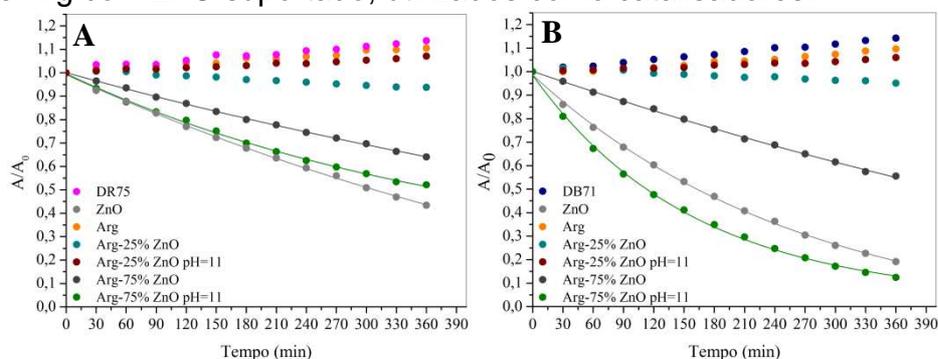


Figura 01 – Gráficos de absorbâncias relativas sem catalisador (DR75 e DB71) e com catalisador: ZnO, Arg, Arg-25% ZnO, Arg-25% ZnO pH=11, Arg-75% ZnO e Arg-75% ZnO pH=11, utilizando soluções aquosas de DR75 (A) e de DB71 (B) – 400 mL de solução aquosa do corante e 80 mg de catalisador, em todos os experimentos.

Na Figura 1 – A, referente aos resultados obtidos utilizando o corante DR75, verifica-se que a solução sofreu a maior degradação na presença de ZnO como catalisador, sendo a solução do corante degradada em aproximadamente 57%. Na presença de Arg-75% ZnO, com a solução do corante possuindo pH=11, a degradação é maior comparativamente com os resultados obtidos quando o mesmo catalisador é aplicado sem alteração do pH da solução, havendo uma degradação de 48% e 36% da solução do corante, respectivamente. Pode-se observar que utilizando a Arg-75% ZnO, em ambas as condições de pH, a degradação da solução é menor comparativamente com a degradação na presença do ZnO. No entanto, em relação à massa de óxido presente na suspensão, a eficiência fotocatalítica apresentada pelo material de Arg-75% ZnO, em pH=11, é maior que a do material de ZnO, pois de toda a massa de catalisador adicionada, uma parte corresponde a massa da argila, ao contrário do material de ZnO, em que todo o material adicionado é óxido.

Na Figura 1 – B, onde são apresentados os resultados obtidos utilizando o corante DB71, verifica-se que a maior eficiência fotocatalítica foi





apresentada pela amostra de Arg-75% ZnO, aplicada na solução do corante com pH=11, sendo a degradação da solução de aproximadamente 88%. Quando o mesmo catalisador é aplicado na solução do corante sem alteração do pH, a eficiência fotocatalítica diminui consideravelmente, com a degradação da solução do corante caindo para 44%. Na presença da amostra de ZnO, a solução é degradada em aproximadamente 81%, valor um pouco menor comparativamente ao obtido na presença de Arg-75% ZnO em pH=11. A eficiência fotocatalítica do material de Arg-75% ZnO é ainda melhor, comparativamente com o material de ZnO, quando se considera a massa de óxido presente na suspensão, sendo menor quando se utiliza o material de Arg com ZnO suportado. Para ambos os corantes, observa-se que na ausência de catalisador e na presença de Arg ou Arg-25% ZnO (em ambas as condições de pH da solução) como catalisadores, as soluções dos corantes não são degradadas ao longo dos 360 min de reação.

Conclusões:

Foram sintetizados materiais de ZnO não suportado e de ZnO depositado na superfície da Arg em diferentes proporções em massa. O tamanho médio de cristalito do ZnO suportado na Arg foi de 64 nm. Em relação à massa de óxido presente na suspensão, o material de Arg-75% ZnO, aplicado na solução do corante com pH=11, apresentou a melhor eficiência fotocatalítica para ambos os corantes estudados. Outra vantagem apresentada pelo material de Arg-75% ZnO, comparativamente com o ZnO não suportado, está na maior facilidade de remoção do material suportado da suspensão, podendo ser facilmente removido por filtração ou centrifugação.

Agradecimentos:

Ao PIBIC/CNPq/UEM/Fundação Araucária e aos meus orientadores.

Referências:

HADJLTAIEF, H. B.; *et al.* Photocatalytic degradation of methyl green dye in aqueous solution over natural clay-supported ZnO–TiO₂ catalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 315, p. 25-33, 2016.

JEYASUBRAMANIAN, K., *et al.* Photo-catalytic degradation of methyl violet dye using zinc oxide nano particles prepared by a novel precipitation method and its anti-bacterial activities. **Journal of Water Process Engineering**, v. 8, p. 35-44, 2015.

