

Síntese, Caracterização e Aplicação de Óxido de Zinco Nanoestruturado Suportado em Argila Expandida como Catalisador em Degradação de Corantes.

Mariana Cecília da Silva (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Edgardo Alfonso Gómes 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: Nanopartículas, Óxido de Zinco, Fotocatalise, biolubrificante.

Resumo:

Neste trabalho foi sintetizado e suportado óxido de zinco sobre argila expandida nas proporções de 25, 50 e 75 % em massa. Também sintetizou-se óxido de zinco puro. As amostras obtidas foram caracterizadas por FTIR, MEV e DRX. Os materiais foram empregados na degradação do corante Azul de Metileno possibilitando o estudo fotocatalítico. A amostra ZnO-75% foi a que apresentou melhor eficiência fotocatalítica degradando 83,19% do corante. Também foi feito o estudo da aplicação dos catalisadores na reação de acetilação de triéster de ácido ricinoleico com anidrido acético, notando-se uma mudança na estrutura química do ácido, permitindo que o mesmo seja usado como biolubrificante. Obteve-se um maior rendimento para a amostra de Argila pura sendo esse de 57,33%.

Introdução:

Nas últimas décadas os problemas ambientais vem se agravando e se tornando cada vez mais frequentes. Dentre esses problemas surge a contaminação de águas naturais, onde o setor têxtil tem destaque já que seu parque industrial gera grandes volumes de efluentes, os quais, devem ser devidamente tratados. Um dos métodos de tratamento é a fotocatalise heterogênea, um processo oxidativo avançado (POA), que utiliza catalisadores em suspensão sob irradiação UV ou UV-Vis. O ZnO tem sido extensivamente estudado como semicondutor catalítico devido a sua ampla banda gap indireta de 3,2 eV, a qual é semelhante à do TiO. Outro problema ambiental está associado ao uso de combustíveis fósseis, logo aumentou-se a atenção em produtos que podem ser totalmente ou, pelo menos parcialmente, derivados de matérias-primas renováveis. Por este motivo, foi intensificado o interesse em óleos de origem vegetal como bases para lubrificantes. No decorrer deste trabalho foi estudado a utilização das amostras de ZnO suportado e de Argila pura como catalisador heterogêneo na acetilação do óleo de mamona. Sob a perspectiva do motor, a polaridade do biolubrificante do óleo de mamona induz altos valores de viscosidade, tensão superficial e ponto de ebulição, o que, por sua vez, torna a atomização do combustível mais difícil e tem um impacto importante nos processos subsequentes de evaporação e combustão [BUENO, ANDRÉ, 2017].

Materiais e métodos:

Fotocatalíse:

Óxido de zinco suportado em argila expandida foi sintetizado utilizando sacarose e nitrato de zinco. Solubilizou-se a sacarose sob agitação magnética por 30 min. Posteriormente uma solução aquosa de nitrato de zinco foi adicionada a solução de sacarose mantendo a agitação por 2 horas. A solução foi aquecida até a evaporação da água. O pó resultante foi calcinado por 6 horas a 600 °C. Os materiais obtidos foram caracterizados por Difractometria de Raios-X, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier e Microscopia Eletrônica de Varredura. O estudo fotocatalítico foi feito por um espectrofotômetro UV-Vis, CARRY-50, onde coletou-se alíquotas de solução de azul de Metileno 4 mg L⁻¹ de 30 em 30 minutos. Como fonte de irradiação utilizou-se uma lâmpada de vapor de mercúrio com bulbo com fluência de 43,82 J m⁻² s⁻¹, durante todo processo de fotocatalíse a solução foi submetida a agitação magnética.

Biolubrificante:

Foi colocado no reator o anidrido acético segundo o grau de substituição desejado, 10 g de óleo de Mamona e o catalisador na proporção de 10% (m/m). A mistura foi deixada sobre agitação mecânica durante 2 horas. Após o fim da reação retirou-se o catalisador da mistura por meio de centrifugação, a solução restante foi depositada em um funil de separação.

Foi adicionado ao funil uma solução saturada de NaCl, descartando posteriormente a fase aquosa. Adicionou-se à fase remanescente uma solução de NaHCO₃ a 5% (m/v) até que a solução atingisse pH 6, descartando-se novamente a fase aquosa restando a fase orgânica. Adicionou-se sulfato de sódio anidro em quantidade suficiente para que a humidade da amostra fosse retirada.

Resultados e Discussão:

A análise DRX da amostra de ZnO puro está de acordo com o cartão JCPDS 33-1374, correspondendo ao ZnO com estrutura hexagonal do tipo wurtzita [JEYASUBRAMANIAN, K, 2015]. Já o difratograma da argila expandida pura apresenta picos referentes a 2θ = 20.9°, 26.6°, 31.1°, 36.6°, 39.5°, 42.4°, 44.6°, 50.0°, 64.8°, e 67.9° característicos da presença de SiO₂ [BEDDIAF, 2015]. Nota-se no difratograma das amostras um aumento dos picos característicos do ZnO e uma diminuição dos picos da argila, com o aumento do teor de ZnO. No FTIR das amostras sintetizadas, observa-se bandas região de 400-500 cm⁻¹ que podem ser atribuídas às ligações Zn-O (metal-oxigênio). Na região de 850-1300 cm⁻¹ há bandas que caracterizam-se pela ligação Si-O-Si. É interessante notar que o pico da região de 850-1300 cm⁻¹ não é encontrado na amostra de ZnO puro e sim nas amostras de argila expandida pura e ZnO suportado na diferentes proporções em massa, indicando que houve a deposição do ZnO na superfície da argila expandida, nota-se que o pico referente à ligação metal-oxigênio vai diminuindo de intensidade à medida que a quantidade de ZnO vai se atenuando. Os picos na região de 3400 cm⁻¹ indicam a presença da ligação O-H atribuída a adsorção de água pela amostra.

Na figura 1 apresenta-se os resultados fotocatalíticos obtidos pelas amostras na degradação do corante azul de metileno.

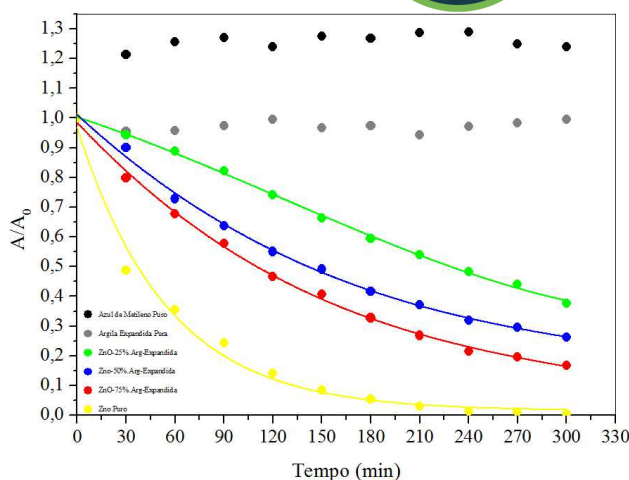


Figura 1: Gráfico de absorvâncias relativas sem catalisador (AM) e com catalisador: ZnO, Arg-Expandida, Arg-25% ZnO, Arg-75% ZnO - 400 mL de solução aquosa de AM a 0,4 mg L⁻¹ e 80 mg de catalisador.

Como pode-se observar na figura 1 há uma degradação do corante nos casos em que são usadas as amostras que possuem óxido de zinco, sendo possível notar durante a realização do experimento uma descoloração da solução. Na presença de ZnO suportado (Arg-75% ZnO) obteve-se uma degradação de 83,2 % da solução após 300 minutos de irradiação. Para ZnO suportado (Arg-50% ZnO) observou-se uma degradação de 73,7% do corante em 300 minutos de irradiação. ZnO suportado (Arg-25% ZnO) degradou 62,4% da solução durante os 300 minutos de irradiação. O ZnO puro degradou 99,5% do corante Azul de Metileno. Ainda segundo o gráfico da figura 1, nota-se que a Argila Expandida não possui atividade fotocatalítica e o corante na ausência de catalisador não foi degradado. A amostra de Arg-25% ZnO apresenta o melhor custo benefício, pois há uma maior degradação de corante por unidade de massa de ZnO, sendo essa de 3,1210 g⁻¹.

Tabela 1: Resultados obtidos para os processos fotocatalíticos com o corante AM, utilizando como catalisador ZnO suportado em argila expandida nas proporções 25, 50 e 75 % em massa e ZnO puro.

Amostra	Ordem de reação	K(min ⁻¹)	R ²
Arg-ZnO 75%	1	0,0064	0,9978
Arg-ZnO 50%	1	0,0058	0,9966
Arg-ZnO 25%	1	0,0009	0,9964
ZnO Puro	1	0,0182	0,9953

A figura 2 apresenta Os espectros de FTIR para as amostras de óleo de mamona triacetiladas utilizando-se as amostras de Argila Pura, e ZnO suportado.

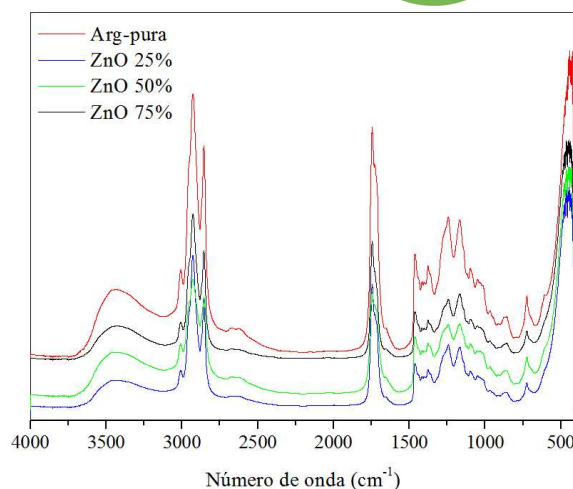


Figura 2: Espectro FTIR do óleo de mamona triacetilado utilizando Argila Pura e ZnO suportado como catalisador.

Observa-se na figura 2 bandas em torno de 3500 cm^{-1} referentes aos grupos O-H presentes no ácido ricinoleico, os picos de 1736 cm^{-1} refere-se ao grupo carbonila, as bandas de 2924 cm^{-1} referentes aos alongamentos da ligações C-H dos carbonos sp^3 e sp^2 .

Conclusões:

Conclui-se que as amostras de 25, 50 e 75% de ZnO com argila expandida possuem atividade fotocatalítica, onde a amostra de 75% possui a maior eficiência, em contrapartida a amostra ZnO 25% apresenta o melhor custo benefício. Em relação ao processo de acetilação do óleo de Mamona tem-se que a amostra de Argila pura obteve o maior rendimento, mas não se observaram diferenças significativas de rendimento ao incorporar ZnO sobre a argila expandida.

Agradecimentos:

Ao programa PIBIC/CNPq/UEM/Fundação Araucária, ao Departamento de Química UEM e ao Professor Doutor Edgardo Alfonso Gómes Pineda pela oportunidade de realização deste projeto.

Referências:

BEDDIAF, S.; *et al.* The determination of some crystallographic parameters of quartz, in the sand dunes of Ouargla, Algeria. **Journal of African Earth Sciences**, v. 106, p. 129-133, 2015.

BUENO, ANDRÉ, *et al.* Performance and emissions characteristics of castor oil biodiesel fuel blends. **Applied Thermal Engineering** 125 (2017) 559–566.

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.