

PROJETO DE FOTOCATALISADORES A PARTIR DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO DERIVADOS DE BIOMASSA

Luiz Gustavo Sakaguti (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Leonardo Zavilenski Fogaça (Coorientador), Vagner Roberto Batistela, Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante (Orientadora). E-mail: ra112367@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Maringá, PR.

Tecnologia Química: Tratamentos e Aproveitamento de Rejeitos.

Palavras-chave: fotocatalise; pontos quânticos de carbono; degradação de poluentes orgânicos.

RESUMO

A presença de poluentes orgânicos complexos em efluentes implicam num uso excessivo de oxidantes para um tratamento adequado, sendo assim, uma alternativa promissora no tratamento de poluentes orgânicos é a fotocatalise heterogênea como processo oxidativo avançado. Objetivou-se com o presente trabalho o desenvolvimento de heteroestruturas de óxidos de zinco (ZnO) e pontos quânticos de carbono (CQDs) através de método hidrotérmico para utilização em reações fotocatalíticas de degradação de corante Azul de Metileno. Os ensaios foram conduzidos em mini-reator batelada com volume reacional de 3 mL, agitação magnética e irradiação UV. Os resultados obtidos demonstraram um aumento da degradação e da constante cinética com o aumento da concentração de CQD, obtendo-se, para o catalisador isento de qualquer massa de CQD, uma constante cinética de $0,122 \text{ min}^{-1}$, enquanto que, para uma concentração de 1,5% m/m de CQD, obteve-se uma constante cinética igual a $0,316 \text{ min}^{-1}$, observando-se então um aumento de aproximadamente 159% no desempenho do ZnO. Dessa forma a heteroestrutura apresenta uma boa sinergia na degradação de compostos orgânicos, indicando uma possível redução da energia de *bandgap* do semicondutor, tornando o fotocatalisador promissor para aplicação em luz visível.

INTRODUÇÃO

O óxido de zinco (ZnO) possui grande destaque frente aos demais catalisadores utilizados na degradação de moléculas orgânicas, uma vez que apresenta uma maior capacidade de absorção em regiões próximas ao ultravioleta e uma boa biocompatibilidade, além disso, tal semicondutor também possui uma alta mobilidade de elétrons. No entanto, o ZnO demonstra valores elevados de *bandgap* e tendência de aglomeração das partículas durante uma reação fotocatalítica, ocasionando na redução da eficiência do semicondutor (MISHRA et al., 2023). Os pontos quânticos de carbono (CQDs) são materiais carbonáceos de dimensão zero que apresentam características bem específicas, como a fotoluminescência, alta dispersão em água e alta biocompatibilidade, além disso, propriedades como

energia de *bandgap* e região de absorção estão intrinsecamente ligadas ao tamanho do particulado (SENGUPTA et al., 2023). Estudos recentes demonstram que uma heterojunção entre semicondutores e CQDs, implica numa redução da energia de *bandgap* e recombinação eletrônica, despertando um grande interesse para aplicações com luz visível (SODEIFIAN; BEHNOOD, 2020).

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese dos catalisadores ZnO@BCQD

Para a síntese dos catalisadores, uma quantidade de 1 g de ZnO foi dispersa em 50 mL de água deionizada. Com base na relação entre a massa final obtida e o volume liofilizado de pontos quânticos de carbono derivados de biomassa (BCQD), adicionaram-se volumes proporcionais a 0%, 0,5%, 1,0% e 1,5% da massa de BCQD em relação à massa do catalisador. A solução foi então submetida a agitação magnética por 24 horas. Em seguida, utilizou-se o processo hidrotérmico a uma temperatura de 160 °C por 4 horas. O material resultante foi seco em uma estufa a 60 °C durante uma noite. Os catalisadores foram nomeados de acordo com a quantidade de BCQD presente, sendo denominados respectivamente como ZnOHT, ZnO@BCQD0.5, ZnO@BCQD1.0 e ZnO@BCQD1.5 para as concentrações de 0%, 0,5%, 1,0% e 1,5% de BCQD.

Ensaio Fotocatalítico

Os ensaios foram conduzidos mediante a dispersão de 3 mg do catalisador em 10 mL de uma solução de azul de metileno $8,5 \cdot 10^{-6}$ M e pH 6,10. Em seguida, a solução foi agitada brevemente por recirculação manual através de micropipeta automática. Foram adicionados 2 mL da solução contendo o catalisador e 1 mL da solução de azul de metileno a uma cubeta de quartzo, totalizando a dosagem de $0,20 \text{ g L}^{-1}$ de fotocatalisador. A solução foi mantida em agitação, sem exposição a qualquer fonte de luz, por um período de 30 minutos para equilíbrio de adsorção do material. Posteriormente, a solução foi irradiada com um LED UV de 5 W (365 nm) por 60 minutos, com leituras realizadas em intervalos de 0, 10, 20, 30, 45 e 60 minutos após o início da reação utilizando um espectrofotômetro Shimadzu UV-1800.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os pontos normalizados relativos à cinética e as curvas ajustadas relativas à uma reação de primeira ordem obtidas através de regressão não-linear estão apresentadas na figura 1.

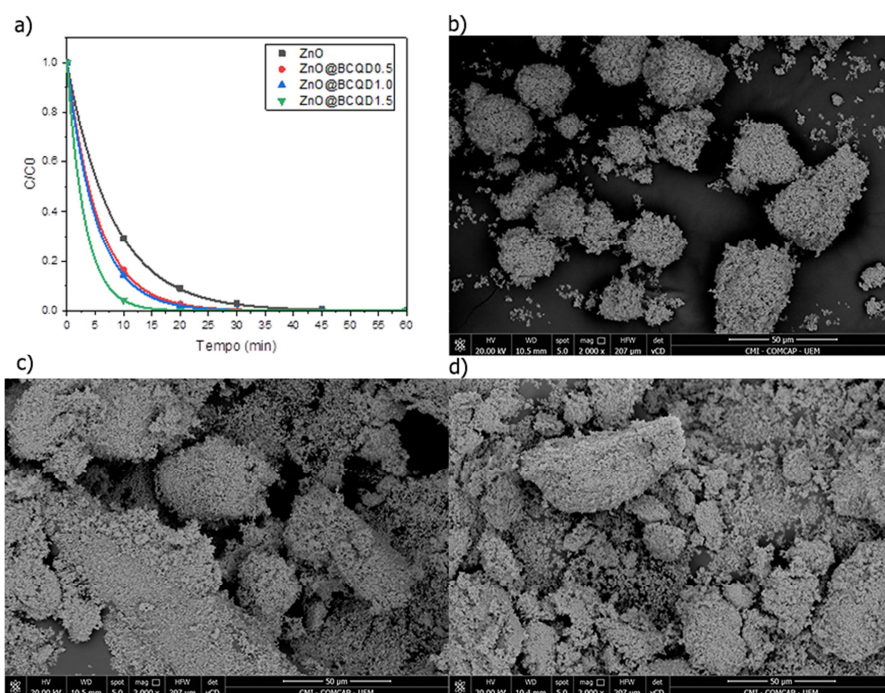


Figura 1 – Dados experimentais dos ensaios fotocatalíticos. A) Curvas ajustadas à reação fotocatalítica de primeira ordem em concentração de $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ em solução de azul de metileno $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ e LED UV. B) MEV referente ao ZnO@BCQD0.5 . C) MEV referente ao ZnO@BCQD1.0 . D) MEV referente ao ZnO@BCQD1.5 .

Verifica-se através da Fig 1 (a) que a reação fotocatalítica sob luz UV de baixa potência apresenta uma cinética consideravelmente rápida, além disso, percebe-se um aumento da inclinação nas curvas ajustadas à medida que há o aumento da proporção de BCQD no fotocatalisador. Não foram realizados estudos mais aprofundados de adsorção, visto que a maior remoção dentre os fotocatalisadores propostos foi relativa ao ZnO@BCQD1.0 com 0,55%. As microscopias indicam certa uniformidade de tamanhos para as partículas de ZnO@BCQD0.5 (Fig. 1(b)), sendo o contrário observado nos fotocatalisadores com 1.0 e 1.5 de BCQD (Fig. 1(c) e (d)), pois as partículas possuem maior irregularidade na distribuição de seus tamanhos e formatos aparentes. Os dados obtidos do ajuste não-linear relativos à constante cinética da reação de primeira ordem e valores de R-quadrado estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1 – Tabela contendo valores das constantes cinéticas e fator de ajuste para reação fotocatalítica de primeira ordem em concentração de $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ em solução de azul de metileno $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ e LED UV.

	ZnOHT	ZnO@BCQD0.5	ZnO@BCQD1.0	ZnO@BQD1.5
k (min^{-1})	0,122	0,180	0,194	0,316
R²	>0,999	>0,999	>0,999	>0,999

Observa-se através da tabela 1 que há um aumento significativo da constante cinética da reação do ZnO@BCQD1.5 em relação ao ZnOHT, obtendo-se um aumento de aproximadamente 159%. Além disso, nota-se que os ajustes foram satisfatórios de acordo com uma reação de primeira ordem, uma vez que os valores obtidos de R-quadrado, sendo estes todos acima de 0,999.

CONCLUSÕES

Resumidamente, pode-se concluir que a heteroestrutura entre o semicondutor (ZnO) e pontos quânticos de carbono (CQDs) apresentaram uma excelente sinergia, visto um aumento significativo na constante de velocidade frente ao catalisador isento de CQD, indicando então uma provável redução da energia de *bandgap* do óxido de zinco e da recombinação eletrônica na superfície do material. Verificou-se ainda que proporções de 1,5% m/m apresentam uma excelente atividade fotocatalítica. Por fim, faz-se necessário um estudo sequencial para aumento da concentração de pontos quânticos de carbono na heteroestrutura, aprofundamento na caracterização e aplicação dos fotocatalisadores em luz visível.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo financiamento do projeto, ao COMCAP e ao DEQ-UEM pela disponibilização dos equipamentos utilizados.

REFERÊNCIAS

MISHRA, J. et al. Role of linker molecules on morphology of tripodal ligands based functionalized ZnO nanoparticles and its effect on photocatalysis. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 148, p. 110333, 1 fev. 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387700322011418>. Acesso em: 8 agosto 2023.

SENGUPTA, S. et al. A review on synthesis, toxicity profile and biomedical applications of graphene quantum dots (GQDs). **Inorganica Chimica Acta**, v. 557, p. 121677, 1 nov. 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S002016932300302X>. Acesso em: 8 agosto 2023.

SODEIFIAN, G.; BEHNOOD, R. Hydrothermal Synthesis of N-Doped GQD/CuO and N-Doped GQD/ZnO Nanophotocatalysts for MB Dye Removal Under Visible Light Irradiation: Evaluation of a New Procedure to Produce N-Doped GQD/ZnO. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 30, n. 4, p. 1266–1280, 1 abr. 2020. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10904-019-01232-x>. Acesso em: 8 agosto 2023.