SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE ZnO/BIOCHAR NA DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS

Emily Nascimento Leite (PROVIC/UEPG), Elaine Regina Lopes Tiburtius (Orientadora), e-mail: erltiburtius@gmail.com

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química

Química, Química Analítica.

Palavras-chave: corante têxtil, nanomaterial, semicondutor, fotocatálise.

Resumo

Através do método de precipitação, do sal precursor $ZnSO_4.7H_2O$ e de uma solução de NaOH 0,1 mol L^{-1} sintetizou-se nanopartículas de ZnO. Essa síntese foi avaliada utilizando-se um planejamento fatorial 2^3, e os fatores avaliados foram concentração do sal precursor, pH da solução e da temperatura de calcinação. A morfologia foi analisada por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução, observando a formação de nanopartículas com estruturas arredondadas e outras mais alongadas. A estrutura foi estudada por difratometria de Raios X, a qual demonstrou alta cristalinidade do material (ZnO com estrutura hexagonal wurtzita). A aplicação do nanocompósito ZnO em fotocatálise foi avaliada por meio da taxa de degradação de um azo corante, utilizando uma solução de 10 mg L^{-1} do corante Preto Reativo 5 (PR5) e uma lâmpada de LED UV. A melhor porcentagem de remoção da cor utilizando o ZnO foi de 99,77% em 60 minutos de reação. Posteriormente, o estudo de degradação do nanocompósito de ZnO e biochar (biomassa da cana de açúcar) foi realizada com sucesso e a taxa de remoção do corante foi correspondente a 98,60% após 30 minutos de reação.

Introdução

Dentro da poluição ambiental destaca-se a contaminação de águas naturais, sendo a indústria têxtil uma das maiores fontes poluidoras em todo o mundo. Durante o processo de tingimento estima-se que 20% de todo corante utilizado seja descartado, juntamente com o efluente [2,10], sendo azo corantes um dos mais utilizados, correspondendo a 65-75% do total. A descarga destes resíduos gera grande preocupação, pois podem ser biotransformados no ambiente, gerando produtos de elevado poder carcinogênico e mutagênico[7]. Assim surgiram os Processos Oxidativos Avançados (POAs), sendo a fotocatálise um dos sistemas mais utilizados, ambientalmente amigável, com uma vasta aplicação na degradação total de contaminantes orgânicos em H_2O e CO_2 [3]. Uma das maneiras de se obter o radical HO• pelas reações de fotocatálise está no uso de semicondutores, como o caso do ZnO, que é barato e ambientalmente amigável se comparado a outros óxidos de metais[6]. As principais limitações do uso desse material em aplicações fotocatalíticas são: fotocorrosão e alta taxa de recombinação do par elétron/lacuna[9], mas que podem ser corrigidas com o emprego de compostos de carbono que melhoram a separação de carga do material semicondutor, diminuindo a fotocorrosão[4]. Sintetizar um nanocompósito à base de biochar não é um método apenas para melhorar as propriedades físicas e químicas deste, mas obter um novo composto que combina as vantagens do biochar com outro nanomaterial[8]. Deste modo, o principal objetivo do

trabalho consiste na síntese do nanocompósito de ZnO/*biochar* e a avaliação da eficiência deste na degradação do corante têxtil PR5 utilizando-se a radiação UV.

Material e Métodos

1. *Síntese das nanoestruturas*

As condições da síntese das nanopartículas de ZnO foram otimizadas utilizando planejamento fatorial de experimentos 2^3. As variáveis estudadas foram concentração do precursor, temperatura de calcinação e pH da solução. Pelo método de precipitação, utilizou-se o sal precursor, o $ZnSO_4.7H_2O$ (Panreac) e uma solução de NaOH 1mol L^{-1}, a qual era adicionada lentamente e sob agitação constante. O precipitado branco formado foi lavado com álcool etílico, filtrado, levado à estufa (100°C) e posteriormente calcinado. O nanocompósito foi obtido por meio da mistura de 0,3g das nanopartículas de ZnO e 0,03g de *Biochar* (biomassa bagaço de cana) que foram dispersos em 100mL de água com agitação manual constante durante 30 minutos. O produto foi filtrado e seco em estufa, durante 1 hora (100ºC).

2. *Caracterização das nanopartículas de ZnO*

O estudo morfológico foi realizado via microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FE-SEM) (Mira 3/Tescan) e a estrutura avaliada por difratometria de Raios-X, em um difratômetro de Raios-X (Ultima IV/Rigaku).

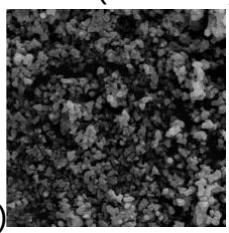
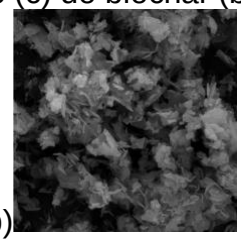
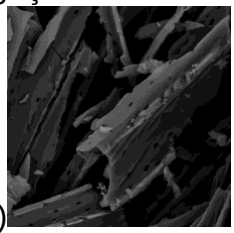
3. *Estudo de degradação*

A uma solução de 250mL do corante Preto Reativo-5 (PR5) (Sigma Aldrich), na concentração de 10 mg L^{-1}, adicionou-se 0,3g do material fotocatalítico. As análises foram realizadas em um reator fotoquímico convencional de bancada, com o uso de uma lâmpada de LED (UV) de 50W de potência (4000 lumens). Alíquotas foram retiradas nos tempos 0, 2, 4, 8, 10, 12, 15, 30 e 60 minutos, e analisadas em um espectrofotômetro UV-Vis NIR (modelo: Cary 50/Varian).

Resultados e Discussão

Com o planejamento fatorial realizado avaliou-se a influência da concentração do sal precursor, do pH da solução final e da temperatura de calcinação das nanopartículas, uma vez que estes fatores influenciam na estrutura e morfologia do material formado. Com as imagens da microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo analisou-se a morfologia das nanopartículas de ZnO sintetizadas, com aumento de 20000x nas figuras 1a e b, e de 3000x na figura 3c.

Figura 1. Imagens de microscopia (a) das nanopartículas de ZnO (ensaio 5), (b) das nanopartículas de ZnO (ensaio 8) e (c) do biochar (bagaço da cana de açúcar)

(a)  (b)  (c) 

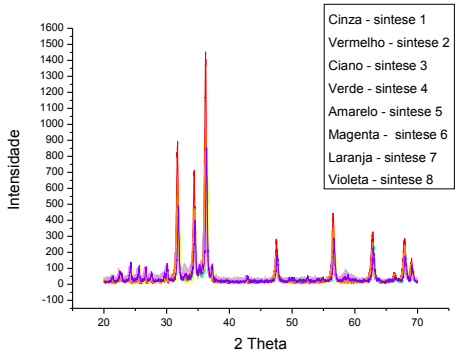
Fonte: a autora

Observando-se as imagens, nota-se que houve a formação de diferentes estruturas morfológicas, as quais estão relacionadas ao tratamento térmico. A síntese 5 (500°C) obteve nanopartículas quase esféricas, podendo a forma variar devido aos aglomerados formados. A grande área de superfície em relação ao volume e a alta energia superficial são responsáveis por esta agregação[6]. Já as nanopartículas do ensaio 8 (550°C) adquiriram um formato mais alongado, sendo este melhor devido à sua alta área superficial específica que é um fator decisivo em fotocatálise[5].

ISSN 1676-0093

A análise estrutural foi realizada por um difratograma de Raios X (Figura 2).

Figura 2. Difratograma de Raios-X de todos os ensaios



Fonte: a autora

Analisando o difratograma, observa-se que há a presença de picos agudos e de boa definição, os quais representam alta cristalinidade do material. O ZnO obtido apresentou uma estrutura hexagonal wurtzita. Tal padrão de picos coincide com a ficha catalográfica Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS) N° 89-7102 sem a formação de fase secundária. Posteriormente, avaliou-se a eficiência do ZnO na fotodegradação do PR5, realizando-se ao total 8 ensaios (Tabela 2).

Tabela 2. Taxa de remoção/degradação do PR5

Ensaio	% remoção - 30 min	% remoção - 60 min
1	99,02	99,43
2	80,24	95,85
3	55,70	94,62
4	93,31	80,34
5	76,71	88,17
6	90,52	99,05
7	80,94	98,39
8	99,80	99,77

Fonte: a autora

Por meio dos valores da taxa de redução da cor do corante mostrados na tabela acima, nota-se que a melhor taxa de remoção foi obtida com as nanopartículas do ensaio 8. Desta forma, a nanopartícula do ensaio 8 foi utilizada para a síntese do nanocomposto (ZnO/Biochar). A dopagem não metálica, em um material com grande *bandgap*, tal como ZnO, tem sido amplamente estudado visando estreitar o *bandgap* do material semicondutor, o que realmente acontece[1]. Assim, para melhoria da eficiência do processo de degradação, sintetizou-se os nanocompósitos e fez-se o estudo da cinética de degradação. Os resultados obtidos mostraram que o processo de remoção da cor foi bastante eficiente e com resultados similares aos obtidos apenas como o ZnO, taxas de remoção de 94% em 15 minutos de reação. Estes resultados mostram que o compósito (ZnO/Biochar) é bastante promissor. No entanto, estudos ainda precisam ser realizados para otimizar o sistema, além da aplicação para degradação de outros contaminantes de relevância ambiental.

Conclusão/ões

Pode-se concluir que o objetivo proposto foi atingido, uma vez que a caracterização das nanopartículas mostrou a formação de ZnO com estrutura cristalina wurtzita com atividade fotocatalítica. O maior desempenho na remoção da cor do PR-5 foi observado com o catalisador obtido na condição do ensaio 8. Os resultados obtidos na avaliação da fotodegradação mostraram taxa de degradação bastante alta, 98,60% após 60 minutos. A aplicação do nanocompósito (ZnO/Biochar) mostrou que esse pode ser bastante promissor na degradação de corantes têxteis, com taxas de remoção da cor de cerca de 94% em 15 minutos de reação. No entanto, ainda há necessidade de estudos mais aprofundados para otimizar o processo de degradação, determinação do *bandgap,* determinação da área superficial, estudos cinéticos, avaliação do mecanismo de degradação e aplicação na degradação de outros contaminantes de relevância ambiental.

Agradecimentos

UEPG, C-LABMU, GDMIT e ao PET Química.

Referências

[1] CHEN, Hao Ming et al. Nano-architecture and material designs for water splitting photoelectrodes. **Chem. Soc. Rev.**, v.41, p.5654-5671, 2012.

[2] CUNICO, P. et al. **Adsorção de Corante Reativo Preto 5 em Solução Aquosa Utilizando Cinzas Leves de Carvão.** In: 2nd INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION, 2009, São Paulo.

[3] FERREIRA, Leonor C. et al. Photocatalytic oxidation of Reactive Black 5 with UV-A LEDs. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.4, n.1, p.109-114, Mar/2016.

[4] MATOS, J. et al. Photocatalytic activity of ZnO-Biochar hybrid composites, v.16, p.293-297, 2014.

[5] MOURÃO, Henrique A.J.L. et al. Nanoestruturas em fotocatálise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Revista Química Nova**, v.32, n.8, p.2181-2190, 2009.

[6] SINGHAL, Sonal et al. Cu-doped ZnO nanoparticles: Synthesis, structural and electrical properties. **Physica B**, v.407, p.1223-1226, 2012.

[7] SOUZA, K. V., PERALTA-ZAMORA, P., ZAWADZKI, S. F. Imoblização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos Fenton. **Revista Química Nova**, v. 31, p.1145-1149, 2008.

[8] TAN, Xiao-fei et al. Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: A review. **Bioresource Technology**, v.212, p.318-333, 2016.

[9] THAWEESAENG, Napaporn et al. Structure Properties of As-synthesized Cu-doped ZnO Nanopowder Synthesized by Co-precipitation Method. **Energy Procedia**, v.34, p.682-688, 2013.

[10] ZANELLA, G. et al. Tratamento de banhos de tingimento têxtil por processos foto-Fenton e avaliação da potencialidade de reuso. **Revista Química Nova**, v.33, n.5, p.1039-1043, 2010.