

SÍNTESE DE UM NANOCOMPÓSITO PARA A FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO

**Reaproveitamento, Reutilização e
Tratamento de Resíduos (sólidos e
líquidos)**

Maria Eliana Camargo Ferreira¹

Natália Ueda Yamaguichi²

Resumo

O corante azul de metileno é um composto orgânico sintético muito utilizado em diversas vertentes industriais, e pode ser encontrado em águas residuárias. A fotocatalise heterogênea vem se destacando como uma possibilidade de remoção desse corante, a partir da utilização de semicondutores como catalisadores e também luz solar como fonte energética. Sendo assim a presente pesquisa objetivou comparar uma metodologia presente na literatura, com uma metodologia adaptada de síntese de um catalisador de grafeno, ferrita de manganês e carvão ativado. A eficiência de ambos foi testada por meio de ensaios de fotocatalise heterogênea para a degradação do corante azul de metileno, tendo como melhor resultado a eficiência de remoção de 95% de uma das metodologias de sintetização dos nanocompósitos testados.

Palavras-chave: Fotocatalise heterogênea; Eficiência de remoção; Métodos de sintetização.

INTRODUÇÃO

Diversos métodos de tratamento de efluentes vem sendo pesquisados para remoção de compostos orgânicos como o corante azul de metileno, dentre eles a tem-se a fotocatalise heterogênea. Neste processo pode-se utilizar a luz solar como fonte energética, e materiais semicondutores são empregados como fotocatalisadores, pois eles apresentam uma alta atividade, baixo custo, durabilidade e benignidade ambiental (ZHANG; WANG; GONG, 2018).

Além disso, nos semicondutores sólidos contém uma rede tridimensional infinita compostas de átomos, os quais se sobrepõem e formando bandas (valência (BV), condução

¹ Discente do Programa de Mestrado de Tecnologias Limpas; Centro Universitário de Maringá (Unicesumar), camargo_ferreira@hotmail.com

² Prof. Dr^a Natália Ueda Yamaguichi; Docente do Programa de Mestrado de Tecnologias Limpas; Centro Universitário de Maringá (Unicesumar); natalia.yamaguichi@unicesumar.edu.br .

(BC) e banda proibida/*bandgap*) energéticas. A partir do momento que esse semicondutor é ativado por radiação e tiver energia maior ou igual a energia presente na *bandgap*, ocorre um gap de energia e um elétron da BV é promovido para BC, gerando assim uma lacuna energética na BV e a formando de radicais hidroxilas, então oxidando compostos orgânicos (IBHADON; FITZPATRICK, 2013).

A associação de um condutor a esse semicondutor também vem se mostrando vantajosa, pois a partir do fluxo de carga existente do semicondutor para o condutor, há a formação de uma barreira que impede a recombinação de elétrons/lacuna favorecendo o processo fotocatalítico (LI et al., 2018).

Sendo assim, na presente pesquisa adotou-se dois métodos distintos de sintetização do nanocompósito de grafeno, ferrita de manganês e carvão ativado, os quais foram denominados de CMG 1 e CMG 2. A fim de obter um parâmetro comparativo de eficiência de degradação, ambos foram utilizados como catalisadores para degradar o corante azul de metileno a partir do mecanismo fotocatalise heterogênea.

METODOLOGIA

1. Síntese óxido de grafeno

Inicialmente para obtenção do óxido de grafeno, adotou-se o método de Hummers (1958) modificado, que engloba diversas etapas que foram descritas previamente por Yamaguchi et al. (2016).

2. Metodologias para a síntese nanocompósito magnético

Em um béquer, foi disposto o óxido de grafeno (30 mL) obtido juntamente com 0,376g de cloreto de manganês ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$) e 1g de cloreto de ferro ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$), e então foram submetidos ultrassonicação até completa dissolução desses compostos na solução.

O primeiro método adotado foi o sugerido por Marin et al. (2019) adaptado, apenas acrescentando ao final um procedimento de lavagem com 1 litro de água deionizada, 100 mL de etanol em uma peneira de 35 mesh, e por fim secado a 60°C por 12 horas, resultando então no nanocompósito de grafeno, ferrita de manganês e carvão ativado, denominado CMG 1.

Na segunda metodologia utilizada, após o processo de adição dos compostos ferrosos, foram acrescentados 3g de NaAC e 15 gramas de CA. Essa mistura, já com todos os compostos,

foi disposta em uma autoclave de aço inox com cápsula interna em teflon a uma temperatura de 200°C por 10 horas. O material resultante foi lavado com 100mL de etanol e 1 litro de água deionizada em uma peneira de 35mesh, e por fim secado por 12 horas em uma estufa a 60°C obtendo então um nanocompósito de grafeno, ferrita de manganês e carvão ativado, denominado CMG 2.

3. Eficiência fotocatalítica

A fim de comparar a eficiência fotocatalítica dos nanocompósito desenvolvidos, foram realizados testes de fotodegradação do corante azul de metileno (AM), utilizando as massas de 0,1g, 0,2g, 0,3g de cada um dos nanocompósitos. Foram dispostos em béquers com 100mL por amostra, de uma solução artificialmente contaminada de AM, com uma concentração de 100ppm. Os ensaios foram similarmente realizados para os dois nanocompósitos desenvolvidos, e avaliou-se a eficiência de remoção a partir da metodologia descrita por Luciano et al. (2020), utilizando a luz solar como fonte de irradiação, que apresentou uma intensidade solar, aferida por um luxímetro digital, de 65.000 a 82.000 lux.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os melhores resultados de eficiência de remoção apresentados, ocorreram no tempo de 80 e 100 minutos, conforme demonstrado na figura abaixo.

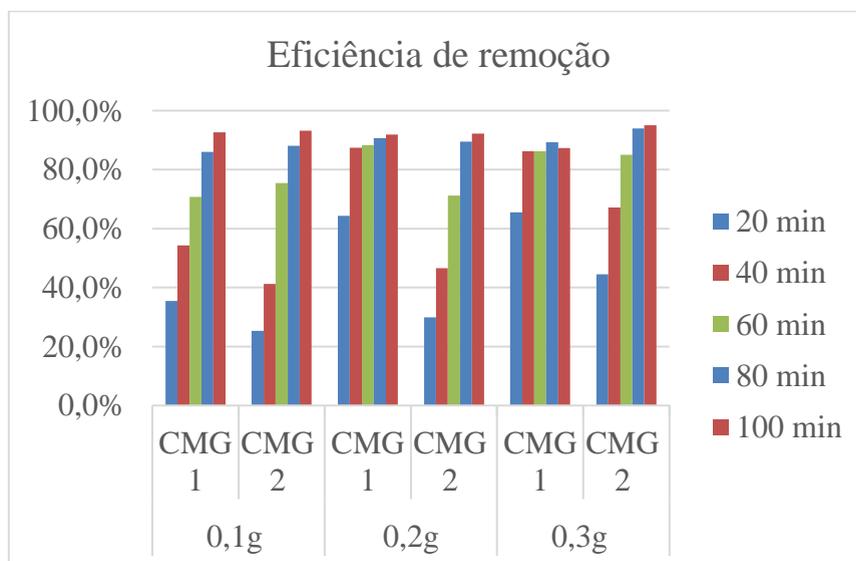


Figura 1-Gráfico de eficiência de remoção

Diante disso pode-se realizar um estudo comparativo entre as duas metodologias previamente testadas. Ao analisar os valores de eficiência de remoção, pode-se perceber que no tempo de 100 minutos, os maiores valores de eficiência de remoção, para todas as massas testadas, são do nanocompósito CMG 2.

Especificamente na massa de 0,3 g observa-se que o CMG 2 apresenta uma eficiência de remoção bem maior quando comparado com do CMG 1. Essa superioridade possivelmente ocorreu pois na sintetização do CMG 1, adotou-se uma etapa denominada impregnação-evaporação, onde o carvão ativado e o nanocompósito previamente preparado de grafeno e $MnFe_3O_4$, foram submetidos a um procedimento de evaporação, objetivando a incorporação do grafeno e $MnFe_3O_4$ na matriz carbonácea. Já na metodologia desenvolvida, o carvão ativado foi juntamente disposto com o grafeno e a $MnFe_3O_4$ em uma autoclave de aço inox com cápsula interna em teflon a uma temperatura de 200°C por 10 horas, fato este que pode ter favorecido uma incorporação mais eficiente do grafeno e da $MnFe_3O_4$ na matriz carbonácea, tornando então o CMG 2 um fotocatalisador mais eficiente.

Além disso, os valores de eficiência de remoção do CMG 1, apresentam um decaimento na eficiência de remoção do corante, conforme o aumento da massa. Este comportamento também foi observado nas pesquisas de Lai et al. (2019), onde fizeram uso de bio-carvão e $MnFe_3O_4$. Tal fato pode ser explicado pois ao utilizar o bio-carvão há um aumento nos locais ativos pois a área superficial e volume de poros são maiores, favorecendo então a fotocatalise, até certo ponto. Entretanto, quando os autores aumentaram a proporção de bio-carvão utilizado, houve um decaimento da eficiência, pois ao ser utilizado em excesso, esse material pode bloquear esses sítios ativos e desfavorecer o processo fotocatalítico, fato que também pode ter ocorrido ao usar o carvão ativado na metodologia adotada no CMG 1.

CONCLUSÕES

A partir da pesquisa realizada, conclui-se que a metodologia de sintetização do nanocompósito CMG 2 é mais eficiente quando comparada com a CMG 1 para fotodegradação do corante azul de metileno, em uma solução de 100 mL a uma concentração de 10ppm. Essa superioridade foi observada em todas as massas testadas, mas principalmente quando utilizado uma massa de 0,3 g, onde o CMG 2 apresentou uma

eficiência de remoção de 95% enquanto o CMG 1 apresentou uma eficiência de 85%.

Entretanto, devido ao comportamento atípico apresentado, quanto a eficiência de remoção em relação as massas de nanocompósito utilizadas, sugere-se o desenvolvimento de mais pesquisas em busca do esclarecimento dos efeitos do carvão ativado sob atividade fotocatalítica desse nanocompósito, bem como, aprofundar a busca por uma massa de CMG 2 que apresente uma maior eficácia para a fotodegradação do corante azul de metileno.

REFERÊNCIAS

- HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 80, n. 6, p. 1339, 1958. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja01539a017>>
- IBHADON, A. O.; FITZPATRICK, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. **Catalysts**, [s. l.], v. 3, n. 1, p. 189–218, 2013. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2073-4344/3/1/189>>
- LAI, C. et al. Fabrication of novel magnetic MnFe₂O₄/bio-char composite and heterogeneous photo-Fenton degradation of tetracycline in near neutral pH. **Chemosphere**, [s. l.], v. 224, p. 910–921, 2019. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653519304230>>
- LI, X. et al. Graphene-based heterojunction photocatalysts. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 430, p. 53–107, 2018. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433217325709>>
- LUCIANO, A. J. R. et al. Manganese ferrite dispersed over graphene sand composite for methylene blue photocatalytic degradation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], p. 104191, 2020. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343720305406>>
- MARIN, P. et al. Synthesis and characterization of graphene oxide functionalized with MnFe₂O₄ and supported on activated carbon for glyphosate adsorption in fixed bed column. **PROCESS SAFETY AND ENVIRONMENTAL PROTECTION**, 165-189 RAILWAY TERRACE, DAVIS BLDG, RUGBY CV21 3HQ, ENGLAND, v. 123, n. B, p. 59–71, 2019.
- UEDA YAMAGUCHI, N.; BERGAMASCO, R.; HAMOUDI, S. Magnetic MnFe₂O₄-Graphene Hybrid Composite for Efficient Removal of Glyphosate from Water. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 295, 2016.
- ZHANG, P.; WANG, T.; GONG, J. Current Mechanistic Understanding of Surface Reactions over Water-Splitting Photocatalysts. **Chem**, [s. l.], v. 4, n. 2, p. 223–245, 2018. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2451929417304710>>.