

PEÇAS POROSAS DE ZnO OBTIDAS A PARTIR DE FASE DE SACRIFÍCIO APLICADAS A PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS PARA DESPOLUIÇÃO

Maisa Helena Mancini¹
Lucca Monteiro Silva Semensato²
Luis Fernando Baldo Estorari³
Sylma Carvalho Maestrelli⁴

EIXO TEMÁTICO - GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS E LÍQUIDOS

RESUMO: Partículas semicondutoras apresentam um enorme potencial de aplicação voltado à degradação de corantes para purificar águas, através de Processos Oxidativos Avançados (POAs), que ocorrem a partir da ativação do *band-gap*, através da incidência de energia (radiação), dando origem às reações oxidativas realizadas pelos fotocatalisadores. Muitos estudos têm mostrado um enorme potencial de aplicação de semicondutores à base de ZnO na fotocatalise; entretanto, na maioria desses estudos trabalha-se com material na forma de pó e não com peças sólidas, o que possibilitaria a remoção das partículas de ZnO do leito após o tratamento. O presente trabalho consistiu em produzir pastilhas prensadas de óxido de zinco a partir da adição de fase de sacrifício polimérica, a fim de obter peças com elevada porosidade. Peças a verde de ZnO foram obtidas por prensagem uniaxial em forma de pastilhas a 671,82 e a 1023,31 kgf/cm² utilizando-se 59% de ZnO, 25% de PET (granulometria média de 1,18 mm), 8% de Carboximetilcelulose (CMC) e 8% de água. Após caracterização a verde, as peças foram sinterizadas a 800, 850 e 900°C durante 2 horas para cada temperatura. As variações de pressão e temperatura utilizadas nas conformações das peças não causaram diferenças significativas nas amostras; ao analisar o potencial fotocatalítico, as amostras prensadas a 671,82 kgf/cm² e sinterizadas a 850°C apresentaram os melhores resultados, com degradação média de 38,2%. A técnica da adição de fase de sacrifício mostrou-se promissora na obtenção de peças porosas; todavia maiores estudos relacionados à sinterização são necessários para melhoria das propriedades fotocatalíticas das peças.

Palavras-chave: Semicondutores; Óxido de Zinco; Fotocatálise; Corantes; Porosidade.

¹Graduanda em Engenharia Química, Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG), maisa.hmancini@gmail.com.

² Graduando em Engenharia Química, Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG), lucasemensato.lr@gmail.com.

³Graduanda em Engenharia Química, Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG), fernane2@gmail.com.

⁴ Profa. Dra. da Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL -MG) – Campus Avançado de Poços de Caldas, Instituto de Ciência e Tecnologia (ICT), sylma.maestrelli@unifal-mg.edu.br

INTRODUÇÃO

Todos os anos, indústrias produzem toneladas de efluentes líquidos, geralmente contaminados por corantes cuja presença, mesmo em pequenas quantidades, gera grandes problemas ambientais, interferindo em todo ecossistema local. A remoção destes é um dos maiores problemas enfrentados pelos ambientalistas, pois apresentam uma cinética de degradação muito lenta para processos biológicos convencionais, resultando em efluentes finais com coloração ainda muito intensa (TARR, 2003). Deste modo, a utilização de semicondutores na degradação de corantes através de Processos Oxidativos Avançados (POAs) torna-se uma alternativa aos tratamentos de efluentes convencionais.

Dentre os principais semicondutores existentes destaca-se o óxido de zinco (ZnO) por apresentar características que o tornam bastante atraente para utilização como agente fotocatalisador no processo de degradação, obtendo resultados bastante promissores (STORION 2018; GONÇALVES et al, 2017; SEMENSATO et al. 2018; FARIA et al. 2018). Este trabalho visou obter peças porosas de ZnO obtidas através da técnica de fase de sacrifício, caracterizando-as quanto às suas propriedades físicas e fotocatalíticas, de modo a obter um elevado índice de porosidade e eficiência na fotodegradação de corantes.

METODOLOGIA

Inicialmente, o material de sacrifício (PET) foi preparado através de peneiração mecânica utilizando crivos de 1,18mm. Em seguida, realizou-se a mistura do ZnO e do polímero (PET), nas proporções de 59% em peso de ZnO e 25% em peso de PET. Também foi adicionado 8% de Carboximetilcelulose (CMC) e 8% de água para dar liga à mistura, que foi colocada em moinho para jarros MA 500 por 30 minutos para homogeneização. Após 3 peneirações da mistura, esta foi colocada em um saco plástico mantido fechado por 24 horas para melhor homogeneização dos constituintes.

Com uma prensa MPH-10 e um molde cilíndrico de aço tratado, com $60,05 \pm 0,01$ mm (diâmetro externo) e $20,04 \pm 0,01$ mm (diâmetro interno), foi realizada a prensagem uniaxial de dois lotes distintos; para o primeiro lote foi aplicada uma carga de 635 kgf.cm^2 e para o segundo, uma carga de 955 kgf.cm^2 (equivalente a 2 e 3 toneladas de força). Obtidas as peças conformadas, foram aferidas as dimensões (diâmetro e espessura) e a massa a verde utilizando-se paquímetro e balança analítica.

Após a conformação das peças, estas foram sinterizadas a 800, 850 e 900°C durante 2 horas, com taxa de aquecimento de 1°C/min em um forno tipo mufla (EDG 7000 - 10P). Terminada a queima, foram aferidas as dimensões e as massas das peças, para determinação da densidade. Primeiramente pesou-se a peça seca, e, após deixá-la 24h imersa em água, aferiu-se a massa úmida e imersa de acordo com a norma ABNT NBR 9778/1987.

Para a determinação do potencial fotocatalítico das peças, foi utilizado o corante Rodamina B, que possui ampla utilização industrial. Os ensaios foram realizados conforme metodologia descrita em Dias et al (2016).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização física das peças obtidas

Os valores de densidade a verde média após a preparação dos materiais precursores e das prensagens a 671,82 e 1023,31 kgf/cm² foram de $1,78 \pm 0,06$ e $1,84 \pm 0,03$ g/cm³, respectivamente. Mesmo com o aumento da carga aplicada, as densidades obtidas foram muito próximas estatisticamente, ainda que as amostras compactadas com maior pressão apresentassem ligeiro aumento na densidade a verde.

Após queima, notou-se que a prensagem pouco afetou os valores de porosidade aparente para uma mesma temperatura de sinterização, o que é coerente com a proximidade dos valores obtidos de densidade a verde. A Figura 1 mostra, a título ilustrativo, amostras a verde (antes da queima) e após queima a 800°C.

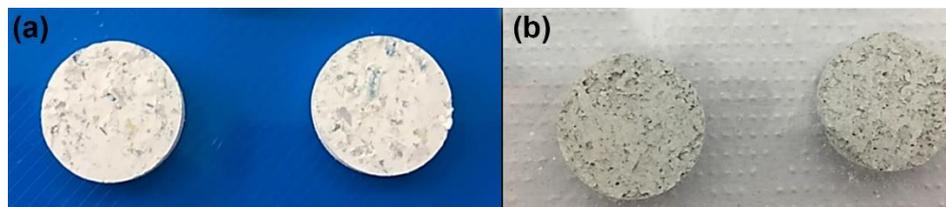


Figura 1: Amostras de ZnO obtidas (a) antes da queima, contendo a fase de sacrifício, após prensagem uniaxial e (b) após a queima a 800°C. Fonte: Autores.

No que concerne a temperatura de queima, os valores de porosidade (acima de 57%), para as amostras sinterizadas a 800 e 850°C assemelham-se, enquanto as amostras

sinterizadas a 900°C apresentam uma diminuição (aproximadamente 48%) devido à maior energia oriunda da temperatura, a qual favorece o maior fechamento de poros. Uma vez que todas as amostras obtidas apresentaram integridade física, considerou-se, para aplicação em fotocatalise, as condições de processamento que favoreceram a obtenção de amostras mais porosas (sinterizadas a 800 e 850°C).

Ensaio fotocatalítico

Para as composições submetidas aos ensaios de fotocatalise (Figura 2a) não foram observados níveis de degradação do corante Rodamina B satisfatórios (Figura 2b). Uma vez que as peças obtidas apresentaram elevada porosidade, alguns fatores podem ter comprometido a fotocatalise, como o crescimento de grãos, diminuindo área superficial exposta do ZnO e a possível existência de material contaminante oriundo da utilização de polímero como material de sacrifício nas amostras, o que comprometeria os resultados de fotocatalise.

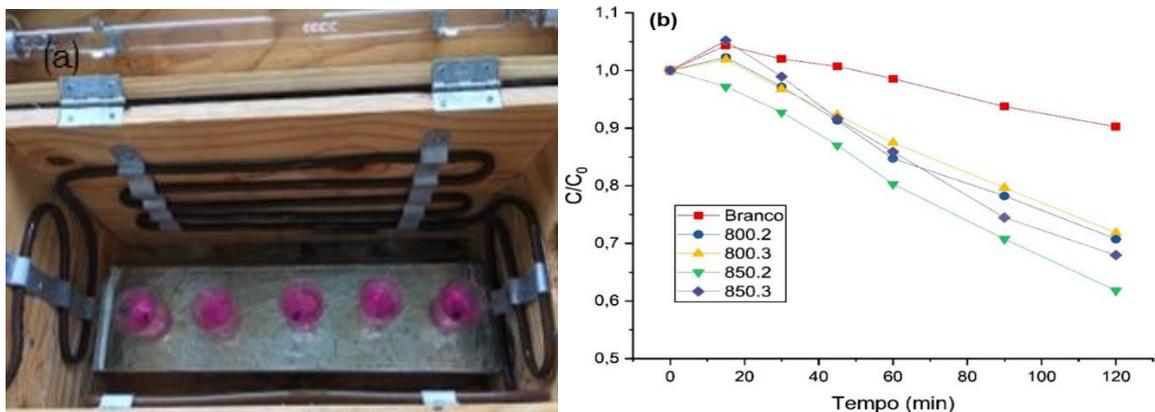


Figura 2: (a) Amostras com solução de 5mg.L-1 de RhB no reator fotocatalítico e (b) Curvas de fotodegradação das peças porosas de ZnO queimadas a 800 e 850°C. Fonte: Autores.

CONCLUSÕES OU CONSIDERAÇÕES FINAIS

As variações dos valores de pressão na prensagem, para uma mesma temperatura de queima, não alteraram a porosidade do material de forma significativa, devido à pequena variação de compactação. Amostras sinterizadas a 800° e 850°C apresentaram valores de porosidade semelhantes, enquanto a 900°C apresentaram uma diminuição

desses valores devido ao maior fechamento de poros.

A técnica mostrou-se viável para a obtenção de corpos com elevada porosidade; todavia, os níveis de degradação do corante foram baixos fato associado à sinterização com crescimento de grãos principalmente à possível existência de material remanescente da queima do material usado como fase de sacrifício. Este é um dos primeiros trabalhos desenvolvidos pelo grupo de pesquisa no qual utiliza-se material de sacrifício para obtenção de porosidade em amostras. Apesar do grande potencial para a obtenção de cerâmicas porosas de ZnO com resistência mecânica suficiente para manuseio das peças, estudos aprofundados envolvendo o processo de sinterização se fazem necessários, bem como a análise das amostras através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para melhor entendimento dos tipos de poros e da formação dos grãos, além da homogeneidade do produto e presença de contaminantes de modo a otimizar os resultados de fotocatalise.

REFERÊNCIAS

DIAS, J. A et al. Characterization and photocatalytic evaluation of ZnO-Co₃O₄ particles obtained by high energy milling. Part I: Processing, physicochemical and thermal characterization. **Ceramics International**. vol. 42, pág. 1425-1431, 2016a.

GONÇALVES, P. et al. Evaluation of the Photocatalytic Potential of TiO₂ and ZnO obtained by different Wet Chemical Methods. v.20, supl.2, p.181-189, **Materials Research**, 2017.

FARIA, F. P. et al. Study of the influence of the porosity in ZnO samples applied to advanced oxidation processes for water depollution. **Proceedings: 7th International Congress on Ceramics & 62° Congresso Brasileiro de Cerâmica**. Foz do Iguaçu, 2018. p. 436 - 447.

TARR, M. A. **Chemical degradation methods for wastes and pollutants - environmental and industrial applications**. New York: Marcel Dekker, 2003.

SEMENSATO, L. M. S. et al. Porous ZnO Semiconductors Obtained Through A Sacrifice Phase. **Proceedings: 7th International Congress on Ceramics & 62° Congresso Brasileiro de Cerâmica**. Foz do Iguaçu, 2018. p. 400 - 407.

STORION, A. G. **Nanopartículas de TiO₂:WO₃ e ZnO obtidas pela utilização de moinho vibratório: caracterização e propriedades fotocatalíticas**. 2018. 133f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2018.