

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESPUMAS FOTOCATALÍTICAS DE POLIESTIRENO IMPREGNADAS COM SnO₂: REMEDIAÇÃO AMBIENTAL DE POLUENTES EM EFLUENTES

Geovânia Cordeiro de Assis¹; Mary Cristina Ferreira Alves²; Rodrigo José de Oliveira³

(^{1,2,3} Universidade Estadual da Paraíba – geovania.uepb@hotmail.com)

1.0. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o crescimento populacional exacerbado, a urbanização mal planejada, a expansão das atividades industriais e o aumento da produção agrícola têm promovido uma grande poluição no meio ambiente, principalmente em função do fornecimento de grandes volumes de resíduos domésticos, industriais e agrícolas que são despejados de maneiras inadequadas, apresentando elevado potencial poluente (MAZZER & CAVALCANTI, 2004). Os efluentes produzidos contêm poluentes tóxicos e biologicamente refratários e não removíveis com eficiência por sistemas convencionais de tratamento. Pesquisadores de diversas áreas vêm buscando alternativas que propiciem a solução ou minimização dos efeitos gerados pelos efluentes das indústrias têxteis no meio ambiente. Os resíduos têxteis são caracterizados por apresentar uma intensa coloração, a qual em ambientes aquáticos pode causar uma interferência nos processos de fotossíntese (QUEIROZ & STEFANELI, 2011). Aderir a estratégias e desenvolver novos materiais economicamente viáveis que ofereçam uma maior eficiência nos processos de recuperação dos efluentes torna-se cada vez mais necessárias. Neste contexto, a literatura tem reportado trabalhos envolvendo a degradação de corantes têxteis por processos fotocatalíticos (BRITO & SILVA, 2012). Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) são baseados na geração de radicais livres, em especial o radical hidroxil ($\cdot\text{OH}$). Este radical possui alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes em poucos minutos (HIRVONEN et al., 1996). Nos últimos anos é crescente o interesse na utilização de semicondutores em processos fotocatalíticos heterogêneos para degradação de poluentes orgânicos. Os óxidos semicondutores mais citados pela literatura são, TiO₂ (YASMINA et al., 2014), ZrO₂ (KARUNAKARAN et al., 2012) e SnO₂ (CHEN et al., 2014). O SnO₂ é um semicondutor com características interessantes para o uso, uma vez que é considerado foto-estável, viável economicamente, eficiente sob a irradiação de luz ultravioleta (sua energia da banda de 3,8 eV), não é tóxico (MACIEL et al., 2003), além de apresentar um excelente potencial fotocatalítico na degradação de corantes e poluentes. Pesquisadores relatam que o uso dos semicondutores dispersos em solução pode dificultar a separação entre a solução de contaminante e o fotocatalisador impossibilitando a reutilização (MOURÃO & MENDONÇA, 2009). Dessa forma, estudos indicam que o uso de materiais porosos impregnados com óxidos metálicos vem sendo uma alternativa de suporte (PLANTARD, et al., 2011). Uma variedade de morfologias foi estudada por Plantard et al., (2011), graças à sua estrutura macroscópica de arranjo, as espumas têm mostrado que a sua estrutura desempenha um papel fundamental no reaproveitamento de catalisadores. Nesta perspectiva, este trabalho sintetizou nanopartículas de SnO₂ pelo método dos precursores poliméricos, caracterizou e impregnou em nanoespumas de poliestireno através do mecanismo de Separação de Fases Induzida Termicamente (TIPS), aplicando-as no processo de fotocatalise heterogênea, de modo a testar sua eficiência na degradação da molécula teste Rodamina B.

2.0. METODOLOGIA

A metodologia foi desenvolvida em três etapas experimentais: Síntese das nanopartículas de SnO₂, Síntese das nanoespumas de poliestireno impregnadas com SnO₂, Testes Fotocatalíticos. A síntese do SnO₂ foi baseada no método dos precursores poliméricos (RANGEL et al., 2011). As nanoespumas foram preparadas pelo mecanismo de Separação de Fases Induzida Termicamente (TIPS) combinado com liofilização (STEYTLER, 1993). Os materiais obtidos foram caracterizados por Difractometria de Raios-x (DRX), Análise de área superficial específica (B.E.T.), Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para os testes fotocatalíticos o sistema experimental foi formado de uma câmara fotocatalítica retangular com dimensões 60 cm (altura) x 80 cm (largura) x 90 cm (altura), fechada de modo a não permitir o vazamento de radiação para o exterior da mesma. Na parte superior foram acoplados três suportes com 3 lâmpadas germicida Phillips de 15 W de potência cada, resultando em uma potência de 45 mW cm⁻², emitindo radiação UV com comprimento de onda de 254 nm. Os ensaios foram realizados em triplicatas e analisados por espectrofotometria. Os espectros moleculares de absorção na região UV-Visível foram obtidos em um espectrofotômetro (SHIMADZU), modelo UV-2550.

3.0. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. NANOPARTÍCULAS DE SnO₂

3.1.1. Difração de Raios-X

Os materiais calcinados a 700, 800 e 900°C por 2 horas, foram analisados por difratometria de raios-X (DRX). Observou-se para todas as amostras a fase cristalina tetragonal da cassiterita do SnO₂ (JCPDS – 88-0287). Os resultados dos valores de FWHM (*Full Width at Half- Largura à meia altura*) e tamanho de cristalito foram obtidos a partir dos padrões de DRX. Observou-se que o aumento da temperatura de cristalização promoveu o crescimento do cristalito e menores os valores de FWHM. Isto é atribuído ao fato de que o tamanho de cristalito é termicamente ativado, ocorrendo primeiramente a nucleação dos cristalitos e em seguida, o seu crescimento com aumento da temperatura (devido a elevada taxa de coalescência), como consequência, o material apresentará melhor qualidade cristalina, conforme valores de FWHM apresentados em função do aumento da temperatura e menores áreas superficiais, como confirmado pelas análises de B.E.T (Área superficial).

3.1.2. Área superficial (B.E.T.)

Através da análise de B.E.T observou-se que à medida em que a temperatura de calcinação aumentou, o valor da área superficial diminuiu. O valor da área superficial da amostra calcinada a 700 °C, sendo o maior dentre as temperaturas investigadas é resultado de um menor grau de cristalização, o difratograma de raios-X referente as amostras confirmam esta afirmação.

3.1.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Para observar o tamanho das partículas presentes nas amostras utilizou-se a técnica Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). Foi observado que as partículas sintetizadas a 700° eram

menores e menos aglomeradas, em comparação com as partículas preparadas a 900 ° C, onde é possível observar o aumento na aglomeração das partículas, o que também pode provocar a diminuição da área superficial como discutido anteriormente

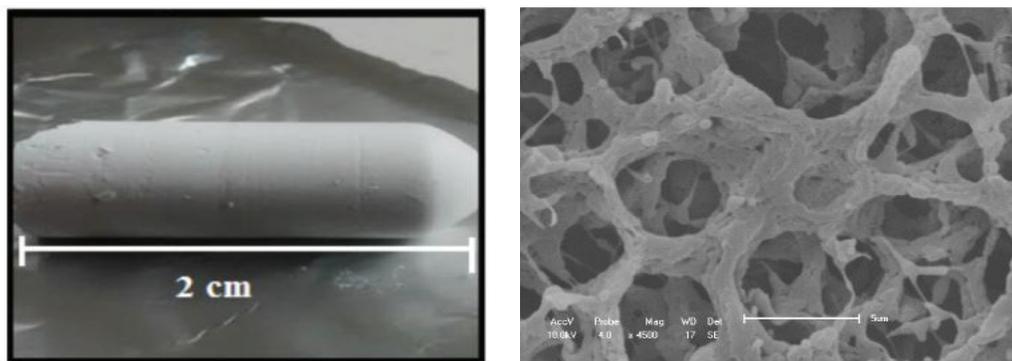
3.1.4. Espectroscopia de Reflectância Difusa no Ultravioleta Visível (DRS-UV-vis)

Através do método Tauc (WOOD E TAUC, 1972) foi calculado o valor do bandgap das amostras calcinadas à 700, 800 e 900 ° C onde obteve-se 2,8, 2,9 e 3,0 eV, respectivamente. Esses valores obtidos são de extrema importância quando o objetivo é a aplicação do material em análises fotocatalíticas, pois, conhecendo o valor do gap, pode-se escolher com maior propriedade qual lâmpada será mais eficiente no processo.

3.2. NANOESPUMAS DE POLIESTIRENO IMPREGNADAS COM SnO₂ (PS/SnO₂)

Foram preparadas nanoespumas de poliestireno em três concentrações diferentes do polímero, afim de avaliar a influência da concentração do polímero na estrutura do material, bem como a influência na aplicação fotocatalítica.

Figura 1- Nanoespuma de poliestireno PS/SnO₂ (à esquerda) e Micrografia de Microscopia Eletrônica de Varredura da mesma amostra (à direita)



Através da análise das micrografias da amostra, observa-se que o material apresenta uma rede porosa ordenada com poros esféricos.

3.2.1. Difração de Raios-X

Foram obtidos os padrões de DRX para nanoespumas de poliestireno impregnadas com nanopartículas de SnO₂ obtidas na composição de 5% (m/m) de SnO₂ e 2,5% (m/v) de poliestireno e o DRX das nanopartículas a fim de comparar possíveis mudanças. O poliestireno sendo um polímero amorfo não apresentou nenhum pico significativo no DRX. A Difração de Raios-X do sistema Poliestireno/SnO₂ comprova a presença do óxido de estanho nas nanoespumas PS/SnO₂, sendo observada alterações referente a presença do poliestireno. Pode-se notar que na região entre 10 e 20 ° uma banda indica a formação de uma estrutura intercalada e esfoliada, que segundo Botan et al (2015) é característica do poliestireno, além de um pequeno alargamento dos picos, como mostra os valores de FWHM calculados a partir do difratograma da amostra.

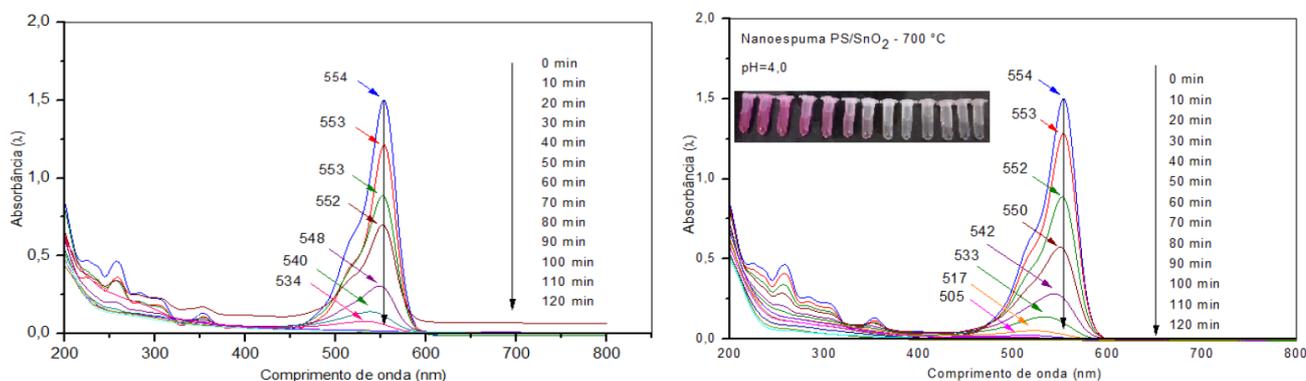
3.2.2. Área superficial (B.E.T.)

Assim como foi realizada para as nanopartículas de SnO₂, as propriedades superficiais das nanoespumas PS/SnO₂ também foram analisadas por adsorção/dessorção de nitrogênio. Os valores mostraram que a área superficial específica e volume de poros das nanoespumas PS/SnO₂ diminuem com o aumento da temperatura de calcinação do óxido. Isso ocorreu pois à medida que aumentou-se a temperatura de calcinação do SnO₂, aumentou-se também o tamanho dos aglomerados formados pelo SnO₂-900 °C que passa a ocupar espaços maiores dentro da rede da nanoespuma diminuindo assim a porosidade, o diâmetro médio dos poros e consequentemente a área superficial.

3.2.3. Testes Fotocatalíticos

As alterações espectrais durante a degradação fotocatalítica de RhB sob irradiação UV/SnO₂ e UV/SnO₂-PS, estão descritas na Figura 2. Como pode ser visto, a banda de absorção característica da RhB diminuiu rapidamente, acompanhado por pequenas mudanças concomitantes de deslocamento hipsocrômico na absorção máxima entre de 554 a 534 nm. Estudos anteriores também relataram um fenômeno semelhante (YU et al., 2009). A diminuição acentuada na absorção máxima explica que RhB sofreu uma clivagem na estrutura do cromóforo com facilidade, ou seja, a posição do pico permanece constante e há uma diminuição na intensidade da absorbância. As espécies ativas fotogeradas como •OH podem atacar diretamente o centro de carbono da RhB e descolorir o corante rapidamente. Foi observado desvios de comprimento de onda em função do máximo de absorção. Esses desvios são característicos da via de degradação N-desetilação, onde a posição do pico principal de absorção sofre o *blue-shift*, de acordo com os máximos de absorção.

Figura 2- Alterações espectrais durante a degradação da Rodamina B utilizando os dois fotocatalisadores (à esquerda, UV-PS/SnO₂; à direita, UV-SnO₂)



No primeiro estudo, com as nanopartículas de SnO₂ suspensas em solução, a N-desetilação foi relativamente negligenciável, como foi observado. A destruição da estrutura do cromóforo predominou no sistema. Em contrapartida, no sistema utilizando as nanoespumas PS/SnO₂ como fotocatalisadores, observou-se que, além da destruição do cromóforo, houve um favorecimento para a N-desetilação, caracterizando-se pelo deslocamento hipsocrômico para a região azul do espectro. De acordo com Ortelli, et al., (2014), em investigações preliminares dirigidas ao estudo dos mecanismos de degradação da RhB, observaram que a interação superfície do semicondutor/corante domina quando o catalisador está disperso na solução, ocorrendo uma degradação completa impulsionado por radicais OH• livres. Em contraste, quando o catalisador é suportado ou imobilizado, a interação

substrato/corante regula o processo de n-desetilação, impulsionado pelos radicais $\text{OH}\cdot$ adsorvidos na superfície, que também é responsável pela degradação da rodamina B (ORTELLI, et al., 2014). Para avaliar a capacidade de reutilização das nanoespumas PS/SnO_2 , foram submetidas a ciclos de reuso sob condições experimentais idênticas. Foram realizadas lavagens da nanoespuma com etanol durante 20 minutos após cada ciclo. Os resultados demonstraram que a performance fotocatalítica das nanoespumas PS/SnO_2 , apresentaram diminuição na eficiência apenas a partir do ciclo de número cinco, indicando a elevada capacidade de reutilização do material obtido.

4.0. CONCLUSÕES

- ❖ De acordo com os objetivos propostos neste trabalho concluímos que o método dos precursores poliméricos utilizado, foi eficiente na produção de nanopartículas de dióxido de estanho, onde foi possível observar a estrutura tetragonal da cassiterita do dióxido de estanho através do difratograma de raios-X.
- ❖ Foram obtidas nanoespumas impregnadas com SnO_2 utilizando o mecanismo de Separação de Fases Induzida Termicamente. A partir das análises de área superficial confirmou-se um aumento na área superficial em relação ao SnO_2 puro.
- ❖ Os resultados mostraram que as duas vias de degradação da Rodamina B (N-desetilação e a clivagem do cromóforo ocorreram simultaneamente, sendo que a clivagem do cromóforo aconteceu de forma eficiente na presença dos dois fotocatalisadores testados (SnO_2 e PS/SnO_2) e a N-desetilação foi mais satisfatória no sistema onde utilizou-se as nanoespumas PS/SnO_2 , esse resultado provavelmente está relacionado com a maior área superficial que as nanoespumas apresentaram em relação ao SnO_2 puro.

5.0. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- MAZZER, C.; CAVALCANTI, O. A. Introdução a Gestão Ambiental de Resíduos. **Informa**, v. 16, n.12, p. 67-77, 2004.
- QUEIROZ, B.P.V.; STEFANELLI, T. Biodegradação de corantes têxteis por *anabaena flos-aqual*. **Revista de Engenharia Ambiental**, v. 8, n. 1, p. 026-035. 2011.
- BRITO, N.N.; SILVA, V.B.M. Processo Oxidativo Avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletronica De Engenharia Civil**, v.1,n. 3, p. 36-47, 2012.
- HIRVONEN, A.; TUHKANEN, T.; KALLIOKOSKI, P. Treatment of TCE- and PCE contaminated groundwater using $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ oxidation processes. **Wat. Sci. Tech.** v.33, p.67-73, 1996.
- YASMINA, M.; MOURAD, K.;MOHAMMED, H. S.; KHAOULA, C.; et al. Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO_2 . **Energy Procedia**, n. 50, p. 559 – 566, 2014.
- KARUNAKARAN, C.; DHANALAKSHMI, R.; GOMATHISANKAR, P.; et al. Phenol-photodegradation on ZrO_2 : Enhancement by semiconductors. **Spectrochimica Acta Part.** n. 92, p. 201–206, 2012.
- CHEN, W.; SUN, F.; ZHU, Z.; MIN, Z.; LI, W. et al. Nanoporous SnO_2 prepared by a photochemical strategy: Controlling of specific surface area and photocatalytic activity in degradation of dye pollutants. **Microporous and Mesoporous Materials**, n. 186, p. 65–72, 2014.

MACIEL, A.P.; PARO, F.; LEITE, R.; LONGO, E.; et al. Dióxido de Estanho nanoestruturado como sensor de NO_x. **Cerâmica**. n.43, p.163-167, 2003.

MOURÃO, H. A. J.; MENDONÇA, V. R. Nanoestruturas em fotocatalise: Uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala manométrica. **Química Nova**, v.32, p. 2181-2190, 2009.

FRANCO, L.C.A.C. **A gestão dos efluentes das indústrias têxteis e os princípios da responsabilidade social em Sergipe**. 2009. 90 f. dissertação programa de pós-graduação em saúde. Universidade Federal de Sergipe.

PLANTARD, G.; GOETZ, V.; CORREIA F.; CAMBON, P.J. et al. Importance of a medium's structure on photocatalysis: Using TiO₂-coated foams. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, n. 95, p.2437-2442, 2011.

RANGEL, J.H.G.; SANTOS, H.C.C.; OLIVEIRA, M.M.; LONGO, E.; et al. Síntese e Caracterização Estrutural De SnO₂ Dopado Com Ni. **HOLOS**, n. 27, v. 4, 2011.

STEYTLER, D.C.; ROBINSON, B.H.; EASTOE, J.; IBEL ,K.; DORE, J.C.; MACDONALD, I.; et al. Effects of Solidification of the Oil Phase on the Structure of Colloidal Dispersions in Cyclohexane. **Langmuir**. n. 9, p. 903-911, 1993.

WOOD, D.L.; TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. **Physical Review**. v. 5, n.8, p. 3144-3151. 1972.

BOTAN, R.; GONSALVES, A.N.; DE MORAES, S.B.; LONA, M.L.F. Preparação e avaliação de nanocompósitos de poliestireno - hidróxido duplo lamelar HDL de ZnAl – organofuncionalizado com laurato/palmitato. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. n. 01, v. 25, p. 117-124. 2015.

YU, K.; YANG, S.; HE, H.; SUN, C.; GU, C. and JU, Y. Visible Light-Driven Photocatalytic Degradation of Rhodamine B over NaBiO₃: Pathways and Mechanism. **Journal Phys. Chemistry**. n. 113, 10024-10032, 2009.

ORTELLI, S.; BLOSI, M.; ALBONETTI, S.; VACCARI, A.; DONDI, M.; COSTA, A. L., TiO₂ based nano-photocatalysis immobilized on cellulose substrates. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. n. 276, p.58-64, 2014.