

Obtenção de nanotubos de carbono/ZnO para utilização na fotocatalise de poluentes orgânicos

S. Da Dalt, N.O. Pulcinelli, C.P. Bergmann
Laboratório de Materiais Cerâmicos - Departamento de Materiais - Universidade
Federal do Rio Grande do Sul
Av. Osvaldo Aranha 99, 7º andar, Centro- Porto Alegre/RS - CEP 90035-190

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo obter nanocompósitos de nanotubos de carbono (NTC) com óxido de zinco (ZnO) nanoestruturado, e caracterizá-los quanto a sua estrutura e atividade fotocatalítica, visando sua aplicação na degradação de poluentes orgânicos, como no caso do corante orgânico alaranjado de metila. Os nanocompósitos foram obtidos a partir de NTC comercial (Baytubes®), ZnO comercial, produzido por Sigma-Aldrich e ZnO obtido em laboratório a partir da síntese por reação de combustão. Os nanocompósitos NTC-ZnO foram preparados em solução a partir da mistura física dos materiais, e posteriormente analisados estruturalmente e investigados quanto a sua atividade fotocatalítica, empregando-os como catalisadores na degradação do corante, em solução aquosa, sob radiação ultravioleta. As amostras obtidas foram analisadas por difração de raios X e área superficial específica (BET). O desempenho fotocatalítico dos nanocompósitos pôde ser correlacionado às fases encontradas e à área superficial medida.

Palavras-chave: nanocompósitos, nanotubos de carbono, óxido de zinco nanoestruturado, fotocatalise.

INTRODUÇÃO

Atualmente a fotocatalise pode ser considerada um método eficaz para a decomposição de contaminação orgânica em águas⁽¹⁾. Até o momento, uma estratégia eficiente e sustentável para o tratamento desses poluentes em águas naturais é limitada. Métodos ambientalmente amigáveis, tais como a degradação molecular de contaminantes a partir da atividade fotocatalítica empregando óxidos semicondutores tem sido bastante estudado.

Devido a não-toxicidade, baixo custo, estabilidade termodinâmica, e notáveis propriedades químicas e físicas, o óxido de zinco (ZnO) pode ser considerado um dos mais eficientes fotocatalisadores e têm sido extensivamente estudados para reduzir contaminações ao meio-ambiente (por exemplo, água e purificação do

ar)^(2,3,4). Com objetivo de extenuar a recombinação de pares (elétron-buraco) tem sido obtido ZnO com outros materiais orgânicos / inorgânicos, tais como: partículas ZnO-semicondutor, ZnO-metal e ZnO-nanotubos de carbono⁽⁵⁾. A atividade fotocatalítica de nanocompósitos NTC-ZnO é o objetivo de estudo deste trabalho.

MATERIAIS E MÉTODOS

Um método de mistura física em solução será utilizada para preparar o nanocompósito NTC-ZnO. Os seguintes materiais precursores foram empregados para o desenvolvimento deste trabalho: óxido de zinco nanoestruturado ZnO, fornecido por Sigma-Aldrich; ZnO obtido a partir da síntese por combustão em solução (SCS), utilizando sacarose como agente redutor; ácido nítrico P.A., produzido por Synth; álcool isopropílico e água deionizada, e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) fornecidos por BAYER®.

As soluções produzidas foram mantidas sob agitação térmica e magnética, onde sequencialmente os NTCPM foram adicionado à solução precursora, que foi filtrada, e o material retido levado à estufa a por 24h. Os nanocompósitos foram caracterizados quanto às fases cristalinas, área superficial e à atividade fotocatalítica.

Atividade Fotocatalítica

Para determinação da atividade fotocatalítica dos nanocompósitos pela decomposição do corante alaranjado de metila (AM) sob luz UV foi utilizado um sistema composto por 12 lâmpadas de 8 W. A concentração de corante foi estabelecida em $1,0 \times 10^{-5}$ mol / L. A quantidade dos nanocompósitos em suspensão foi de 0,05 g para 125 ml da solução de AM. Após dispersão em ultrassom, a mistura NTCPM-ZnO foi mantida no escuro por 1h, permitindo alcançar um equilíbrio de adsorção e dessorção. Após, este período, a solução foi irradiada com UV. As amostras foram retiradas periodicamente do reator a cada 10 min durante o intervalo de tempo de 80 min. Para determinar a concentração do corante foi utilizada a técnica de espectrofotometria (Bioespectro SP 200). A eficiência da atividade fotocatalítica relacionada ao tempo de exposição ao UV foi medida a partir da transmitância e, calculada de acordo com a concentração do corante (C) no sistema líquido *versus* a concentração inicial de corante em solução (C_0).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os difratogramas das amostras de ZnO comercial (ZC), ZnO obtido por SCS (ZS) e dos nanocompósitos NTCPMs-ZnO (NZC e NZS), obtidos a partir das amostras ZC e ZS, respectivamente. O difratograma da amostra ZS e ZC apresentam fases cristalinas do óxido de zinco (ZnO).

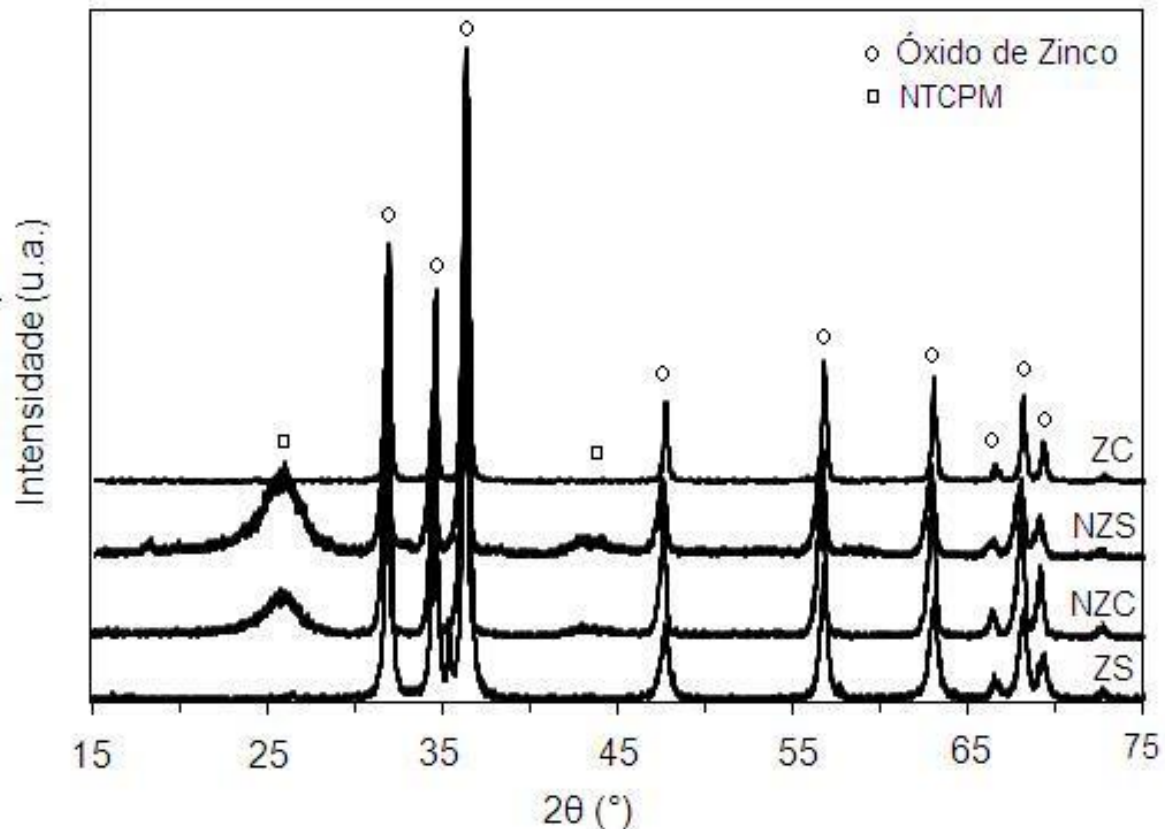


Figura 1 – Difratogramas das amostras ZnO dos nanocompósitos NTCPM-ZnO.

As posições 2θ em 26° e $43,4^\circ$, referentes aos planos (002) e (101), respectivamente, são picos característicos de NTC⁽⁶⁾. Contudo o desaparecimento ou atenuação dos picos característicos do NTCPM pode sugerir um homogêneo recobrimento de ZnO sobre os nanotubos⁽⁷⁾.

A Tabela 1 apresenta os valores para área superficial específica (S_{BET}) dos nanocompósitos NTCPM-ZnO, bem como do NTCPM e do ZnO comercial e ZnO obtido por SCS, utilizados na obtenção dos nanocompósitos.

Dentre as amostras a maior área superficial foi dos NTCPM é de $209,7 \text{ m}^2/\text{g}$. Enquanto entre os nanocompósitos a maior área superficial foi a amostra NZS ($202,8 \text{ m}^2/\text{g}$), enquanto a menor S_{BET} foi verificada para a amostra ZC ($20,9 \text{ m}^2/\text{g}$).

Observa-se uma redução da área superficial específica nas amostras preparadas com óxido de zinco em relação aos NTCPM, devido a menor presença de nanotubos nesses nanocompósitos, como consequência de uma interação entre ZnO e NTCPM. Chen *et al.* ainda sugerem um bloqueio dos microporos dos NTCs pela camada do óxido⁽⁸⁾, o que não foi investigado neste trabalho.

Tabela 1 – Valores da área superficial específica (S_{BET}) dos nanocompósitos NTCPM-ZnO, NTCPM e ZnO.

Amostra	S_{BET} (m²/g)
ZS	20,9
ZC	15,35
NTCPM	209,7
NZS	202,8
NZC	115,4

A Figura 2 apresenta os resultados da atividade fotocatalítica dos nanocompósitos NTCPM-ZnO obtidos neste trabalho. Observa-se que a amostra do óxido de zinco comercial (ZC) ao término de 80 min, apresentou uma atividade fotocatalítica maior do que as demais amostras. Entretanto, a amostra obtida com ZC e nanotubos apresentou redução similar na concentração do corante AM em solução, enquanto a amostra NZS reduziu 78%, o óxido de zinco obtido por SCS e empregado nesta amostra reduziu a concentração do corante em apenas 37% quando comparado ao nanocomposito obtido a partir desse óxido .

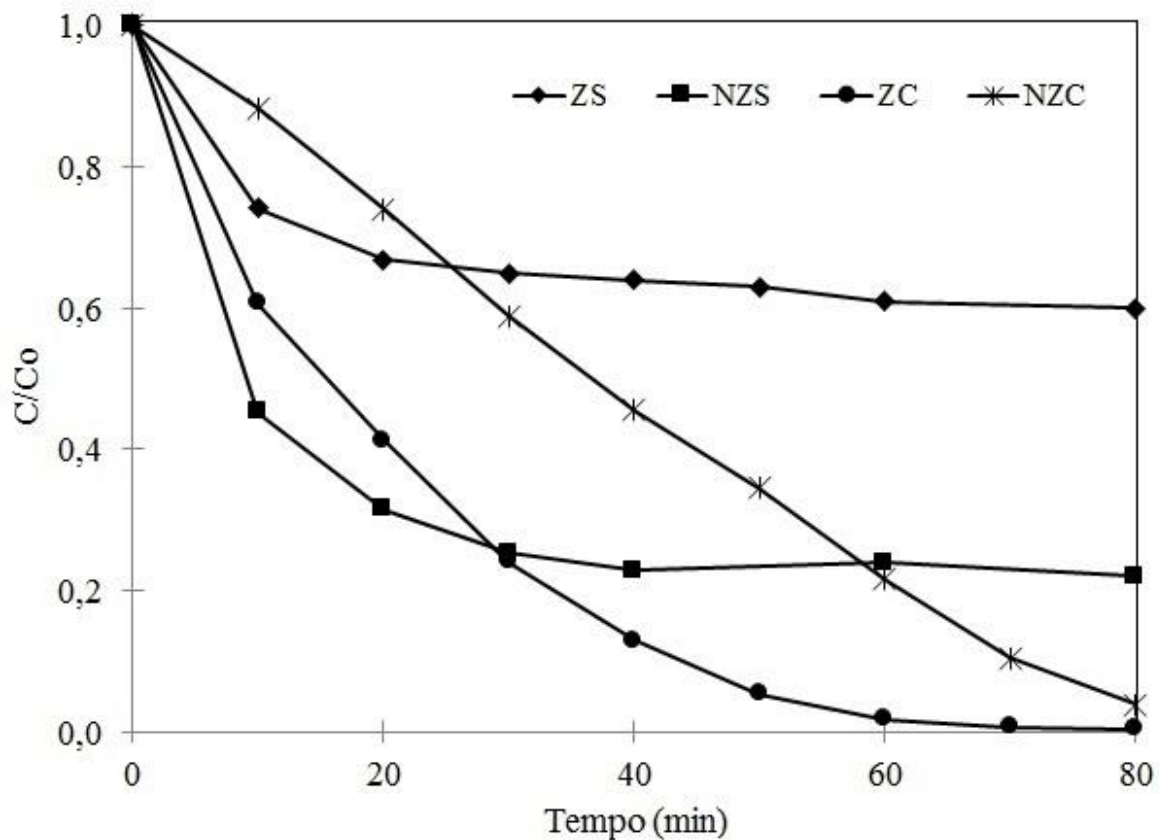


Figura 2 – Atividade fotocatalítica dos nanocompósitos NTCPM-ZnO e ZnO comercial e ZnO obtido via SCS.

CONCLUSÕES

Foi possível obter nanocompósitos NTCPM-ZnO a partir da mistura física, empregando NTCPM comercial e ZnO comercial e ZnO obtido por síntese de combustão em solução. As análises de difração de raios X mostram que os NTCPMs comprometem a cristalinidade do TiO_2 , cuja fase predominante é de ZnO.

A presença de NTCPMs contribui para elevar a área superficial dos nanocompósitos, e auxiliam na dispersão das partículas de ZnO. A redução da área superficial da amostra NZC em relação a amostra NZS pode ser atribuída ao fato da primeira apresentar uma menor área superficial do ZnO comercial quando comparada a área superficial da amostra ZS.

Os nanocompósitos obtidos mostraram-se relativamente eficazes na redução da concentração do corante alaranjado de metila. Entretanto, o nanocomposito obtido com ZnO comercial foi a única amostra que apresentou degradação similar ao ZnO sem a presença de nanotubos. A amostra de ZnO obtida por SCS degradou

menos do que seu nanocomposito, sugerindo que a presença dos nanotubos devem ter contribuído para a atividade fotocatalítica nesta amostra.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo fomento e ao Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) pelo apoio nas análises.

REFERÊNCIAS

- (1) CHONG, M.N.; JIN B.; CHOW, C.W.K. Saint C.. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Res.*, 44,p. 2997–3027, 2010.
- (2) HOFFMANN, Y.R., MARTIN, S.T., CHOI W., BAHNEMANN D.W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.*, 95, p. 69–96, 1995.
- (3) WOAN, K.; PYRGIOTAKIS, G.; SIGMUND, W. Photocatalytic Carbon-Nanotube–TiO₂ Composites, *Adv. Mater.* 21, p. 2233–2239, 2009.
- (4) ZHANG, J.; HUANG, Z-H; XU Y.; KANG, F-Y. Carbon-coated TiO₂ composites for the photocatalytic degradation of low concentration benzene. *New Carbon Materials*, 26(1), p. 63-70, 2011.
- (5) HAN, H.; BAI, R. Highly effective buoyant photocatalyst prepared with a novel layered-TiO₂ configuration on polypropylene fabric and the degradation performance for methyl orange dye under UV–Vis and Vis lights. *Separation and Purification Technology* 73, p. 142–150, 2010.
- (6) YU, Y. et al. Enhancement of photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ by using carbon nanotubes. *Applied Catalysis A: General* 289, p.186–196, 2005.
- (7) GAO, B.; CHEN, G. Z.; LI PUMA, G. Carbon nanotubes/titanium dioxide (CNTs/TiO₂) nanocomposites prepared by conventional and novel surfactant wrapping sol–gel methods exhibiting enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental* 89, p.503–509, 2009.
- (8) CHEN, M.L.; ZHANG, F.J.; OH, W.C.; Synthesis, characterization, and photocatalytic analysis of CNT/TiO₂ composites derived from MWCNTs and titanium sources. *New Carbon Materials* 24 (2), p. 159-166, 2009.

OBTAINING CARBON NANOTUBES/ZnO FOR USE IN THE PHOTOCATALYTIC ORGANIC POLLUTANTS

ABSTRACT

This study aims to obtain nanocomposites of carbon nanotubes (CNTs) with nanostructured zinc oxide (ZnO), and characterize the samples as its structure and photocatalytic activity, for their application in the degradation of organic pollutants, in the case organic dye methyl orange. The nanocomposites were obtained from commercial NTC (Baytubes®), commercial ZnO, produced by Merck and ZnO obtained from the synthesis by combustion. The NTC-ZnO nanocomposites were prepared in solution from the physical mixture of materials, and subsequently analyzed structurally and investigated for their photocatalytic activity, employing them as catalysts in degradation of the dye in aqueous solution under ultraviolet radiation. Samples were analyzed by X-ray diffraction and specific surface area (BET). The photocatalytic performance of nanocomposites can be correlated to the phase found and the surface area measured.

Key-words: nanocomposites, carbon nanotube, nanostructured zinc oxide, photocatalysis.