

# NANOCOMPÓSITO DE GRAFENO E RESÍDUOS DE CINZAS PARA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE AZUL DE METILENO

*Lara de Souza Soletti<sup>1</sup>, Maria Eliana Camargo Ferreira<sup>2</sup> Natalia Ueda Yamaguchi<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Acadêmica do Curso de Engenharia Química, Campus Maringá/PR, Universidade Cesumar – UNICESUMAR, Maringá/PR. Bolsista PIBIC/ICETI-UniCesumar. larsoletti9@gmail.com

<sup>2</sup>Doutoranda do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá/PR. camargo\_ferreira@hotmail.com

<sup>3</sup>Orientadora, Doutora, Professora do Mestrado em Tecnologias Limpas, Pesquisadora e Bolsista Produtividade em Pesquisa do Instituto Cesumar de Ciência, Tecnologia e Inovação – ICETI. natalia.yamaguchi@unicesumar.edu.br

## RESUMO

A purificação da água é uma das questões de maior preocupação ambiental global, uma vez que seu efeito é terrível sobre a vida humana, flora e fauna. A poluição vem de fontes variadas como atividades agrícolas e à industrialização. Os poluentes presentes na água incluem espécies inorgânicas e orgânicas. Existem diversos métodos para remoção de poluentes da água, como filtração, ozonização, fotocatalise, precipitação química e adsorção. A nanotecnologia foi desenvolvida em inúmeras ciências nos últimos anos. Os materiais carbonáceos são um dos materiais amplamente utilizados para a purificação da água. Dentre os nanomateriais carbonáceos, o grafeno tem se destacado por apresentar grande área de superfície e diversas aplicações. Além disso, a cinza originária da queima do eucalipto de caldeiras de usinas pode atuar como um promissor material de suporte para nanomateriais, tendo em vista que conta com características como baixo custo, estabilidade química e estrutura porosa. Essas cinzas podem ser modificadas e combinadas com materiais fotocatalisadores normalmente utilizados para o tratamento de água e efluente, potencializando assim a capacidade de degradação. Assim, o objetivo do presente trabalho é sintetizar um compósito de grafeno de ferrita de manganês e cinzas de caldeiras industriais para degradação fotocatalítica de azul de metileno utilizando irradiação solar. Para isso, o método solvotérmico será utilizado para a síntese do nanocompósito e será caracterizado a partir de análises químicas. O fotocatalisador será avaliado quanto à descoloração fotocatalítica do azul de metileno em diferentes condições de reação: irradiação de luz, oxidante. Em seguida, será avaliada a influência do pH e da dose do fotocatalisador e de agente oxidante.

**PALAVRAS-CHAVE:** Fotocatalisadores; Nanomateriais; Poluentes.

## 1 INTRODUÇÃO

A crescente industrialização e degradação das fontes naturais de água ocasionam não apenas a menor disponibilidade de água potável, mas também causam inúmeros riscos para a saúde humana e animal (POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2009). Dentre os mais diversos poluentes, podemos citar os da indústria têxtil, de curtimento de couro, corantes, pesticidas, fármacos. Os efluentes gerados a partir das indústrias, já citadas como exemplo, são na maioria das vezes lançados diretamente no meio ambiente sem que haja um tratamento, o que representa uma séria preocupação com a saúde humana (POPA, N.; VISA, M., 2017).

Um exemplo de compostos orgânicos são os corantes, eles são altamente utilizados em vários âmbitos industriais, principalmente no ramo têxtil. O azul de metileno (AM) é um corante de estrutura aromática, e essa característica contribui para que ele seja resistente a oxidação por métodos convencionais (HASSAAN et al., 2017; MUSHTAQ et al., 2020; TÜRKEŞ E.; SAĞ AÇIKEL, Y., 2020).

O grafeno, o último membro da família do carbono, é considerado um dos materiais mais interessantes deste século. O grafeno e seus compostos oferecem utilidade em várias aplicações, devido à sua estrutura de natureza bidimensional e sua estrutura peculiar (GAUTAM et al., 2016). O grafeno e seus precursores têm sido amplamente utilizados atualmente para melhorar a atividade fotocatalítica e a estabilidade do fotocatalisador no tratamento de águas residuais. O grafeno é feito de átomos de carbono sp dispostos em cristal hexagonal de favo de mel (SHANDILYA et al., 2018).

A cinza originária da queima do eucalipto de caldeiras de usinas pode atuar como um promissor material de suporte para nanopartículas, tendo em vista que conta com características como baixo custo, estabilidade química e estrutura porosa (MUSHTAQ et al., 2020). Essas cinzas podem ser modificadas e combinadas com materiais fotocatalisadores normalmente utilizados para o tratamento de água e efluente, potencializando assim a capacidade de degradação (SAUD et al., 2015; VISA; BOGATU; DUTA, 2010). Quando combinada com materiais como ferritas ou nanopartículas magnéticas, a cinza atua como um suporte para a deposição dessas partículas inorgânicas em sua superfície, conseqüentemente acaba tonando-se um material de fácil recuperação, por meios magnéticos, ao fim do método de tratamento aplicado (JOSHI et al., 2015; MUSHTAQ et al., 2020).

Considerando a dificuldade prática da utilização de grafeno e seus compostos na purificação da água, o presente estudo propõe uma metodologia simples para imobilizar o grafeno em um suporte de baixo custo e inerte, resíduos de caldeiras industriais, resultando em um compósito de grafeno magnético e cinzas. Sua aplicabilidade será verificada por meio de ensaios de fotocatalise em batelada para a degradação do corante azul de metileno.

## **2 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO(OG)**

Será utilizado o método de Hummers modificado (HUMMERS; OFFEMAN, 1958), o qual inclui as seguintes etapas: Pré-oxidação do grafite; Oxidação do grafite e esfoliação do óxido de grafite.

#### **2.1.1 Preparação do Compósito**

Para a síntese de compósito de cinza e grafeno nanoestruturado serão adicionadas 0,1 g do óxido de grafeno em 30 mL de etileno glicol seguida de ultrasonicação até a total dissolução do grafeno, aproximadamente 2 horas. Em seguida, 1 g de cloreto de ferro ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e 0,376 g de cloreto de manganês ( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) serão adicionados na solução de etileno glicol e óxido de grafeno, que deve ser previamente mantida em ultrasonicação por mais 30 min. Após esse período de tempo, 3 g de acetato de sódio, 15 g de cinzas lavadas e peneiradas (600 mm) e mais 20 mL de etileno glicol serão adicionados a solução que será mantida sob agitação magnética por 30 min. Logo depois, esta mistura será levada para autoclave de aço inox com cápsula interna em teflon à 200°C por 10 h, e por fim o material resultante será lavado com 100 mL de etanol e 2 L de água deionizada e seco em forno à 60°C por 12h. O material resultante será o nanocompósito híbrido de grafeno e ferrita de manganês suportado em cinzas.

##### **2.1.1.1 Caracterização do compósito**

O nanocompósito desenvolvido será caracterizado por diferentes técnicas instrumentais avançadas. As técnicas para caracterização dos compósitos serão realizadas com equipamentos pertencentes ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá (UEM). A morfologia superficial do adsorvente será caracterizada por meio de microscopia eletrônica de varredura, em microscópio Shimadzu SS-550. A análise de potencial zeta também será realizada, e o efeito do pH no comportamento das cargas superficiais, utilizando-se um Delsa Nano TM C Beckman Coulter.

### 2.1.1.1 Experimentos de fotocatalise

A atividade fotocatalítica do nanocompósito será avaliada usando um béquer na temperatura ambiente. 50 mg de compósito deverão ser adicionados à 200 mL de solução AM 10 mg/L, e mantidos sob luz solar com agitação contínua. A cada 20 minutos uma alíquota de 4 mL deverá ser retirada e centrifugada por 10 min para remover partículas de catalisador. A absorvância do azul de metileno no líquido sobrenadante deverá ser medida por espectrofotometria na região visível, no comprimento de onda de 664 nm. A eficiência de remoção deverá ser calculada através da equação a seguir (Equação 1):

$$E = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\%$$

**Equação 1:** Onde  $C_0$  é a concentração inicial de AM, e  $C_t$  é a concentração instantânea de AM após fotocatalise.

## 3 RESULTADOS ESPERADOS

Com os resultados da presente pesquisa, espera-se que o material sintetizado de cinza e grafeno nanoestruturado com partículas magnéticas seja um fotocatalisador eficiente apresentando um alto poder de degradação do corante azul de metileno presente na água, sendo possível a sua aplicação no tratamento de águas e efluentes. Desta forma, objetiva-se a obtenção de um nanomaterial suportado em um material de baixo custo para tratamento de efluentes de indústrias contaminados.

## REFERÊNCIAS

ASLAM, M.; QAMAR, M. T.; SOOMRO, M. T.; ISMAIL, I. M. I.; SALAH, N.; ALMEELBI, T.; GONDAL, M. A.; HAMEED, A. **The effect of sunlight induced surface defects on the photocatalytic activity of nanosized CeO<sub>2</sub> for the degradation of phenol and its derivatives.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 180, n., p. 391-402, 2016.

DEMIRBAS, A. **Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review.** Journal of Hazardous Materials, v. 167, n. 1, p. 1-9, 2009.

GAUTAM, S.; SHANDILYA, P.; SINGH, V. P.; RAIZADA, P.; SINGH, P. **Solar photocatalytic mineralization of antibiotics using magnetically separable NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> supported onto graphene sand composite and bentonite.** Journal of Water Process Engineering, v. 14, n., p. 86-100, 2016.

GOYAL, M.; BHAGAT, M.; DHAWAN, R. **Removal of mercury from water by fixed bed activated carbon columns.** J Hazard Mater, v. 171, n. 1, p. 1009-1015, 2009.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. **Preparation of Graphitic Oxide.** Journal of the American Chemical Society, v. 80, n. 6, p. 1339-1339, 1958.

JOSHI, M. K. et al. **In-situ deposition of silver-iron oxide nanoparticles on the surface of fly ash for water purification.** Journal of Colloid and Interface Science, [s. l.], v. 453, p. 159-168, 2015. Disponível em:  
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002197971500421X>>

MORADI, S.; AZIZIAN, S. **Preparation of nanostructured carbon covered sand for removal of methyl violet from water.** Journal of Molecular Liquids, v. 219, n., p. 909-913, 2016.

MUSHTAQ, F. et al. **MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/coal fly ash nanocomposite: a novel sunlight-active magnetic photocatalyst for dye degradation.** International Journal of Environmental Science and Technology, [s. l.], v. 17, n. 10, p. 4233–4248, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s13762-020-02777-y>>

PARVATHI, P. V.; UMADEVI, M.; BHAVIYA RAJ, R. **Improved waste water treatment by bio-synthesized Graphene Sand Composite.** J Environ Manage, v. 162, n., p. 299-305, 2015.

POPA, N.; VISA, M. "The synthesis, activation and characterization of charcoal powder for the removal of methylene blue and cadmium from wastewater", Advanced Powder Technology, v. 28, (8), pp. 1866–1876, 2017.

POKHREL, D.; VIRARAGHAVAN, T. **Biological filtration for removal of arsenic from drinking water.** Journal of Environmental Management, v. 90, n. 5, p. 1956-1961, 2009.

SHANDILYA, P.; MITTAL, D.; SONI, M.; RAIZADA, P.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; SAINI, A. K.; SINGH, P. **Fabrication of fluorine doped graphene and SmVO<sub>4</sub> based dispersed and adsorptive photocatalyst for abatement of phenolic compounds from water and bacterial disinfection.** Journal of Cleaner Production, v. 203, n., p. 386-399, 2018.

SAUD, P. S. et al. **Preparation and photocatalytic activity of fly ash incorporated TiO<sub>2</sub> nanofibers for effective removal of organic pollutants.** Ceramics International, [s. l.], v. 41, p. 1771–1777, 2015.

SREEPRASAD, T. S.; GUPTA, S. S.; MALIYEKKAL, S. M.; PRADEEP, T. **Immobilized graphene-based composite from asphalt: Facile synthesis and application in water purification.** Journal of Hazardous Materials, v. 246–247, n. 0, p. 213-220, 2013.

STANKOVICH, S.; DIKIN, D. A.; PINER, R. D.; KOHLHAAS, K. A.; KLEINHAMMES, A.; JIA, Y.; WU, Y.; NGUYEN, S. T.; RUOFF, R. S. **Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide.** Carbon, v. 45, n. 7, p. 1558-1565, 2007.

VISA, M.; BOGATU, C.; DUTA, A. **Simultaneous adsorption of dyes and heavy metals from multicomponent solutions using fly ash.** Applied Surface Science, [s. l.], v. 256, n. 17, p. 5486–5491, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433209018674>>

ZABIHI, M.; AHMADPOUR, A.; ASL, A. H. **Removal of mercury from water by carbonaceous sorbents derived from walnut shell.** J Hazard Mater, v. 167, n. 1-3, p. 230-236, 2009.