

AVALIAÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL DE MÉTODOS DE PREPARAÇÃO E DA UTILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS INORGÂNICAS COMO FOTOCATALISADORES

Natália Betelli Pompermayer¹, Mariana Borges Porto² e Elizabeth Fátima de Souza³

¹PUC-Campinas, Faculdade de Eng. Ambiental e Sanitária. Campinas, SP. e-mail: nati.pompermayer@gmail.com

²PUC-Campinas, Faculdade de Química. Campinas, SP. e-mail: maribporto@hotmail.com

³PUC-Campinas, Faculdade de Química. Campinas, SP. e-mail: souzaef@puc-campinas.edu.br

INTRODUÇÃO

A nanotecnologia pode contribuir muito com o desenvolvimento sustentável, através do uso eficiente de recursos; otimização de processos; melhoria de rendimento por uso de catalisadores; redução do uso de substâncias tóxicas através de processos diversificados e, ainda, com o grande potencial para a remediação de áreas contaminadas (KRÜGER, 2009).

Em processos de remediação *in situ* e *ex situ*, nanopartículas podem ser usadas sob a forma de dispersões ou podem ser ancoradas em uma matriz sólida (carvão, zeólitas ou membranas) para o tratamento de águas, resíduos líquidos ou emissões gasosas. Segundo Moezzi, McDonagh e Cortie (2012), atualmente nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) estão sendo estudadas para a aplicação em transistores transparentes, células solares, dispositivos de memória, LEDs e em catálise, incluindo a foto-oxidação de contaminantes.

Nanomateriais são criados e incorporados em produtos de consumo com uma velocidade vertiginosa. O crescimento da produção, uso e descarte dos nanomateriais levará, inevitavelmente, a sua presença no ar, água, solos ou micro-organismos, durante o ciclo de vida ou por lançamentos indesejados. Os efeitos potencialmente perigosos da nanotecnologia podem resultar da própria natureza dos nanomateriais, dos produtos com eles fabricados ou dos processos de fabricação envolvidos (PERALTA-VIDEA et al., 2011). Porém, a maior parte dos estudos de segurança ambiental e de saúde sobre a nanotecnologia trata principalmente do transporte, persistência, biodisponibilidade e toxicidade de produtos finais.

Não há dúvidas quanto ao fato de que os benefícios da nanotecnologia serão maiores do que os seus impactos negativos. Mas, processos de preparação e aplicações que minimizem os riscos e resíduos serão essenciais para a transição das descobertas da nanociência para produtos nanotecnológicos comerciais (HUTCHISON, 2008). Nesse

contexto, este trabalho objetivou analisar os impactos ambientais de processos de produção e da aplicação de nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) em fotocatalise heterogênea.

MATERIAL E MÉTODOS

1. Preparação de nanopartículas de óxido de zinco (ZnO)

Método 1 (**ZnO-M1**): precipitação a partir de uma solução 1,0 M de sulfato de zinco ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de sódio 0,5 M (NaOH), sob agitação por 12 h (NARAYANAM e EL-SAYED, 2005). Método 2 (**ZnO-M2**): adição de 0,01 mol de acetato de zinco hidratado ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a 100 mL de dietilenoglicol (DIEG) sob agitação vigorosa, seguida de aquecimento em banho de areia até 150°C, durante 8 horas (ZHANG; PARK; CAO, 2010). Método 3 (**ZnO-M3**): adição lenta de 33,2 mL de uma solução etanólica 0,552 M de hidróxido de tetrametilamônio ($(\text{CH}_3)_4\text{NOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), a 100 mL de uma solução com 0,010 M de acetato de zinco em dimetilsulfóxido (DMSO) (WINKELMANN et al., 2012). A água foi deionizada e os reagentes de grau analítico foram usados em todas as sínteses.

2. Purificação e caracterização das nanopartículas preparadas

Dispersões coloidais de nanopartículas foram dialisadas contra água deionizada. Após secagem da dispersão, o sólido obtido foi analisado por espectroscopia no infravermelho.

3. Testes de cinética de decomposição fotocatalítica de rodamina B

A atividade fotocatalítica das amostras de nanopartículas de ZnO foi avaliada com a reação de decomposição de do corante orgânico rodamina B (RHB) em meio aquoso em presença ou não de 1 mg/mL de nanopartículas, sob agitação e exposição à radiação UV. Amostras foram coletadas a cada 10 minutos para a medida do espectro UV/vis da dispersão.

4. Avaliação ambiental dos métodos de preparação das nanopartículas

A avaliação ambiental dos métodos de preparação foi realizada com parâmetros vinculados à Química Verde (MACHADO, 2012) e com padrões ambientalmente compatíveis recomendados pelo *American Institute of Chemical Engineers* (AIChE) e *Environmental Protection Agency* (EPA) dos Estados Unidos (NAIDU; SAWHNEY; LI, 2008). O consumo de energia elétrica na aplicação em fotocatalise foi calculado de acordo com Daneshvar et al. (2005). Análises de segurança de processo foram realizadas com o software GMP-RAM v1.1, desenvolvido pela EMBRAPA, com adaptações segundo Bueno (2009).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após secagem a 105 °C, os espectros infravermelho dos produtos de síntese apresentaram bandas em 600 ($\nu_{\text{Zn-O}}$), 3200-3600 ($\nu_{\text{-OH}}$) e 1680 ($\nu_{\text{I -OH}}$) cm^{-1} (VISWANATHA et al., 2012), características do óxido de zinco.

As Tabelas 1 e 2 mostram, respectivamente, os resultados da análise dos processos de preparação usados segundo os parâmetros da Química Verde e os padrões *AChE/EPA*.

Tabela 1 – Comparação dos métodos de síntese de nanopartículas de óxido de zinco testados com parâmetros vinculados à química verde e quanto ao consumo de energia elétrica na aplicação em fotocatalise heterogênea.

Componente	Valores atribuídos		
	ZnO -M1	ZnO-M2	ZnO-M3
Reagentes (kg/kg produto)	4,51	43,38	2,70
Solventes (L/kg de produto)	0,0	0,0	122,8
Materiais perigosos usados ou gerados	Nenhum	Efluente com DIEG ^(a)	Efluente com etanol, DMSO ^(a) e hidróxido de amônio
Água (L/kg de produto)	27.687	1.105.923	110.551
Energia elétrica (kW.h/kg produto)	598,8	199,6	6387,4
Potencial de toxicidade para humanos por ingestão: DL ₅₀ em rato (mg/kg ou mL/kg*)	ZnSO ₄ : 245 NaOH 0,5 M: >90*	(CH ₃ COO) ₂ Zn: 794 DIEG: 12.565	(CH ₃ COO) ₂ Zn: 794 (CH ₃) ₄ NOH: 350 Etanol: 7060 DMSO: 14500
Potencial de toxicidade para humanos por exposição dermal/inalação: HTPE em coelho (mg/kg)	ZnSO ₄ : 420 µg (olhos) NaOH 0,5 M: 1% (olhos)	DIEG: 11890 (cutânea)	(CH ₃ COO) ₂ Zn: 20(olhos) (CH ₃) ₄ NOH: 2 (olhos/humanos) Etanol: 500 (olhos) DMSO: 40000 (cutâneo/ rato)
Porcentagem de economia atômica (%EA)	3,47	0,81	1,41
Energia elétrica na fotocatalise heterogênea (kWh/m ³ /ordem)	1138 ± 558 e 6457 ± 3112	1311 ± 499	1162 ± 288
Fator catalítico médio	25,5	18,6	11,6

^(a) Exige operação de separação por destilação para a recuperação do solvente no tratamento dos efluentes.

Tabela 2 – Componentes e atribuição dos índices de segurança química intrínseca (ICI) e de segurança de processo intrínseca (IPI) para os métodos testados de síntese de nanopartículas de ZnO.

Componentes do índice ICI – (Escores)	VALORES ATRIBUÍDOS		
	ZnO-M1	ZnO-M2	ZnO-M3
Calor de reação (reação principal), I _{rm} e (reações secundárias), I _{rs} – (0 a 4)	0	0	0
Interações químicas, I _{int} – (0 a 4)	3	2	3

Inflamabilidade, I_{fi} – (0 a 4)	0	1	3
Explosividade, I_{ex} – (0 a 4)	0	0	1
Toxicidade, I_{tox} – (0 a 6)	1	2	2
Corrosividade, I_{cor} – (0 a 2)	1	1	1
Índice máximo de segurança química intrínseca, I_{csi} (máximo = 28)	5	6	10
Componentes do índice IPI – (Escores)	VALORES ATRIBUÍDOS		
Inventário, I_i – (0 a 5)	0	0	0
Temperatura, I_t – (0 a 4)	0	1	0
Pressão, I_p – (0 a 4)	0	0	0
Equipamento, I_{EQ} – (soma de I_{SBL} + I_{OSBL})	2	2	2
Estrutura do processo, I_{st} – (0 a 5)	4	5	5
Índice máximo de segurança de processo intrínseca, I_{psi} (máximo = 25)	6	8	7
ÍNDICE TOTAL DE SEGURANÇA INTRÍNSECA (ITI) DOS PROCESSOS (MÁXIMO DE 53)^(a)	11	14	17

^(a) Quanto menor o índice de segurança intrínseca do processo

De acordo com parâmetros da Química Verde (Tabela 1), o método ZnO-M1 usa um reagente corrosivo, consome grandes quantidades de água e de energia elétrica, gerando efluente não tóxico. O ZnO-M2, usa um solvente orgânico e um reagente corrosivo, gerando efluente com contaminação orgânica. O ZnO-M3 usa um reagente corrosivo, dois solventes orgânicos e gera efluente potencialmente tóxico. Comparando os três métodos estudados, o ZnO-M1 parece ser o mais ambientalmente aceitável, embora, para aplicação industrial, o processo de purificação das nanopartículas precise ser substituído por outro que utilize menores quantidades de água. Os três métodos originaram nanopartículas com atividade fotocatalítica, aumentando a degradação do contaminante orgânico em mais do que 10 vezes.

A partir dos dados da Tabela 2, é possível dizer que o método ZnO-M1 não apresenta riscos elevados de segurança e de processo, por não utilizar condições ou matérias primas perigosas. O método ZnO-M2 exige temperatura elevada e uma etapa de recuperação de solvente e o método ZnO-M3 utiliza matérias primas com riscos de inflamabilidade e de explosão, com toxicidade elevada e exige uma etapa de recuperação do solvente.

Na Figura 1, a ilustração da avaliação de risco de contaminação ambiental durante a produção de nanopartículas de ZnO, realizada com o software GMP-RAM v.1.1 adaptado.

Figura 1 – Imagem da tela de avaliação de risco de contaminação no meio ambiente (ar, solo, água, fauna e flora) na preparação de nanopartículas de óxido de zinco pelos métodos ZnO-M1 a ZnO-M3.



Avaliação de Risco - Plantas Geneticamente Modificadas / Adaptação de Bueno (2009)

Arquivo

Riscos Potenciais	Critérios para Avaliação	Informação para Avaliação	Fatores de Moderação			Índice de Risco	Fatores de Moderação		Índice de Significância
			Dano	Exposição	Precedente		Extensão	Reversibilidade	
Potencial Fonte de Exposição - Análise caso a caso do evento									
(p) Contaminação do meio ambiente após contato com substâncias utilizadas pelo método 1 (M1)	Avaliação da FISPQ de cada substância utilizada na preparação das nanopartículas	Exposição de ZnSO ₄ e NaOH no meio ambiente (solo, água, ar, flora e fauna) [ZnO-M1]	2	2	1	4	1	2	2
(a) Contaminação do meio ambiente após contato com substâncias utilizadas pelo método 2 (M2)	Avaliação da FISPQ de cada substância utilizada na preparação das nanopartículas	Exposição de (CH ₃ COO) ₂ Zn e DIEG no meio ambiente (solo, água, ar, flora e fauna) [ZnO-M2]	4	2	1	8	1	8	8
(i) Contaminação do meio ambiente após contato com substâncias utilizadas pelo método 3 (M3)	Avaliação da FISPQ de cada substância utilizada na preparação das nanopartículas	Exposição de (CH ₃ COO) ₂ Zn, (CH ₃) ₄ NOH, Etanol e DMSO no meio ambiente (solo, água, ar, flora e fauna) [ZnO-M3]	4	4	1	16	1	8	8

Próximo >>

A e B C e D E e F G, H e I J, K e L M, N e O P, Q e R S, T e U V, X, Y e Z Matriz de Avaliação

Para a obtenção dos resultados mostrados na Figura 1, foram atribuídos valores baixo (1), médio (2) ou alto (4) para o item danos e exposições. Nos fatores de moderação, a extensão foi classificada como local (1), regional (2) ou no exterior (4). Para reversibilidade do dano, os escores foram atribuídos entre reversível com simples manejo (2) a irreversível (8), sem considerar eventos precedentes. Os valores foram atribuídos para uma contaminação de recursos hídricos em grau elevado, o que corresponderia à contaminação do lençol freático pelos reagentes usados nos métodos de síntese ZnO-M1 a ZnO-M3. Os dados das fichas de informação de segurança de produtos químicos (FISPQ) de cada reagente foram usados como parâmetros de partida.

A Matriz de Avaliação de Risco final mostrou que, para o método ZnO-M1, os índices de risco são baixos e o seu uso não requer restrições. O método ZnO-M2 apresentou índices médios de risco, requerendo manejo após contaminação. Já os índices do método ZnO-M3 apontaram risco médio/alto, requerendo restrições de uso/installação.

CONCLUSÕES

A fotocatalise heterogênea com nanopartículas de óxido de zinco aparece como uma alternativa para tratamento de efluentes contaminados por compostos orgânicos. A análise de três métodos diferentes de preparação de nanopartículas de óxido de zinco mostrou que é possível identificar, já durante o desenvolvimento da metodologia de síntese, o processo de produção com menor impacto ambiental, no caso o método ZnO-M1.

AGRADECIMENTOS

PIBITI/CNPq, PUC-Campinas

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BUENO, C.C. Avaliação de Risco de Nanotecnologias Emprego do Método GMP-RAM. 2009. 98p. Monografia (Engenharia Ambiental) – Pontifícia Universidade Católica de Campinas, 2009.
- DANESHVAR, N.; ALEBOYEH, A.; KHATAEE, A.R. The evaluation of electrical energy per order (EEo) for photooxidative decolorization of four textile dye solutions by the kinetic model. **Chemosphere**, v.59, n.6, p.761-767, 2005.
- HUTCHISON, J.E. Greener nanoscience: a proactive approach to advancing applications and reducing implications of nanotechnology. **ACS Nano**, v.2, n.3, p.395-402, 2008.
- KRÜGER, P. **Nanotechnology for a Sustainable Economy**. Trabalho Completo In: EURONANOFORUM 2009 - NANOTECHNOLOGY FOR SUSTAINABLE ECONOMY, 2009, Prague.
- MACHADO, A.A.S.C. Dos primeiros aos segundos doze princípios da Química Verde. **Química Nova**, v.35, n.6, p.1250-1259, 2012.
- MOEZZI, A.; MCDONAGH, A.M.; CORTIE, M.B. Zinc oxide particles: synthesis, properties and applications. **Chemical Engineering Journal**, v.185-186, n.15 March, p.1-22, 2012.

ISSN 2236-0476

- NAIDU, S.; SAWHNEY, R.; LI, X. A methodology for evaluation and selection of nanoparticle manufacturing processes based on sustainability metrics **Environmental Science and Technology**, v.42, n.17, p. 6697-6702, 2008.
- NARAYANAM, R.; EL-SAYED, M.A. Catalysis with transition metal nanoparticles in colloidal solution: nanoparticle shape dependence and stability. **Journal of Physical Chemistry B**, v.109, n.26, p.12663-12676, 2005.
- PERALTA-VIDEA, J.R.; ZHAO, L.; LOPEZ-MORENO, M.L.; DE LA ROSA, G.; HONG, J.; GARDEA-TORRESDEY, J.L. Nanomaterials and the environment: a review for the biennium 2008-2010. **Journal of Hazard Materials**, v.186, n.1, p. 1-15, 2011.
- VISWANATHA, R.; VENKATESH, T. G.; VIDYASAGAR, C. C.; NAYAKA Y. A. Preparation and characterization of ZnO and Mg-ZnO nanoparticles. **Archives of Applied Science Research**, v.4, n.1, p.480-486, 2012.
- WINKELMANN, M.; GRIMM, E.-M.; COMUNIAN, T.; FREUDIG, B.; ZHOU, Y.; GERLINGER, W.; SACHWEH, B.; SCHUCHMANN, H.P. Controlled droplet coalescence in miniemulsions to synthesize zinc oxide nanoparticles by precipitation. **Chemical Engineering Science**, v.92, n.1, p.126-133, 2012.
- ZHANG, Q.; PARK, K.; CAO, G. Synthesis of ZnO aggregates and their application in dye-sensitized solar cells. **Materials Matters**, v.5, n.2, p.32-38, 2010.