

## REMOÇÃO DA RODAMINA B POR $\text{MnO}_2$ E $\text{MnO}_2$ MODIFICADO COM Zn: efeitos da adsorção e da fotocatálise

Rodolfo Araújo Fernandes<sup>1</sup>, Ivo Mateus Pinatti<sup>1</sup>, Tiago Gomes dos Santos<sup>1</sup>, Douglas Henrique Sousa de Moraes<sup>1</sup>, Joacy B. Lima<sup>1</sup>; Cicero W. B. Bezerra<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís - Maranhão, Brasil;

**Palavras-chave:** poluentes emergentes, fotocatálise, óxidos de manganês

### INTRODUÇÃO

De acordo com o Programa Mundial de Avaliação da Água da ONU, cerca de 2 milhões de toneladas de resíduos industriais são lançadas diariamente nos corpos hídricos (Saravanan et al., 2015). Uma vez presente na água, a remoção desses contaminantes torna-se complexa, onerosa e, em muitos casos, inviável. O rápido crescimento das indústrias têxtil e farmacêutica ampliou significativamente a poluição hídrica por compostos persistentes e de difícil degradação (Ohtani, 2017), os quais, juntamente com outros contaminantes, são classificados como poluentes emergentes (Galante, 2019).

Esses poluentes, mesmo em baixas concentrações, oferecem riscos à saúde e ao ecossistema devido à persistência e efeitos adversos. O conceito ganhou relevância no final do século XX, com métodos analíticos mais sensíveis que permitiram detectar compostos antes não monitorados. Entre eles, incluem-se corantes industriais, fármacos, pesticidas, hormônios e microplásticos que, frequentemente, resistem aos tratamentos convencionais de água e podem se acumular no ambiente, causando efeitos tóxicos a longo prazo (Wang, 2024; Deblonde et al., 2011).

Entre os poluentes orgânicos emergentes, destaca-se a Rodamina B (RhB), corante fluorescente catiônico da família das xantenonas, com anel aromático de xanteno e grupos dimetilamino responsáveis por suas propriedades ópticas. A RhB possui grupo carboxílico capaz de formar sais de cloreto em solução (Matias, 2022), sendo, em função de suas características de solubilidade e coloração intensa, amplamente empregada em biotecnologia e na indústria têxtil (Priya et al., 2024; Imam; Babamale, 2020). A contaminação por RhB acarreta bioacumulação e toxicidade em cadeia nos ecossistemas aquáticos, podendo afetar a reprodução, causar mutações e até mortalidade em organismos, além de estar associada a riscos carcinogênicos para humanos.

O tratamento de efluentes contendo poluentes orgânicos persistentes, a exemplo da RhB, permanece um desafio devido ao aumento do volume de efluentes, complexidade química dos despejos, elevada solubilidade, bem como às limitações de métodos convencionais (filtração, coagulação/flocação, oxidação, osmose reversa, entre outros) que, em geral, são onerosos, lentos e pouco eficientes (Ohtani, 2017). A fotodegradação desponta como alternativa promissora, podendo ser simples, econômica e eficaz (Ali et al., 2014).

Entre as abordagens mais eficientes para degradação de compostos orgânicos, destacam-se os processos fotocatalíticos, que convertem poluentes em espécies menos tóxicas ou os mineralizam completamente. Os principais desafios para sua aplicação incluem o desenvolvimento de catalisadores ativos sob luz solar, estáveis, reutilizáveis e ambientalmente seguros (Gonçalves, 2019). Para este propósito, vários fotocatalisadores têm sido sintetizados e estudados, como  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{LDH}$ , compósitos de  $\text{ZnO}$  com quitosana,  $\text{CuCl}_2/\text{STS}$ , quitosana-g-PAA/ZnS e quitosana ou xilan dopados com  $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$  (Cai et al., 2017).

Dentro desse contexto, os óxidos de manganês se destacam pela elevada estabilidade química e desempenho fotocatalítico, especialmente quando combinados a outros óxidos metálicos (Ali et al., 2014). Outras vantagens destes materiais são a ocorrência e, consequentemente, os custos favoráveis, além de permitirem modificações em sua estrutura, modulando propriedades e os tornando mais eficientes. Modificações com Zn ou Ti, por exemplo, podem alterar a estrutura cristalina, aumentar a área superficial e a capacidade de adsorção, além de ampliar a absorção de luz e melhorar a separação de pares elétron-lacuna, fatores que favorecem a fotodegradação (Almeida, 2011).

O MnO<sub>2</sub> apresenta-se como fotocatalisador versátil, ativável tanto por luz UV quanto visível, ampliando sua aplicabilidade. Suas propriedades redox favorecem a degradação de ampla gama de contaminantes, incluindo RhB. A dopagem com Zn ou Ti potencializa o desempenho, reduzindo a recombinação de cargas e aumentando a eficiência sob luz visível (Zheng; Pan; Wang, 2013).

Assim, o MnO<sub>2</sub> modificado surge como material promissor para tratamento de efluentes contendo RhB, conciliando alta eficiência de remoção com menor impacto ambiental e durabilidade superior, requisitos essenciais para aplicação industrial sustentável (Khan; Adil; Al-Mayouf, 2015).

Este trabalho investigou a eficiência do MnO<sub>2</sub> e de seu congênero modificado com Zn, MnO<sub>2</sub>(I)-Zn, para o tratamento de efluentes sintéticos contendo Rodamina B (RhB).

## MATERIAL E MÉTODOS

Os óxidos de Mn foram preparados de acordo com a metodologia apresentada por DeGuzman *et al.*, (1994), com pequenas modificações, notadamente nas massas dos precursores para adequação estequiométrica. Em resumo, 5,890 g de KMnO<sub>4</sub> (0,037 mols) foram dissolvidos em 100 mL de água destilada e posteriormente adicionados a uma solução de MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, preparada previamente pela dissolução de 9,381 g do reagente (0,055 mols) em 25 mL de água, seguida da adição de 3 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado, e mais 5 mL de água destilada. A mistura ficou sob condição de refluxo por 24 h. Completado o tempo de refluxo, a mistura foi deixada esfriar, filtrada à vácuo, lavado com água destilada até pH constante (5,5), e seco em estufa (100 °C, 5h). O rendimento observado foi de 52%.

O MnO<sub>2</sub>(I)-Zn foi sintetizado de modo semelhante à do precursor, MnO<sub>2</sub>(I) e seguindo o procedimento adotado por Bôas (2017). As quantidades dos modificadores empregadas foram, respectivamente, 0,1812 g de ZnCl<sub>2</sub>, correspondendo a 2,4% em relação ao número de mols de Mn<sup>2+</sup> presente. O rendimento obtido foi 52,7 %.

Os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectroscopia da região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectrofotometria de refletância difusa (DRS) e espectroscopia Raman.

Os ensaios de adsorção e fotodegradação com a RhB foram realizados com o corante na concentração de  $1,25 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, empregando-se 60 mL da solução do efluente e 50 mg do fotocatalisador. A mistura ficou sob agitação constante. Aliquotas de 2 mL das amostras foram coletadas em intervalos regulares de 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60 e 90 min, empregando-se seringas de 3 mL. Para eliminar possíveis presenças de particulados, as alíquotas foram filtradas (filtro de seringa de PVDF) antes da leitura no espectrofotômetro UV-Vis. Além dos ensaios fotocatalíticos, realizaram-se testes de fotólise direta (sem o catalisador) e de adsorção (ao abrigo da luz, com o catalisador), para avaliar a contribuição de cada processo na remoção do corante.

Os ensaios foram conduzidos em um fotoreator de bancada e sob condições de irradiação de lâmpada artificial que emite tanto luz ultravioleta e luz visível (OSRAM ULTRA - VITALUX 300 W 230 V AC, modelo T2A8) para realização da fotólise e fotodegradação.

Os ensaios foram monitorados por espectrofotometria na região do visível (UV-visível Kasuaki, modelo IL-592S), empregando método de calibração externa em cubeta de quartzo. As curvas analíticas foram obtidas previamente a cada ensaio, a partir de padrões diluídos dessa solução inicial.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os perfis de difração obtidos para as amostras MnO<sub>2</sub>(I) e MnO<sub>2</sub>(I)-Zn, em comparação com o padrão de referência do α-MnO<sub>2</sub> (JCPDS #44-141), estão apresentados na Tabela 1. Essa tabela reúne os principais valores de 2θ e os planos cristalográficos (hkl), permitindo a comparação entre os materiais sintetizados e o óxido de manganês de referência. A correspondência dos difratogramas confirma que ambas as amostras apresentam picos característicos da fase cristalina tetragonal do α-MnO<sub>2</sub>, indicando que a modificação com Zn não alterou significativamente a estrutura cristalina do material. Essa análise é relevante porque assegura que a dopagem preserva a matriz cristalina original, ao mesmo tempo em que pode conferir alterações sutis nas propriedades de superfície e photocatalíticas, investigadas nas etapas subsequentes do estudo.

Tabela 1 – Valores de 2θ e planos cristalinos (hkl) para o α-MnO<sub>2</sub> (JCPDS #44-141) e para os óxidos MnO<sub>2</sub>(I) e MnO<sub>2</sub>(I)-Zn.

Planos Cristalinos	MnO <sub>2</sub>		
	α-MnO <sub>2</sub>	(I)	(I)Zn
(110)	12,70°	12,52°	12,51°
(200)	18,12°	18,76°	17,90°
(220)	25,70°	25,72°	25,47°
(311)	28,81°	29,01°	28,72°
(400)	36,68°	36,57°	36,37°
(211)	37,55°	37,56°	37,46°
(330)	38,99°	38,92°	38,35°
(420)	41,23°	41,21°	40,90°
(301)	41,95°	41,86	41,83°
(321)	46,10°	-	46,01°
(510)	47,37°	47,37°	47,08°
(411)	49,82°	49,89°	49,88°
(440)	52,93°	52,63°	-
(600)	56,47°	56,34°	56,16°
(521)	60,44°	60,35°	60,22°
(002)	65,14°	65,05°	-
(112)	65,28°	65,32°	65,31°
(202)	68,20°	67,20°	67,02°
(541)	69,69°	69,64°	69,38°
(222)	72,72°	72,95°	72,90°
(312)	77,20°	77,20°	-
(730)	77,41°	77,31°	77,46°
(402)	78,57°	78,55°	-
(332)	78,90°	78.81°	78.72°

Os espectros vibracionais obtidos na região 4000-400 cm<sup>-1</sup> foram coerentes com as estruturas obtidas e em concordância com os resultados de DRX, sugerindo a obtenção do  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> tetragonal. Do mesmo modo, os espectros Raman foram condizentes com as estruturas obtidas, indicando sinal intenso em aproximadamente 643 cm<sup>-1</sup>, atribuído à vibração de alongamento simétrico da ligação Mn-O.

A partir dos espectros de refletância difusa, foi possível o cálculo das energias de band gap para esses materiais: 2,13 eV para o óxido não modificado e 2,03 eV para o material modificado com Zn.

Os ensaios de fotodegradação estão apresentados nas Figs 1 e 2, para os óxidos MnO<sub>2</sub>(I) e MnO<sub>2</sub>(I)-Zn, respectivamente. As variações espectrais apresentadas correspondem aos processos mais efetivos em cada caso, evidenciando o desempenho de cada material na remoção da RhB.

Como esperado, devido à alta estabilidade química da RhB (Fonseca, 2022), a radiação UV foi ineficaz no processo de fotodegradação direta deste composto, com uma eficiência máxima de apenas 8%.

Os resultados de adsorção e fotodegradação variaram significativamente entre os óxidos de manganês sintetizados, evidenciando que a modificação apresentou efeito surpreendente na remoção da RhB.

O MnO<sub>2</sub>(I) apresentou uma baixa eficiência em fotodegradação (8,0%). Já a adsorção foi um pouco mais promissora (13,0%), sugerindo que o material possui uma certa afinidade com a RhB, mas a sua capacidade de remover o contaminante é limitada. A menor eficiência photocatalítica pode ser atribuída à sua cristalinidade mais elevada, que reduz a capacidade de geração de pares elétron-buraco necessários para promover a oxidação da RhB (Costa, 2018).

O MnO<sub>2</sub>(I)-Zn mostrou-se excepcional como adsorvente, removendo 97% da RhB em apenas 5 min de contato, ao abrigo da luz. O rápido alcance do equilíbrio de adsorção (aproximadamente 15 min) sugere que a superfície deste óxido tenha uma alta afinidade com a RhB.

O efeito da radiação UV sobre o MnO<sub>2</sub>(I)-Zn não trouxe um benefício para o tratamento, corroborando com um mecanismo principal via adsorção para a remoção da RhB. Entretanto, sob radiação UV e na presença do óxido modificado com Zn, foi possível observar o aparecimento de uma banda em 416 nm, indicando ação photocatalítica do óxido modificado.

## FIGURAS

Figura 1 - (a) Espectros UV/Vis da solução de Rh-B em diferentes tempos de contato (adsorção) com MnO<sub>2</sub>(I); (b) C/Co em função do tempo para fotólise, adsorção e fotodegradação.

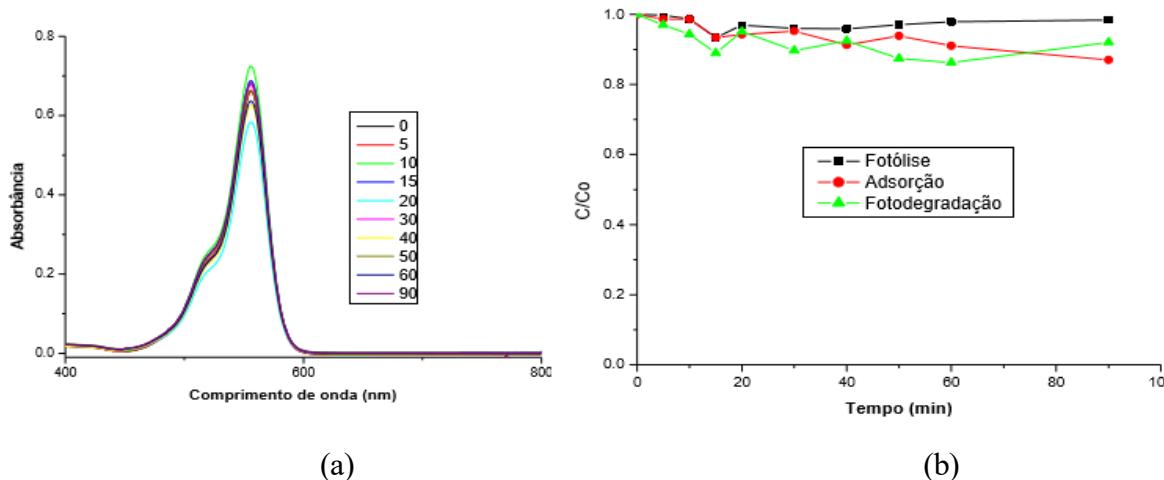
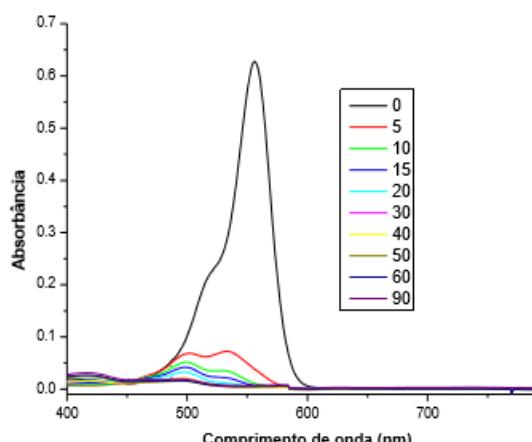
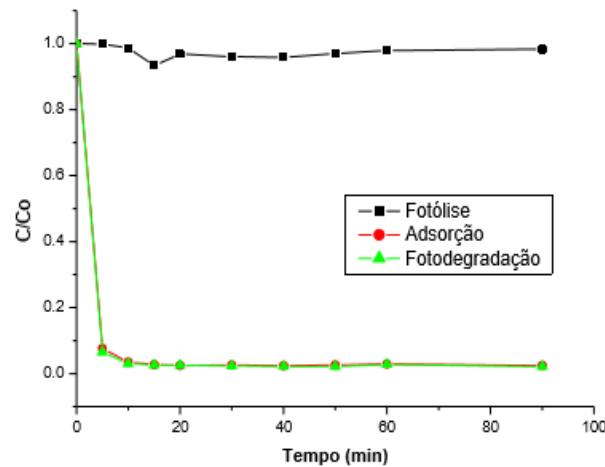


Figura 2 - (a) Espectros UV/Vis da solução de RhB em diferentes tempos de contato com  $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Zn}$ , sob ação da luz (fotodegradação); (b) C/Co em função do tempo para fotólise, adsorção e fotodegradação.



(a)



(b)

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo demonstram que a modificação do  $\text{MnO}_2$  com Zn é uma estratégia eficaz para aumentar a eficiência no tratamento de poluentes emergentes, como os efluentes contendo Rodamina B.

Os materiais sintetizados apresentaram estrutura cristalina correspondente ao  $\alpha\text{-MnO}_2$ , segundo os dados de DRX. Em função da pequena percentagem do modificador no meio (2,4 %), não foi possível verificar alterações significativas nos difratogramas destes compostos. As demais técnicas de caracterização, semelhantemente, confirmaram a manutenção da integridade estrutural do  $\alpha\text{-MnO}_2$  após a dopagem. Os resultados de refletância difusa forneceram informações complementares, indicando um estreitamento da banda proibida no óxido modificado, sugerindo um aumento em suas capacidades photocatalíticas sob radiação visível.

Com relação ao tratamento dos efluentes, o óxido modificado apresentou alta eficiência na adsorção de Rodamina B, com remoção de 97% do corante em cerca de 5 minutos, sem a necessidade de radiação luminosa.

Esses resultados evidenciam o grande potencial dos óxidos de manganês modificado com Zn para aplicações no tratamento de efluentes, tanto pela elevada capacidade de adsorção quanto pela eficiência photocatalítica sob radiação visível. Esses materiais oferecem uma solução promissora, eficiente e acessível para a remoção de corantes, contribuindo para o avanço de tecnologias sustentáveis no tratamento de águas residuais.

## REFERÊNCIAS

- ALI, E.; RAHMAN, M.; SARKAR, S.; HAMID, S. Heterogeneous metal catalysts for oxidation reactions. *Journal of Nanomaterials*, v.1, p. 1–23, 2014.
- ALMEIDA, M. F. Avaliação do processo de adsorção-fotodegradação com esferas de  $\text{TiO}_2$ -quitosana para o tratamento de efluentes de indústria têxtil. 2011. 114 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica Analítica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.

**BÔAS, N. V. Síntese e caracterização de óxidos de manganês puros e dopados com cátions metálicos utilizados como materiais aplicados em dispositivos eletroquímicos de conversão de energia.** 2017. 94 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

**CAI, Z.; SUN, Y.; LIU, W.; PAN, F.; SUN, P.; FU, J. Uma visão geral dos nanomateriais aplicados para remoção de corantes de águas residuais.** Environmental Science and Pollution Research, v. 24, p. 15882–15904, 2017.

**DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P.** Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature. International Journal of Hygiene and Environmental Health, v. 214, p. 442–448, 2011.

**DeGUZMAN, R. N.; SHEN, Y. F.; NETH, E. J.; SUIB, S. L.; O'YOUNG, C. L.; LEVINE, S.; NEWSAM, J. M.** Synthesis and characterization of octahedral molecular sieves (OMS-2) having the hollandite structure. Journal of Materials Chemistry, v. 6, p. 815–821, 1994.

**GALANTE, J. P. Fotocatalisadores a base de titânio, rejeitos de mineração e de tratamento de esgotos: avaliação em degradação de corantes e fármacos.** 2019. 39 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.

**GONÇALVES, B. S. Obtenção e caracterização de nanocompósito TiO<sub>2</sub>–OGR para aplicações fotocatalíticas.** 2019. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019.

**IMAM, S. S.; BABAMALE, H. F.** A short review on the removal of Rhodamine B dye using agricultural waste-based adsorbents. Asian Journal of Chemical Sciences, v. 7, p. 25–37, 2020.

**KHAN, M. M.; ADIL, S. F.; AL-MAYOUF, A.** Óxidos metálicos como fotocatalisadores. Journal of Saudi Chemical Society, v. 19, n. 5, p. 462–464, 2015.

**MATIAS, P. M. C. Síntese de polímeros orgânicos porosos (POPs) para aplicação em catálise e adsorção de poluentes.** 2022. 202 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Coimbra, Coimbra, 2022.

**OHTANI, B. Grandes desafios em catálise e fotocatálise.** Frontiers in Chemistry, v. 5, n. 79, p. 1–3, 2017.

**PRIYA, P. S.; PRATIKSHA, N. P.; VAISHNAVI, S.; PAVITHRA, V.; ALMUTAIRI, M. H.; ALMUTAIRI, B. O.; AROKIYARAJ, S.; PACHAIAPPAN, R.; AROCKIARAJ, J.** Rhodamine B, an organic environmental pollutant induces reproductive toxicity in parental and teratogenicity in F1 generation in vivo. Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology, v. 280, p. 109898, 2024.

**SARAVANAN, R.; KHAN, M. M.; GUPTA, V. K.; MOSQUERA, E.; GRACIA, F.; NARAYANAN, V.; STEPHEN, A.** Nanocompósito ZnO/Ag/CdO para degradação fotocatalítica induzida por luz visível de efluentes têxteis industriais. Journal of Colloid and Interface Science, v. 452, p. 126–133, 2015.

**WANG, F. et al. Emerging contaminants: A One Health perspective.** The Innovation, v. –, p. 100612, 2024.

**ZHENG, Y.; PAN, Z.; WANG, X.** Avanços em fotocatálise na China. Chinese Journal of Catalysis, v. 34, p. 524–535, 2013.