

# PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO NA DEGRADAÇÃO DO AZO CORANTE AMARELO OURO REMAZOL: UM ESTUDO CINÉTICO

Thiago V. S. Medeiros<sup>1\*</sup>, Renata J. C. Araújo<sup>1</sup>, Juliana S. S. V. Nova<sup>1</sup>, Rafael P. Silva<sup>1</sup>,  
Ieda M. G. Santos<sup>2</sup>, Guilherme L. L. Santos<sup>1</sup>, Max R. Quirino<sup>1</sup>

<sup>1</sup> LABQUIM/DCBS/CCHSA – Universidade Federal da Paraíba, Campus III, Bananeiras, PB.

<sup>2</sup> NPE-LACOM/DQ/CCEN – Universidade Federal da Paraíba, Campus I, João Pessoa, PB.

\* E-mail: [thiagoagricola22@gmail.com](mailto:thiagoagricola22@gmail.com)

**Palavras-Chave:** Nanomateriais, Fotodegradação, ZnO.

## Introdução

Os azo corantes são compostos orgânicos com estruturas quimicamente complexas representadas pela ligação R–N=N–R' (grupo cromóforo), onde R e R' podem ser compostos de arila ou alquila. Tais compostos são amplamente utilizados nas indústrias têxtil, de papel e alimentícia (Vaiano e De Marco, 2023; Kamenická, 2024). Esta classe de corantes polui o meio aquático, reduzindo a penetração da luz e a solubilidade, interferindo no potencial fotossintético do fitoplâncton, alterando o pH, aumentando as demandas bioquímicas e químicas de oxigênio (DBO e DQO) (Alzain *et al.*, 2023).

Devido a boa estabilidade em condições ambientais, os efluentes contendo azo corantes podem acarretar sérios problemas ambientais. Pois, quando despejados em lagos, rios ou lençóis freáticos favorecem a contaminação de corpos d'água causando riscos à saúde devido ao seu efeito letal, genotoxicidade, mutagenicidade e carcinogenicidade (Chung, 2016; Kamenická, 2024).

A toxicidade dos azo corantes se deve à formação de aminas aromáticas ou da molécula de benzidina em condições redutivas. Depois que os intermediários de aminas aromáticas tóxicas são liberados na água por meio de redução, eles podem danificar os órgãos vitais, como fígado, rim, sistema nervoso central e sistema reprodutivo em humanos e impedir a fotossíntese nas plantas (Weldegebrieral, 2020). Alguns estudos apontam que a benzidina tem relação direta com cânceres de bexiga humana. Além disso, há uma incidência maior de câncer de bexiga em tintureiros expostos a azo corantes (Puvaneswari, Muthukrishnan e Gunasekkaren, 2006).

Óxido de zinco (ZnO) é um dos semicondutores mais utilizados nos processos de fotocatalise heterogênea devido ao seu alto potencial redox, baixo custo, não toxicidade e por ser um catalisador ecológico devido ao seu caráter inócuo (Bhapkar e Bham, 2024). Alguns estudos relatam que o ZnO exibe maior eficiência na degradação fotocatalítica de alguns corantes orgânicos do que o TiO<sub>2</sub> (Lee *et al.*, 2015).

Vários métodos tem sido usados para a síntese de nanoestruturas de ZnO tais como, reação do estado sólido, precipitação química, sol-gel, ultrassônico solvotérmico (Surbhi, Chakraborty e Pandey, 2023). No entanto, o método hidrotérmico é o mais promissor devido à sua simplicidade e baixo custo. Entretanto, diversas sínteses baseadas neste método levaram várias horas para serem concluídas. A introdução da irradiação de micro-ondas, no método hidrotérmico, promove o aumento da cinética de cristalização em uma ou mais ordens de magnitude, resultando em tempos de reação mais curtos.

Este trabalho apresenta a síntese rápida de nanopartículas de ZnO pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas e sua aplicação como fotocatalisador para a degradação do azo corante orgânico amarelo ouro remazol (RNL) de modo a avaliar a cinética de degradação.

## Material e Métodos

Nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) foram sintetizadas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, conforme descrito por Quirino *et al.* (2017), partindo de uma solução de nitrato de zinco,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (98%, SIGMA-ALDRICH) com concentração  $9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Em 132 mL desta solução foram adicionados 8 mL de uma solução de hidróxido de sódio NaOH (98%, VETEC), com concentração  $5 \text{ mol L}^{-1}$ , e 3,6 g de polietilenoglicol, PEG 400 (U.S.P., SYNTH). A solução precursora foi transferida para uma autoclave de Teflon selada e colocada em um reator de micro-ondas, sendo submetida ao tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas ( $f = 2450 \text{ MHz}$ , potência máxima = 800 W). A síntese foi realizada a  $100^\circ\text{C}$  por 5 min e a taxa de aquecimento de  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ . Após o tratamento hidrotérmico, formou-se um precipitado branco, que foi lavado repetidamente com água destilada até pH neutro. Posteriormente, o material foi filtrado e transferido para uma estufa para secagem a  $110^\circ\text{C}$  por 12 h. O material foi nomeado de ZONa05P.

O material sintetizado foi caracterizado pelas técnicas de difração de raios-X (DRX) usando um difratômetro XRD-6000 da Shimadzu, operando a 40 kV e 40 mA com radiação  $CuK\alpha$ . Os difratogramas foram coletados na faixa de  $15^\circ - 80^\circ (2\theta)$ , usando um passo de  $0,02^\circ$  e tempo de passo de 2 s. A morfologia dos aglomerados da amostra obtida foi observada usando um microscópio eletrônico de varredura, MEV (Philips, XL30).

ZONa05P foi avaliado como fotocatalisador na degradação do azo corante amarelo ouro remazol (RNL), da Dystar. Foram preparadas soluções estoques com concentrações de  $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $0,03 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $0,07 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $0,09 \text{ mmol L}^{-1}$ . Os testes fotocatalíticos foram realizados em um reator de madeira retangular, com dimensões de 10 cm x 20 cm x 100 cm, utilizando lâmpada UVC ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ , ILUMISAMPA). Os experimentos foram realizados em placas de Petri, em triplicatas, utilizando massas de 5 mg, 10 mg do fotocatalisador (ZONa05P) e 10 mL da solução do corante RNL em diferentes concentrações iniciais. As misturas foram fotoirradiadas por um período de 10 min a 80 min. Após a fotocatalise, as amostras foram centrifugadas e filtradas. A porcentagem de descoloração e degradação das soluções corantes foi quantificada usando um espectrofotômetro de UV-vis (UV-2550, Shimadzu) medindo a absorbância da solução de RNL em 411 nm, o qual está diretamente associado com grupo cromofórico ( $-N=N-$ ) (Catanho, Malpass e Motheo, 2006). A taxa de remoção (TR) do azo corante foi calculada pela Equação 1.

$$\% TR = \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \cdot 100\% \quad (1)$$

A avaliação da cinética de fotodegradação do azo corante RNL foi realizada à partir do modelo linearizado de pseudo-primeira ordem, descrita pela Equação 2.

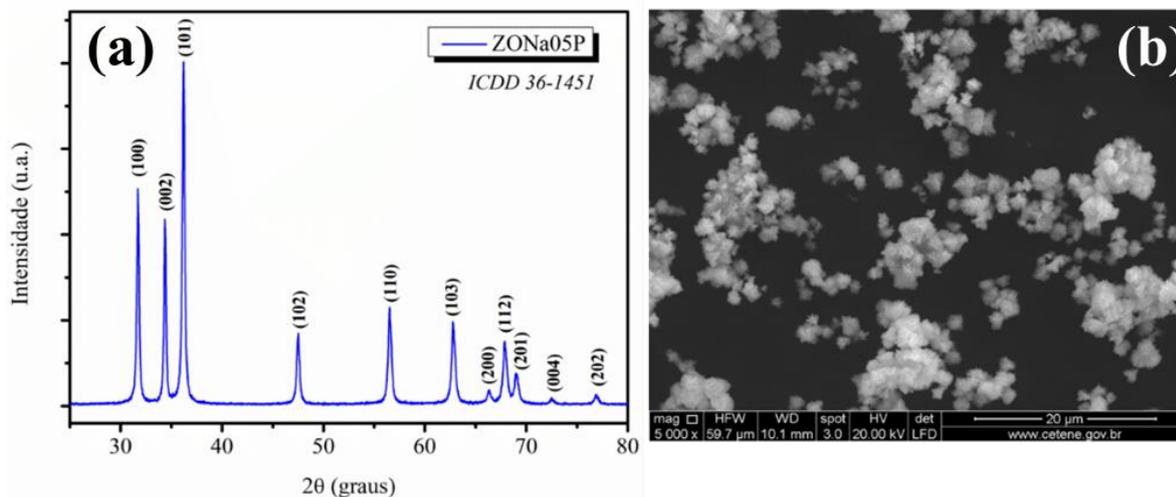
$$\ln\left(\frac{C_o}{C_f}\right) = K_{app} \cdot t \quad (2)$$

Onde:  $K_{app}$  é a constante da taxa de degradação ( $\text{min}^{-1}$ );  $C_o$  e  $C_f$  as concentrações inicial e final do corante ( $\text{mmol L}^{-1}$ ) antes e após o processo de fotocatalise, respectivamente, e  $t$  o tempo de irradiação (min).

## Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os resultados da caracterização do ZONa05P sintetizado em curto tempo pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.

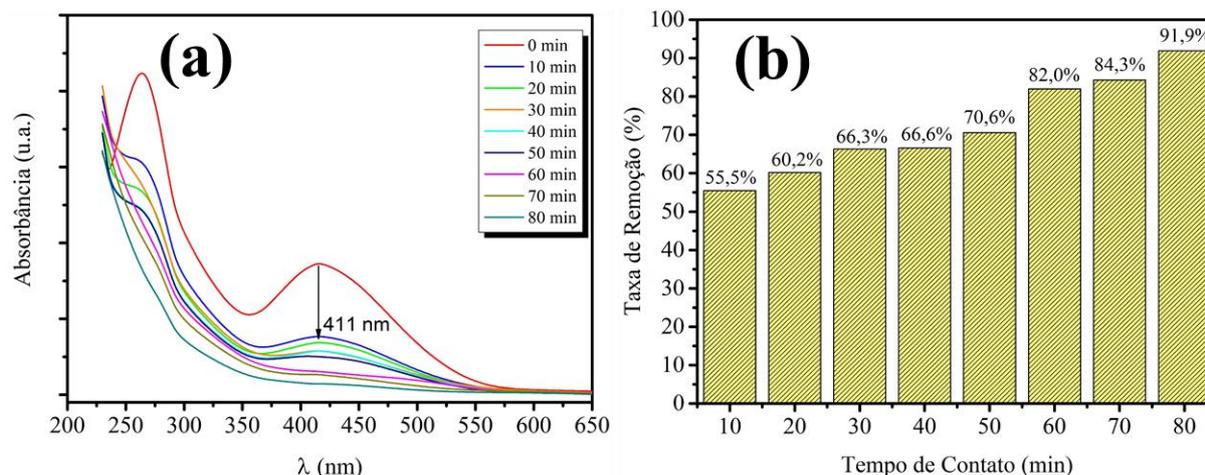
**Figura 1.** (a) DRX; (b) MEV (com  $5.10^3$  x de ampliação) da amostra ZONa05P



Na Figura 1 (a), o difratograma de raios-X mostrou a formação do ZnO com fase hexagonal (grupo espacial P63mc) com picos consistentes com o padrão da carta ICDD 36-1451. Além disso, a formação da fase secundária a longo alcance não foi observada. Os parâmetros de rede foram calculados usando o *software* Rede93 desenvolvido pela UNESP, Araraquara, Brasil. Esses parâmetros para a amostra ZONa05P foram  $a = 3,251$  e  $c = 5,207$ . Esses valores são consistentes com os valores dos parâmetros de referência  $a = 3,249$  e  $c = 5,206$  mostrados na carta ICDD. A micrografia eletrônica de varredura, MEV, (Figura 1 b) mostrou que o ZONa05P apresentou aglomerados lamelares resultando em formato quase esférico, com dimensões inferiores a  $5 \mu\text{m}$ .

A Figura 2 apresenta o espectro de UV-Vis da solução aquosa de RNL, antes e após a adição do fotocatalisador, e a taxa percentual de remoção do corante após diferentes tempos de contato e irradiação.

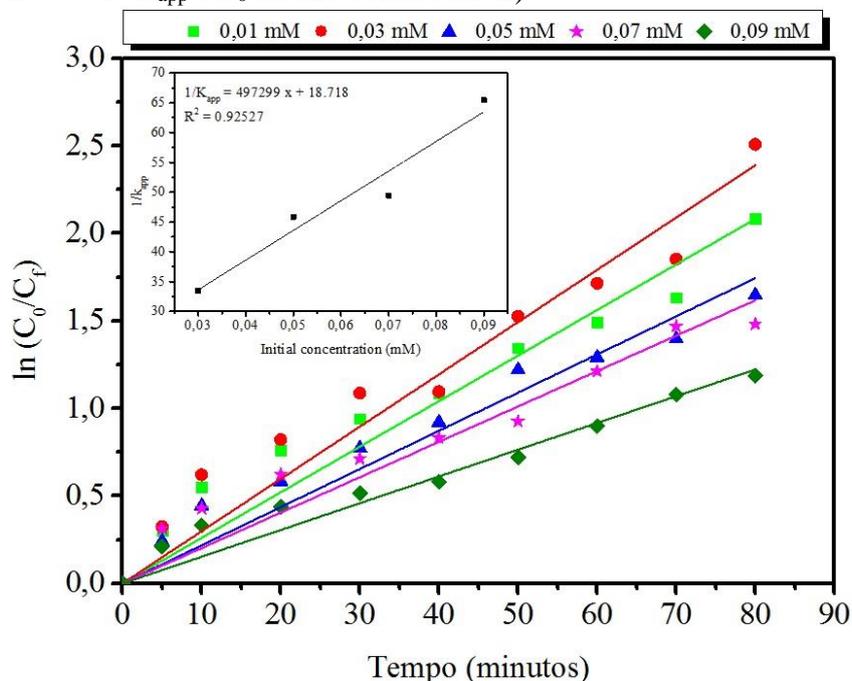
**Figura 2.** (a) Espectro de UV-vis do corante RNL com ZONa05P em função do tempo, em pH 6, na presença da lâmpada UVC; (b) Taxa de remoção da fotólise com ZONa05P em diferentes tempos de irradiação.



Os dados mostraram que com 10 min de irradiação UVC a taxa de remoção atingiu 55,5% e que há uma tendência de crescimento à medida que o tempo aumenta, sendo o percentual máximo obtido aos 80 min. Além disso, percebeu-se que entre 30 min – 40 min não houve modificações significativas e que entre 60 min – 70 min há um pequeno aumento de 2,3%.

A Figura 3 apresenta a curva cinética de pseudo-primeira ordem e a Tabela 1 mostra os valores das constantes cinéticas e coeficiente de correlação.

**Figura 3.** Curva cinética de pseudo-primeira ordem para fotodegradação do azo corante RNL (Inserção: Gráfico de  $1/K_{app}$  vs  $C_0$  do azo corante RNL)



**Tabela 1.** Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem e coeficientes de correlação para degradação do azo corante RNL após fotocatalise

Concentração Inicial (mmol L <sup>-1</sup> )	Degradação (%)	K <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
0,01	91,0	2,604x10 <sup>-2</sup>	0,98108
0,03	91,9	2,987x10 <sup>-2</sup>	0,98152
0,05	76,4	2,180x10 <sup>-2</sup>	0,98313
0,07	77,2	2,023x10 <sup>-2</sup>	0,97617
0,09	69,5	1,528x10 <sup>-2</sup>	0,98283

Os valores dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) foram maiores que 0,9 indicando que a fotodegradação do azo corante se ajusta ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Dentre todas as concentrações testadas,  $C_0 = 0,03 \text{ mmol L}^{-1}$  foi a que apresentou o maior valor  $K_{app}$  ( $2,987 \times 10^{-2}$ ). Além disso, observou-se que à medida que a concentração do corante aumenta, a constante da taxa de degradação diminuiu, exceto para a faixa de concentração 0,01-0,03 mmol L<sup>-1</sup>. Resultados semelhantes foram relatados por Kaur, Bansal e Singhal (2013) ao avaliarem a fotodegradação do corante azo de laranja de metila por partículas de ZnO sintetizadas pelo método da decomposição térmica do precursor de oxalato.

## Conclusões

Os padrões de DRX e os resultados das imagens MEV mostraram que a síntese de ZnO resultou na formação de uma estrutura hexagonal com morfologia de forma quase esférica, dimensões abaixo de 5  $\mu\text{m}$ . ZONa05P apresentou alta eficiência fotocatalítica na degradação do azo corante RNL na presença de radiação UV, atingindo 91,9% de descoloração após 80 min de reação. O modelo cinético de pseudo-primeira ordem se ajustam aos dados de degradação.



## Agradecimentos

Ao PIBIC/PROPEQS UFPB pela colaboração financeira.

## Referências

- Alzain, H.; Kalimugogo, V.; Hussein, K.; Karkadan, M. A review of environmental impact of azo dyes. **International Journal of Research and Review**, 10(6), 673-689, 2023.
- Bhaskar, A.R.; Bhame, S. A review on ZnO and its modifications for photocatalytic degradation of prominent textile effluents: Synthesis, mechanisms, and future directions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 12(3), 112553, 2024.
- Catanho, M.; Malpass, G.R.P.; Motheo, A.J. Evaluation of electrochemical and photoelectrochemical methods for the degradation of three textile dyes. **Química Nova**, 29, 983-989, 2006.
- Chung, K.T. Azo dyes and human health: A review. **Journal of Environmental Science and Health C**, 34(4), 233-261, 2016.
- Kamenická, B. Chemical degradation of azo dyes using different reducing agents: A review. **Journal of Water Process Engineering**, 61, 105350, 2024.
- Kaur, J.; Bansal, S.; Singhal, S. Photocatalytic degradation of methyl orange using ZnO nanopowders synthesized via thermal decomposition of oxalate precursor method. **Physica B**, 46, 33-38, 2013.
- Lee, H.J.; Kim, J.H.; Park, S.S.; Hong, S.S.; Lee, G.D. Degradation kinetics for photocatalytic reaction of methyl orange over Al-doped ZnO nanoparticles. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 25, 199-206, 2015.
- Puvaneswari, N.; Muthukrishnan, J.; Gunasekaran, P. Toxicity assessment and microbial degradation of azo dyes. **Indian Journal of Experimental Biology**, 44, 618-626, 2006.
- Quirino, M.R.; Oliveira, M.J.C.; Keyson, D.; Lucena, G.L.; Oliveira, J.B.L.; Gama, L. Synthesis of zinc oxide by microwave hydrothermal method for application to transesterification of soybean oil (biodiesel). **Materials Chemistry and Physics**, 185, 24-30, 2017.
- Surbhi, Chakraborty, I.; Pandey, A. A review article on application of ZnO-based nanocomposite materials in environmental remediation. **Materials Today Proceedings**. In press. 2023.
- Vaiano, V.; De Marco, I. Removal of azo dyes from wastewater through heterogeneous photocatalysis and supercritical water oxidation. **Separations**, 10(4), 230, 2023.
- Weldegebrerial, G.K. Synthesis method, antibacterial and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles for azo dyes in wastewater treatment: A review. **Inorganic Chemistry Communications**, 120, 108140, 2020.