

**Avaliação do ZNO sintetizado pelo método de pechini na degradação do corante azul de metileno****Evaluation of ZNO synthesized by pechini method in the degradation of blue methylene**

Recebimento dos originais: 14/02/2019

Aceitação para publicação: 18/03/2019

**Luyara de Almeida Cavalcante**

Instituição: Instituto Federal do Amazonas

Endereço: Av. Sete de Setembro, 1975 - Centro, Manaus - AM, 69020-120

E-mail: luyara.cavalcante@ifam.edu.br

**Yanne Katiussy Pereira Gurgel Aum**

Instituição: Universidade Federal do Amazonas

Endereço: Av. General Rodrigo Octávio, 6200, Coroado I, Manaus – AM, Brasil

E-mail: yanne@ufam.edu.br

**Querem Hapuque Felix Rebelo**

Instituição: Universidade Federal do Oeste do Pará

Endereço: Rua Vera Paz, s/n (Unidade Tapajós) Bairro Salé, Santarém – PA, Brasil

E-mail: aquerem@gmail.com

**Leandro Aparecido Pocrifka**

Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos

Instituição: Universidade Federal do Amazonas

Endereço: Av. General Rodrigo Octávio, 6200, Coroado I, Manaus – AM, Brasil

E-mail: pocrifka@ufam.edu.br

**RESUMO**

Os corantes orgânicos constituem uma importante parcela dos poluentes descartados no meio ambiente, oriundos das indústrias têxteis, de papel e impressão. O Azul de metileno é um corante orgânico, frequentemente utilizado nas indústrias têxteis, cosméticos e farmacêutica. Partículas de óxido de zinco (ZnO) foram preparadas pelo método de Pechini e calcinadas à temperaturas de 400°C e 800°C, visando a degradação do azul de metileno. As partículas foram caracterizadas pela técnica de difração de raios-X (DRX) e sua atividade na degradação do corante foi observada através de análise por espectroscopia UV/Visível. Os difratogramas obtidos mostraram que somente nas partículas obtidas à 800°C foi possível identificar a estrutura cristalina hexagonal do ZnO. Contudo, as partículas obtidas à 400°C apresentaram melhor desempenho na remoção do corante da solução, 66,1% de eficiência de remoção, contra 30,7% à 800°C. Esses resultados indicam que a temperatura de calcinação da substância sintetizada pode estar influenciando na capacidade de degradação do azul de metileno.

**Palavras chave:** Óxido de Zinco, Método de Pechini, Fotocatálise, Corante

**ABSTRACT**

Organic dyes are an important part of pollutants discarded in the environment, from the textile, paper and printing industries. Methylene blue is an organic dye, often used in the textile, cosmetics and pharmaceutical industries. Zinc oxide (ZnO) particles were prepared by the Pechini method and calcined at temperatures of 400°C and 800°C, aiming at the degradation of methylene blue. The particles were characterized by X-ray diffraction (XRD) technique and their activity in the degradation of the dye was observed by UV / Visible spectroscopy. The obtained diffractograms showed that only in the particles obtained at 800°C it was possible to identify the hexagonal crystalline structure of ZnO. However, the particles obtained at 400°C showed better performance in removing the dye from the solution, 66.1% removal efficiency, as against 30.7% at 800°C. These results indicate that the calcination temperature of the synthesized substance may be influencing the methylene blue degradability.

**Keywords:** Zinc Oxide, Pechini Method, Photocatalysis, Dye

## 1 INTRODUÇÃO

Os corantes oriundos de processos industriais, como fabricação de papel, indústria têxtil, galvanoplastia, produção de alimentos e cosméticos são as principais fontes de poluição da água. Esses corantes possuem estruturas aromáticas complexas e apresentam propriedades xenobióticas, características que tornam difícil a sua degradação (PARIDA et al, 2010).

O azul de metileno é um corante catiônico, de fórmula molecular  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ . Este corante apresenta diversas aplicações, sendo utilizado no tingimento de algodão, lã e papel, tinturas temporárias para cabelos, etc (OLIVEIRA et al., 2013).

A estrutura química complexa dos corantes podem tornar os tratamentos químicos, físicos e biológicos ineficientes. Assim, a remoção por métodos eletroquímicos e foto-oxidação se mostram mais eficientes, devido à degradação até a formação de  $CO_2$  e  $H_2O$ . Óxidos metálicos são uma classe de materiais empregados com sucesso na fotocatalise com aplicações que vão de vidros autolimpantes a processos oxidativos avançados (BÜRGER, 2011).

Dessa forma, este trabalho tem como objetivo investigar o uso de partículas de ZnO na degradação do azul de metileno. Para isso, partículas de ZnO foram sintetizadas pelo método de Pechini, à diferentes temperaturas de calcinação, 400°C e 800°C, e caracterizadas quanto a estrutura cristalina por difração de raios-X. A influência da temperatura de calcinação na estrutura do material particulado de ZnO e na capacidade de degradação do azul de metileno também foi analisada.

## 2 MATERIAS E MÉTODOS

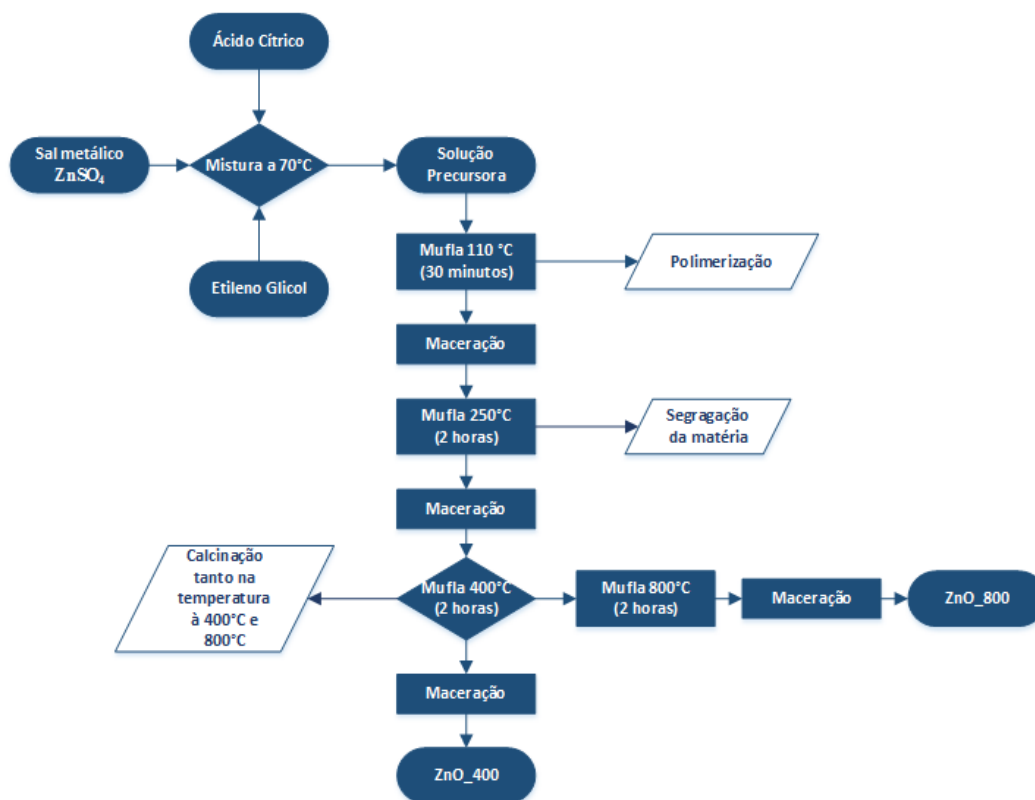
### 2.1. MATERIAIS

Os reagentes utilizados na realização dos experimentos foram o sulfato de zinco heptahidratado P.A., ácido cítrico monohidratado P.A., etileno glicol P.A, azul de metileno e Água Milli-Q. Os equipamentos utilizados neste trabalho foram: Banho Ultratermoestático micro circulador, modelo Q214M2 – QUIMIS; Mufla EDG – Equipamentos, 3P-S; Difratorômetro Shimadzu DRX-7000; Espectrofotômetro UV/Vis, Thermo Scientific, ABS:100-900nm.

## 2.2 SÍNTESE DAS PARTÍCULAS DE ZNO

A resina de óxido de zinco foi sintetizada pelo Método de Pechini (PECHINI, 1967), mostrado na Figura 1. O precursor metálico, o sal  $ZnSO_4$ , foi dissolvido na solução de citrato feita com ácido cítrico (AC) e adicionando o etileno glicol (EG), para polimerização.

Figura 1 – Fluxograma das etapas de preparação de partículas de ZnO pelo método de Pechini



A resina foi preparada na proporção molar de 1:3:12 ( $ZnSO_4$ :AC:EG). Esses compostos foram misturados em um béquer e esse foi submetido à agitação em um banho termostático, a uma temperatura de 70°C, durante 3h. Um gel é obtido nessa etapa e em seguida é submetido a aquecimento em três temperaturas diferentes, tais como: polimerização à 110°C, durante 30 minutos; segregação da matéria à 250°C, durante 2 horas;

calcinação à 400°C, durante 2 horas. Ao final de cada calcinação, a resina foi macerada em um almofariz e após a última calcinação e maceração, um pó branco foi obtido. Uma segunda amostra de resina foi preparada seguindo as mesmas etapas anteriores, contudo uma etapa a mais de calcinação foi realizada a uma temperatura de 800°C, durante 2 horas.

### 2.3 ANÁLISE ESTRUTURAL DO ZNO

O método de difração de raios-X (DRX) foi utilizado na caracterização da microestrutura cristalina do óxido de zinco. Os dados de DRX foram coletados em um difratômetro da Shimadzu DRX-7000, usando radiação  $K\alpha$  do Cu ( $\lambda=1,5408 \text{ \AA}$ ), 40 kV e 30 mA. Duas amostras de ZnO foram analisadas, uma calcinada à temperatura de 400°C e a outra à temperatura de 800°C. Cada amostra foi colocada em uma placa de silício e inserida no equipamento para a realização da leitura. O resultado obtido do equipamento, com o ângulo de varredura de 5 a 80°, apresenta o tamanho de cristalito de um material em relação as duas temperaturas de tratamento térmico das amostras.

O tamanho de cristalito para o ZnO foi determinado utilizando a equação de Scherrer, mostrada na Equação 1.

$$D = \frac{0,91\lambda}{b_{hkl} \cos \theta} \quad (1)$$

onde  $\lambda = 0,154 \text{ nm}$  é o comprimento de onda da radiação do equipamento Cu  $K\alpha$ ,  $b_{hkl}$  está relacionada com a largura da meia altura do ângulo de Bragg e  $\theta$  é ângulo de difração de Bragg.

### 2.4 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO

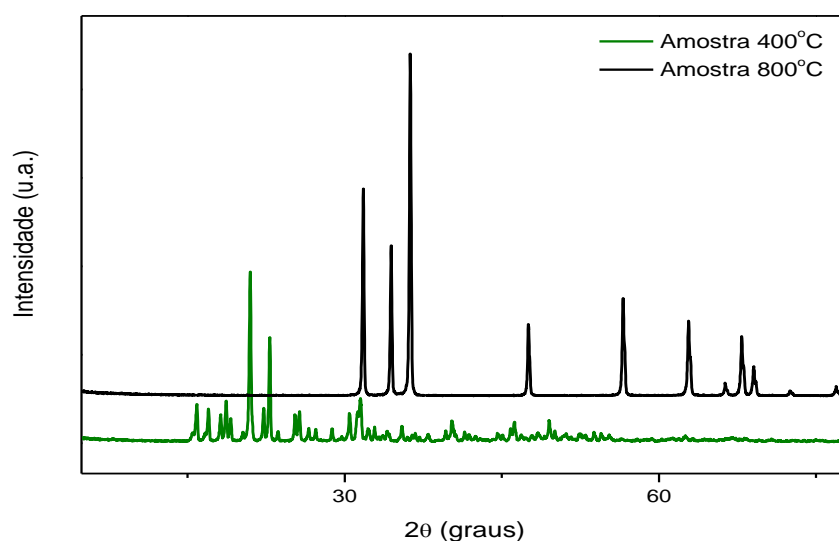
A degradação do azul de metileno foi analisada através da adição de 0,1g de óxido de zinco, calcinado em 400°C e 800°C, à uma solução de 1 mg/L do corante. O experimento foi realizado sem fornecimento de luz UV incidente, durante um tempo total de 120 min. Amostras da mistura reacional eram colhidas a cada 10 min, filtradas e a absorbância lida em espectrofotômetro UV/Vis, em  $\lambda = 664\text{nm}$ . Os valores de concentração foram determinados com base na curva de calibração construída previamente, Concentração (mg/L) = 7,2186.Absorbância + 0,0937, com  $R^2 = 0,9979$ .

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DO ZNO SINTETIZADO

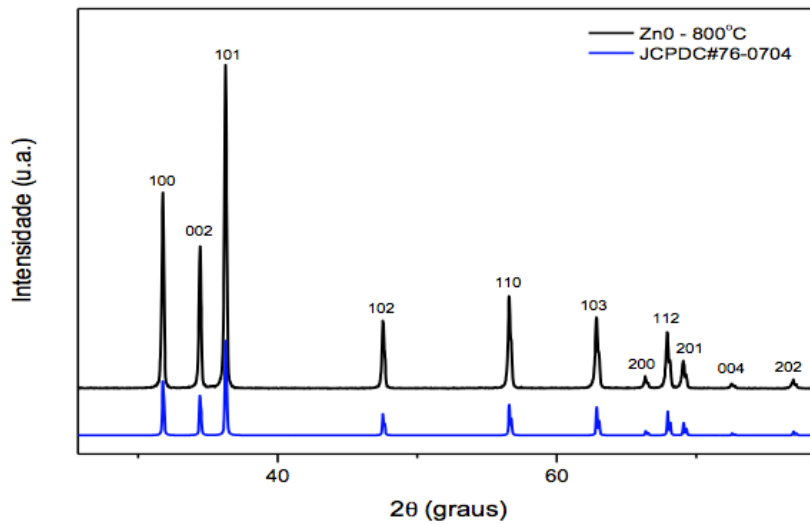
Na Figura 2 temos os difratogramas obtidos para duas temperaturas de calcinação. Visualmente, temos que para a amostra calcinada a 400°C não foi possível identificar nenhuma fase, a quantidade de picos pode estar relacionada a quantidade de material orgânico presente na amostra, já para a amostra calcinada a 800°C (linha preta) temos picos bem definidos e alargados. Portanto, a amostra calcinada 800°C ficou melhor de ser caracterizada e comparada com a amostra padrão de ZnO.

Figura 2 – Difratogramas por DRX da amostra calcinadas a 400 °C e 800 °C.



Para a amostra calcinada a 800°C foi possível identificar a fase do ZnO, com estrutura cristalina hexagonal, grupo espacial P63mc (186) de acordo com a base de dados JCPDS (Cartão nº 76-0704), base de comparação padrão de óxido de zinco comumente utilizada na caracterização dessa estrutura, conforme Figura 3.

Figura 3 – Difratogramas por DRX da amostra de ZnO à 800°C.



Para estimar os tamanhos de cristalito aparente para o ZnO foram utilizados os planos (101), (002), (101), (102), (110), (103) e (112), onde obteve-se valor de aproximadamente 37,4 nm conforme valores descritos na Tabela 1. Se considerarmos apenas o pico do padrão de DRX onde a intensidade é máxima temos o tamanho de cristalino de aproximadamente 36,92 nm, indicando que na síntese realizada houve a formação de nanopartículas.

Tabela 1 – Informações cristalográficas obtidas do padrão de DRX do ZnO e a relação de intensidade obtida através do cartão JCPDS#76-0704.

| hkl | 2θ<br>(graus) | cosθ<br>(radianos) | (radianos) | I(%) | D<br>(nm) |
|-----|---------------|--------------------|------------|------|-----------|
| 101 | 31,83         | 0,0167             | 0,2        | 57,0 | 41,95     |
| 002 | 34,37         | 0,0166             | 0,19       | 41,5 | 44,43     |
| 101 | 36,39         | 0,0165             | 0,23       | 100  | 36,92     |
| 102 | 47,52         | 0,0159             | 0,26       | 21,2 | 33,89     |
| 110 | 56,57         | 0,0153             | 0,3        | 30,8 | 30,53     |
| 103 | 52,77         | 0,0156             | 0,35       | 26,5 | 25,66     |
| 112 | 67,93         | 0,0144             | 0,2        | 22,0 | 48,65     |

### 3.2 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO

Os resultados da degradação do corante para a concentração de 1 mg/L de azul de metileno, ao adicionar 0,1g de ZnO, sintetizado a 400°C (ZnO<sub>400</sub>) e outro a 800°C (ZnO<sub>800</sub>) estão mostrados na forma de gráficos, nas Figuras 4 e 5, respectivamente.

Figura 4 – Degradação do azul de metileno ao longo do tempo com o ZnO<sub>400</sub>.

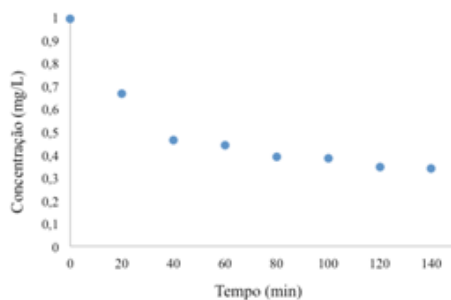
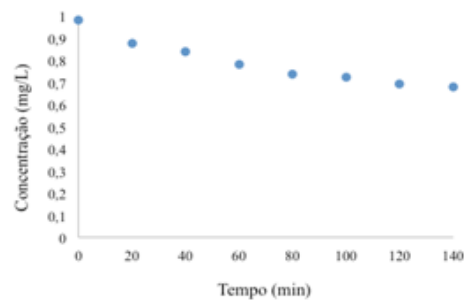


Figura 5 – Degradação do azul de metileno ao longo do tempo com o ZnO<sub>800</sub>.



De acordo com a Figura 4, a descoloração da solução se deu rapidamente ao adicionar ZnO<sub>400</sub>. Já nos primeiros 20 min de experimento a concentração caiu para, aproximadamente, 0,66 mg/L. O perfil da concentração decai com tempo, alcançando uma concentração estável de 0,34 mg/L após 140 min. A Figura 5 mostra o efeito da adição de ZnO<sub>800</sub> na concentração do corante na solução. Também foi possível observar o efeito dessas partículas na remoção do corante, diminuindo a concentração, com 0,68 mg/L após 140 min. As Figuras 6 e 7 mostram os resultados obtidos em termos de eficiência de remoção do azul de metileno.

Figura 6 – Eficiência de remoção do corante utilizando o ZnO<sub>400</sub>.

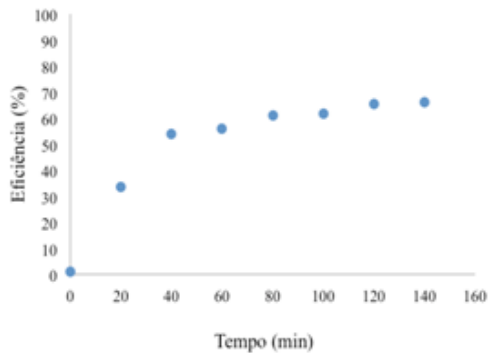
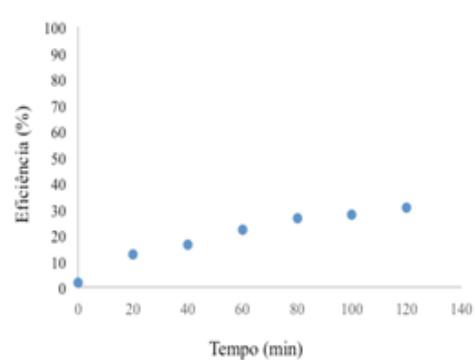


Figura 7 – Eficiência de remoção do corante utilizando o ZnO<sub>800</sub>.



Observando as Figuras 6 e 7, a eficiência máxima alcançada pelo ZnO<sub>400</sub> foi de 66,1% contra 30,7% ZnO<sub>800</sub>. Após um tempo de 20 min, a eficiência de remoção do azul de metileno pelo ZnO<sub>400</sub>, 33,6%, já se mostrou superior à máxima alcançada pelo ZnO<sub>800</sub>.

#### 4 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos durante o desenvolvimento deste estudo mostraram que foi possível a obtenção de nanopartículas de ZnO, sintetizadas pelo método de Pechini. Isso pôde ser observado pelo difratograma utilizando a técnica de DRX. Somente na amostra ZnO<sub>800</sub> foi possível identificar a estrutura cristalina hexagonal, característica deste composto para utilização na fotodegradação. Como a caracterização do ZnO<sub>400</sub> não se mostrou eficaz para caracterizar a partícula.

Os resultados de degradação do corante mostraram que ambas as amostras sintetizadas foram capazes de remover o corante da solução. Foi possível perceber no ensaio com o ZnO<sub>400</sub> que remoção do corante foi mais eficiente quando comparado ao ZnO<sub>800</sub>, indicando que os intermediários da reação de síntese do ZnO<sub>400</sub> podem estar atuando na remoção do corante através de um mecanismo diferente do seguido pelas partículas de ZnO<sub>800</sub>.

#### REFERÊNCIAS

BÜRGER, T. S. Desenvolvimento de filmes de ZnO para aplicação em fotocatalise. Dissertação de Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Química no Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. *Cerâmica*, v. 59, p. 338-344, 2013.

PARIDA, K. M.; SAHU, S.; REDDY, K. H.; SAHOO, P. C. A kinetic, thermodynamic, and mechanistic approach toward adsorption of methylene blue over water-washed manganese nodule leached residues. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, n. 2, p. 843-848, 2010.

PECHINI, M. P.; ADAMS, N. Method of preparing lead and alkaline Earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. US Patent no 3330697. 1967.