

Estudo de propriedades fotocatalíticas de nanopartículas de ZnO com diferentes dopantes

Study of photocatalytical properties of nanoparticles of ZnO with different dopants

DOI:10.34117/bjdv7n3-054

Recebimento dos originais: 08/02/2021

Aceitação para publicação: 04/03/2021

Flávio José de Abreu Moura

Mestrando em Ciência de Materiais

Instituição: Universidade Federal de Pernambuco

Endereço: Cidade Universitaria, Varzea, Recife – PE

E-mail: flavio.jose33@hotmail.com

Maria José da Silva Lima

Graduanda do Curso de Licenciatura em Química

Instituição: Instituto Federal de Pernambuco – IFPE

Endereço: Propriedade Terra Preta Zona Rural, Vitória de Santo Antão - PE

E-mail: marialimaifpe@gmail.com

Douglas Salgado da Silva

Mestrando em Ciências dos materiais

Instituição: Universidade Federal de Pernambuco

Endereço: Cidade Universitária, Várzea, Recife - PE

E-mail: douglassalgado525@gmail.com

Thiago Matheus de Lima Dias

Graduando do Curso de Licenciatura em Química

Instituição: Instituto Federal de Pernambuco – IFPE

Endereço: Avenida Mariana Amália, Centro, Vitória de Santo Antão – PE

E-mail: tml@discente.ifpe.edu.br

Wilson Antonio da Silva

Graduando do Curso de Licenciatura em Química

Instituição: Instituto Federal de Pernambuco – IFPE

Endereço: Avenida Mariana Amália, Centro, Vitória de Santo Antão – PE

E-mail: wilson.antonio98@hotmail.com

Marcela Gomes de Miranda Brito Monteiro Vera Cruz Feijó de Melo

Graduanda do Curso de Licenciatura em Química

Instituição: Instituto Federal de Pernambuco – IFPE

Endereço: Propriedade Terra Preta Zona Rural, Vitória de Santo Antão - PE

E-mail: marcelamiranda501@gmail.com

Juliana Mendes Correia

Doutora em Ciências Biológicas

Instituição: Centro Universitário São Miguel – UNISÃO MIGUEL

Endereço: Rua João Fernandes Vieira, Boa Vista, Recife – PE

E-mail: mendescorre@yahoo.com.br

Etelino José Monteiro Vera Cruz Feijó de Melo

Doutor em Química

Instituição: Instituto Federal de Pernambuco – IFPE

Endereço: Propriedade Terra Preta Zona Rural, Vitória de Santo Antão - PE

E-mail: etelino.melo@vitoria.ifpe.edu.br

RESUMO

Diversos estudos com nanopartículas de óxidos metálicos têm sido realizados para o desenvolvimento de formas mais eficientes de tratamento de efluentes têxteis com o intuito de diminuir ou, até mesmo, eliminar sua toxicidade. A presença desses corantes contribui para o processo de eutrofização de rios ameaçando a vida aquática ali presente. Assim sendo, o presente trabalho, teve como objetivo investigar as propriedades fotocatalíticas de nanopartículas de óxido de zinco puro e dopado na degradação do corante azul de metileno. A pesquisa caracteriza-se como uma pesquisa experimental com uma abordagem qualitativa, na qual as sínteses das nanopartículas e testes de degradações foram realizadas no laboratório de química inorgânica e analítica e no Laboratório de Química do Instituto Federal de Pernambuco, campus Vitória de Santo Antão, permitindo o controle do ambiente e das variáveis. Para isso, apresentamos a síntese pelo método de coprecipitação de nanopartículas de óxido de zinco e óxido de zinco dopado com concentrações de 1% de Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} . A partir das nanopartículas obtidas foi realizado ensaios de degradação fotocatalítica do corante Azul de Metileno (AM) sob o efeito de irradiação UV. Diante da utilização de dopantes, foi possível verificar uma melhora no processo de fotocatalise do ZnO a partir da incorporação do dopante de Ag^+ no período de 120 minutos. O tratamento dos dados foi feito a partir dos softwares Microsoft Excel v.2019 e Origin v.8.0. Também foi realizada a estimativa do tamanho de partícula das NPs de ZnO a partir dos valores de $\lambda_{\text{máx}}$ de absorção e encontrou-se aproximadamente 7,60nm. Estes resultados são promissores em processos de biorremediação, quanto a descontaminação de efluentes. Dessa maneira, o presente trabalho contribuiu para popularização do conhecimento científico e espera-se que sirva de base para outras pesquisas sobre o tema.

Palavras-chaves: Nanotecnologia, Degradação Fotocatalítica, Azul de Metileno.

ABSTRACT

Several studies with nanoparticles of metallic oxides have been carried out to develop more efficient ways of treating textile effluents in order to reduce or even eliminate their toxicity. The presence of these dyes contributes to the river eutrophication process, threatening the aquatic life present there. Therefore, the present work aimed to investigate the photocatalytic properties of pure and doped zinc oxide nanoparticles in the degradation of methylene blue dye. The research is characterized as an experimental research with a qualitative approach, in which the syntheses of nanoparticles and degradation tests were carried out in the inorganic and analytical chemistry laboratory and in the Chemistry Laboratory of the Federal Institute of Pernambuco, Vitória de Santo Antão campus, allowing control of the environment and variables. For this, we present

the synthesis by the method of coprecipitation of nanoparticles of zinc oxide and zinc oxide doped with concentrations of 1% Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} and Fe^{3+} . From the nanoparticles obtained, photocatalytic degradation tests of the methylene blue dye (AM) were carried out under the effect of UV irradiation. In view of the use of dopants, it was possible to verify an improvement in the process of photocatalysis of ZnO from the incorporation of the dopant of Ag^+ in the period of 120 minutes. Data processing was performed using Microsoft Excel v.2019 and Origin v.8.0. The particle size estimation of the ZnO NPs was also performed from the λ_{max} absorption values and was found to be approximately 7.60nm. These results are promising in bioremediation processes, regarding the decontamination of effluents. Thus, the present work contributed to the popularization of scientific knowledge and is expected to serve as a basis for further research on the topic.

Keywords: Nanotechnology, Photocatalytic Degradation, Methylene Blue.

1 INTRODUÇÃO

Hoje em dia, a nanotecnologia é uma realidade presente no dia-a-dia da sociedade. É possível verificar esta tecnologia embutida em cosméticos, displays, bolas de tênis, tinturas e para-choques de automóveis, tratamento de superfícies e até mesmo nos preservativos. Mesmo estando rodeado por essa tecnologia, parece que não a enxergamos.

De acordo com Granada (2011) a manipulação da matéria em escalas nanométricas abre uma ‘nova’ fronteira de utilização dos diversos tipos de matérias, pois tendo em vista que suas propriedades podem ser obtidas com base nas suas dimensões, um mesmo material pode ter as mais diversas possibilidades de aplicação, não antes pensada. Dessa forma, podemos definir nanotecnologia como uma tecnologia de manipulação da matéria cujo ao menos uma de suas dimensões corresponde a um bilionésimo de metro (10^{-9}m), denominada “nano” (grego nãnos, -o, anão) (DURAN; AZEVEDO, 2012).

A pesquisa e o desenvolvimento da nanotecnologia vêm ganhando força, na busca por materiais que exibam propriedades diversas, o que tem impulsionado o avanço tecnológico no sentido de preparação ou obtenção de novos materiais. Nos diferentes campos da ciência uma classe de materiais que têm despertado grande interesse dos pesquisadores ao logo dos últimos anos são os sistemas nano-estruturados de óxidos metálicos (tais como dióxido de titânio, óxido de zinco, óxido de zircônio).

As nanopartículas óxido de zinco (ZnO_{nano}) vem ganhando destaque devido suas propriedades catalíticas, semicondutoras e óticas, que podem ser utilizadas para degradação de materiais poluentes, preparação de células solares, preparação de dispositivos ópticos eletrônicos entre outros (SANTOS, 2017). As ZnO_{nano} também são empregadas a muitos anos na indústria cosmética, sendo amplamente utilizadas como

agentes de absorção e/ou dispersão da radiação ultravioleta (UV). Suas propriedades medicinais também se destacam devido ao baixo potencial de irritabilidade e adstringência. O desenvolvimento e aprimoramento de aparelhos digitais, fotocátalise, sensores, eletrônica e tratamento de efluentes também são bastante estudados nesse ramo.

Devido ao forte apelo ambiental, óxidos metálicos como o ZnO_{nano} estão sendo bastante utilizadas na degradação de corantes como o alaranjado de metila, azul de metileno e corantes oriundos de indústrias têxteis devido suas propriedades fotocatalíticas. No processo de pigmentação do jeans as lavadeiras utilizam uma elevada quantidade de água como meio de transporte, que leva os produtos químicos as fibras retirando também o excesso de produtos indesejáveis. Entretanto os efluentes têxteis caracterizam-se por serem altamente coloridos e contaminados, em virtude da presença dos corantes que não se fixam na fibra ao longo do processo de tingimento (COGO, 2011).

De acordo com Amaral et al. (2012), Pernambuco tem alguns dos maiores Polos Têxteis do Brasil abrangendo principalmente os municípios de Caruaru, Santa Cruz do Capibaribe e Toritama. As grandes empresas desses polos já possuem um sistema de gestão de resíduos, diminuindo os efeitos causados ao meio ambiente, porém há um alto custo relacionado a essa prática, o que leva as empresas de pequeno e médio porte realizarem o descarte de forma inapropriada (DE ARAUJO e FONTANA, 2016). O principal alvo para despejo dos resíduos dessas lavanderias é o Rio Ipojuca, que nasce em Arcoverde, no Sertão Pernambucano, e deságua em Suape, ao Sul do Grande Recife. O Ipojuca é considerado um dos cinco rios mais poluídos do Brasil.

Dessa forma, este trabalho tem como objetivo investigar as propriedades fotocatalíticas de nanopartículas de óxido de zinco puro e dopado na degradação do corante azul de metileno. Para isso, foram sintetizadas nanopartículas de ZnO , $ZnO:Fe^{2+}$, $ZnO:Fe^{3+}$, $ZnO:Cu^{2+}$ e $ZnO:Ag^+$, a partir do método de co-precipitação, e através da técnica de espectroscopia na região do ultravioleta e visível, foi identificado qual delas tem um melhor efeito de degradação fotocatalítica do corante Azul de Metileno.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 APLICAÇÕES DA NANOTECNOLOGIA

Com os avanços da nanotecnologia várias mudanças estão sendo proporcionadas no mundo inovador de hoje, pois, essa tecnologia trabalha com uma escala muito pequena e organizada, viabilizando o surgimento de novos produtos e de novas tecnologias que podem ser aplicadas nos mais diversos ramos da ciência e da tecnologia (FORMIGA,

2016). Clebsch (2017, p. 2) afirma que a nanotecnologia “possibilitou o desenvolvimento de nanomateriais e nanopartículas que tornaram os materiais tradicionais mais leves, com maior resistência mecânica e com capacidade de suportar altas temperaturas”.

Diante das diversas áreas de aplicações da nanotecnologia, podemos citar:

2.1.1 Setor eletrônico:

O crescimento de pesquisas envolvendo componentes eletrônicos, encontrou o uso e aplicações cada vez mais poderosas e diversificadas como capacidade de processamento e de comunicação. Com tantos avanços, houve a necessidade de mais laboratórios e centros de pesquisas para anteciparem as tecnologias dos componentes, processos de fabricação dos circuitos integrados, aplicações integradas com outras tecnologias, a capacitação e a formação do profissional (BERGAMIM, 2015).

A grande vantagem de utilizar os conhecimentos da nanotecnologia na eletrônica é a possibilidade de reduzir o tamanho dos transistores e da sua capacidade de realizar a integração de um maior número de transistores dentro de um único circuito integrado. Formiga (2016, p. 8) constata que “memórias de computador é um dos elementos mais importantes na indústria da tecnologia de informação. O uso de Nanotecnologia pode ajudar muito no desenvolvimento de memórias menores e com mais capacidade”. Alguns estudos já em andamento pretendem criar uma célula de memória de 20nm, com capacidade de armazenamento de até 32Gb.

O mercado da área de telas de displays também tem se beneficiado enormemente com a nanotecnologia, podendo criar painéis mais brilhantes, com tela plana. Recentemente, os nanotubos de carbono têm sido investigados para o uso em telas devido à possibilidade de telas com menor voltagem de emissão de campo e condutividade (FORMIGA, 2016).

2.1.2 Setor biológico:

A nanobiotecnologia é uma área da ciência relativamente nova, e as expectativas é de que ela poderá suprir as demandas de produtos em diversos segmentos. Na área farmacêutica, por exemplo, poderão ser implementados sistemas de transporte de fármacos em escala molecular, ou mesmo sistemas de detecção de biomarcadores, enquanto que na medicina o desenvolvimento de biochips ou nanosensores (FARIA-TISCHER; TISCHER, 2012).

Também podemos destacar aplicações médicas, como revestimentos biomiméticos que melhoram a biocompatibilidade e bioatividade de implantes e nanopartículas com liberação controlada para provocar apoptose celular apenas às células cancerígenas (De OLIVEIRA, 2017). Outras aplicações surpreendentes são sistemas de difusão de medicamentos que atinjam pontos específicos no corpo humano; próteses biocompatíveis com órgãos e fluidos humanos; kits de autodiagnóstico que possam ser utilizados em casa; sensores laboratoriais construídos sobre chips; materiais para a regeneração de ossos e tecidos (ALVES, 2010).

2.2 NANOPARTÍCULAS DE ZNO

Vários são os tipos de nanopartículas (NPs) que podem ser encontradas na literatura, tais como NPs metálicas, NPs óxido metálicas e NPs poliméricas. Dentre estas, as NPs óxido metálicas se destacam devido à sua multifuncionalidade, proporcionada por suas características únicas. Dentre os óxidos metálicos as nanopartículas de Óxido de Zinco ganha destaque por ser viável, saudável e ecologicamente correta. O grande interesse científico nesse composto, pode ser entendido em decorrência das suas propriedades, como condutividade elétrica e térmica, absorção óptica e estabilidade em elevadas temperaturas, além de propriedades biológicas, como sua ação antimicrobiana (PORTO, 2018; SOUZA, 2016). Pina (2019) afirma que o mecanismo de ação antimicrobiana do ZnO_{nano} mais aceito está relacionado a dois fatores principais: formação e liberação de espécies ativas de oxigênio e dano à parede celular devido à interação e adesão das partículas.

O óxido de zinco (ZnO) é um composto inorgânico semicondutor do grupo II-VI. O grupo recebe essa denominação por que zinco e oxigênio, respectivamente, pertencem aos grupos 12 (II B) e 16 (VI A) da tabela periódica. O metal (zinco) e o não-metal (oxigênio) são unidos principalmente por meio de ligação iônica, resultando em íons Zn^{2+} e O^{2-} que exercem atração eletrostática entre si (SOARES, 2018). Tal atração eletrostática permite a formação do retículo cristalino de ZnO. Na natureza, o ZnO ocorre na forma mineral, de coloração vermelho-sangue e faixa amarelo-alaranjada. denominada zincite (ENCICLOPAEDIA BRITANNICA, 2019). O ZnO sintético constitui-se de um pigmento branco com alto poder de reflexão da luz, além de ter alto poder de absorção das radiações na região do ultravioleta, o que explica sua aplicação em formulações de protetores solares (MAYRINCK, RAPHAEL, et al., 2014)

De acordo com a Ficha de Dados de Informações de Produtos Químicos (MSDS) dos produtos fornecidos pela Sigma-Aldrich (código 677450), a manipulação das partículas deve ser realizada com equipamento de proteção individual, evitando a formação de poeira e aspiração das mesmas. Evitar contato prolongado, pois, o ZnO_{nano} pode causar irritações cutâneas e ao trato respiratório. Seu descarte deve ser realizado pela dissolução em solvente combustível e encaminhado para incineração química, evitando-se o descarte no meio ambiente, porque o ZnO pode ser tóxico a organismos aquáticos com efeitos duradouros. Além disso, as nanopartículas de Óxido de Zinco não são carcinogênicas (SIGMA-ALDRICH, 2019).

2.3 AZUL DE METILENO

Corantes orgânicos sintéticos como o Azul de Metileno (AM) constituem uma importante classe de compostos químicos. São amplamente utilizados em diversos setores industriais, tais como, têxtil, impressão, farmacêutica e cosmética. Uma grande preocupação é quando se trata do despejo desses corantes nos ambientes aquáticos provocando uma poluição estética e de eutrofização, podendo dar origem a subprodutos oriundos reações de oxidação, hidrólise, ou outras reações químicas ocorridas na fase aquosa, que são perigosos para a saúde humana (GUALBERTO, 2017).

O corante azul de metileno é um composto aromático heterocíclico de massa molar igual a 373,86 g mol⁻¹. Sua fórmula molecular é C₁₆H₁₈ClN₃S.3H₂O (Figura 1) e color index 52015. Sua absorção máxima é em 664 nm (ALMEIDA, 2005), conforme mostra o espectro na Figura 2.

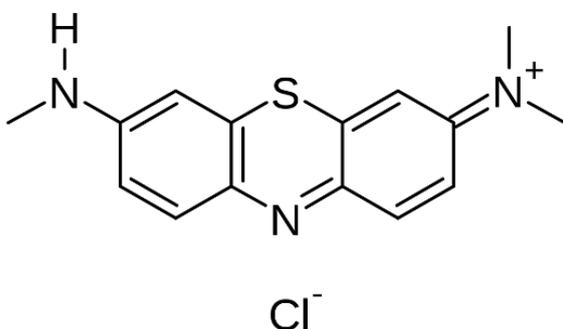


Figura 1 - Estrutura do azul de metileno.

Fonte: Própria.

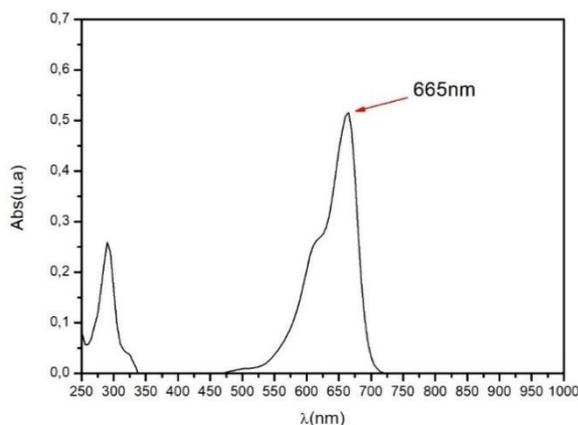


Figura 2 - Espectro de absorção no UV-Vis do azul de metileno.

Fonte: Própria.

O AM é considerado um corante básico e tendo como uma de suas características a solubilidade em água e produzir cátions coloridos em solução, sendo reconhecidos como corantes catiônicos (GUALBERTO, 2017).

2.4 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

O nome fotocatalise deriva da associação dos termos “fotoquímica” e “catalise” podendo ser compreendido como a aceleração de uma fotorreação pela presença de um catalisador (SANTOS, 2017). Para Dalponte (2015), a reação fotoquímica é qualquer tipo de reação química ocasionada pela ação de uma fonte de radiação, seja ela: ultravioleta, visível ou infravermelho. Já a catalise é o aumento da velocidade de uma reação química, após a adição de uma substância chamada de catalisador.

De acordo com Fukuro e Okuse (2018, p. 18), “é devido à presença de catalisadores semicondutores, na forma sólida, que os sistemas heterogêneos são diferenciados dos homogêneos, formando um sistema de mais de uma fase”.

Nos sistemas heterogêneos utiliza-se um catalisador semiconductor, onde o catalisador está em uma fase diferente dos reagentes e produtos (fase heterogênea).

A reação química ocorre na interface entre as duas fases e a velocidade da reação é proporcional à área respectiva. Em geral, o catalisador é um sólido, enquanto que os reagentes e os produtos se distribuem em fases fluidas. [...] Nos sistemas homogêneos a reação fotoquímica ocorre numa fase única. [...] O catalisador e os reagentes estão dispersos na mesma fase. (HASSEMER, 2006, p. 34)

Segundo Silva (2018) o mecanismo da fotocatalise heterogênea ainda não é completamente compreendido, mas é sabido que o processo se baseia na excitação eletrônica de um semiconductor gerando sítios ativos oxidativos e redutivos em sua superfície.

Um semiconductor apresenta duas bandas: a bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) que são separadas por uma região conhecida como “band gap”. Quando a energia incidida sobre a partícula do semiconductor for maior ou igual a do "band gap" um elétron da banda de valência (BV) (região de mais baixa energia) é promovido para a banda de condução (BC), dando origem a uma vacância na banda de valência. Essas vacâncias dão origem a sítios oxidantes que são responsáveis por catalisar reações químicas, oxidando compostos orgânicos até CO₂ e H₂O, e os elétrons excitados para a BC, reduzem os metais dissolvidos ou outras espécies presentes (FERREIRA, 2005;

HEWER, 2006). A Figura 3 exemplifica o mecanismo geral da fotoativação de um semicondutor.



Figura 3 - Esquema dos princípios da fotocatalise heterogênea.
Fonte: Própria

Quando semicondutores são utilizados na fotocatalise heterogênea, tendo como finalidade degradar os compostos orgânicos, algumas características devem ser levadas em consideração: ser quimicamente e biologicamente inerte; fotocataliticamente estável; de fácil produção e uso; ter baixo custo; e não apresentar riscos ao meio ambiente e aos seres humanos. Dentre os quais podem ser citados o CdS, SnO₂, ZnO, Fe₂O₃, WO₃, TiO₂ e Bi₂O₃. (HEWER, 2006).

3 METODOLOGIA

3.1 CARACTERIZAÇÃO DA PESQUISA

O presente estudo caracteriza-se como uma pesquisa experimental qualitativa, sendo realizado em bancada no laboratório de Química Inorgânica e Analítica do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Pernambuco – *campus* - Vitória de Santo Antão. Foi estudado a nanotecnologia de forma geral com enfoque nas nanopartículas de ZnO_{não-dopada} e ZnO_{dopada}, visando as suas aplicações, propriedade óticas e catalíticas, assim como caracterizar e sintetizar essas NPs, a partir de um sistema de refluxo.

3.2 PROCEDIMENTO DE ESTUDO EXPERIMENTAL PARA A PRODUÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

A escolha das preparações das nanopartículas metálicas de ZnO aconteceu por quatro razões: suas várias aplicações no cotidiano e no ramo industrial; á fácil inserção

de diferentes conceitos químicos; por se tratar de uma nanopartícula não danosa ao meio ambiente e pelo seu efeito catalítico.

3.2.1 Síntese das nanopartículas de ZnO

Para a síntese das nanopartículas de ZnO preparou-se uma solução de NaOH (50mL, 1,0M) e uma solução de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (50mL, 0,5M).

A preparação da solução de NaOH foi feita em um béquer utilizando 2g de Hidróxido de Sódio (NaOH) e 50ml de água destilada passando por um leve aquecimento e agitação vigorosa. Na preparação da solução de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 0,5 M, adicionou-se em um béquer, 5,48g de Acetato de Zinco di-hidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) que também foi dissolvido em 50ml de água destilada e submetido a um leve aquecimento sob agitação vigorosa. A síntese se deu por um sistema de refluxo visando ter a perda mínima de material. Desse modo, após as soluções prontas e o sistema de refluxo montado sintetizou-se as NPs_ZnO. A solução de NaOH (1,0 M, 50mL) foi colocada em um balão de fundo redondo de 250ml submerso em óleo, sob agitação vigorosa e aquecimento a 80 °C em um agitador magnético. Posteriormente, uma solução de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.5 M, 50mL) foi lentamente adicionada dentro do mesmo balão, mantendo a temperatura e agitação constantes durante 2 horas (Figura 3).



Fonte: Própria.

Após o período de 2 horas sob agitação, o material sintetizado foi filtrado, coletado em papel de filtro qualitativo. Em seguida o material passou por um processo de lavagem em triplicata com etanol e com água destilada em abundância. Após esse procedimento, o precipitado foi coletado e levado a mufla a 60 °C durante 48h. Posteriormente o material foi colocado em um Dessecador Dry Box (Figura 4).

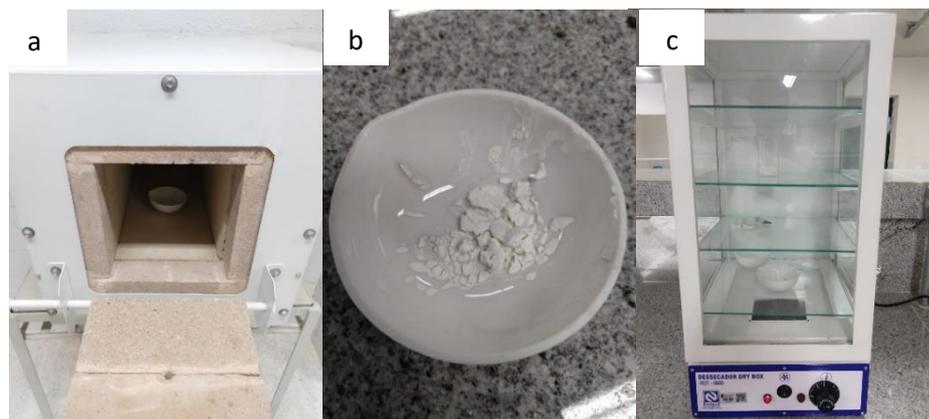


Figura 4 - Procedimento de lavagem. a) Material na mufla. b) Material Obtido a pós a secagem. c) ZnO no dessecador Dry Box.

Fonte: Própria.

3.2.2 Síntese das nanopartículas de ZnO Dopadas

As dopagens possuem uma síntese bastante semelhante. Foi feita uma solução de NaOH (50mL, 1,0M) para cada dopante. Em seguida, preparou-se uma solução para os nitratos de prata, níquel, férrico, cúprico e de sulfato ferroso a uma concentração de 1% (50mL, 0,005M) da solução do Acetato de Zinco. Também preparou-se uma solução de $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2 H_2O$ a 99% (50mL, 0,495M) para as dopagens a 1% para cada íon (Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+}) (WU et al, 2006).

Para cada dopante foi preparado, um sistema de refluxo realizando agitação e aquecimento da solução de NaOH até atingir 80°C. Em seguida adicionou-se pouco a pouco a solução de $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2 H_2O$ a 99% e a solução dos dopantes a 1% de nitrato cúprico, nitrato de níquel, nitrato de prata, nitrato férrico e sulfato ferroso nos seus respectivos sistemas mantendo a mesma temperatura e agitação por 2 (duas) horas. Após as 2 horas, as NPs_{dopada} foram submetidas a um procedimento de lavagem semelhante como foi feito com as $NPs_{n\grave{a}o-dopada}$ em triplicata com etanol e água destilada (WU et al, 2006).

Em seguida, o material foi retirado e colocado em béqueres para serem submetidas ao procedimento de secagem na mufla durante 48 horas (WU et al, 2006). Por fim, deixou-se os materiais em um dessecador Drybox, evitando o contato com umidade.

3.2.3 Solução do azul de metileno

A solução padrão foi preparada dissolvendo 1×10^{-5} mol (0,0039g) de azul de metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$) da marca Malinckrodt, em 390mL de água destilada. Em seguida a solução foi colocada em um recipiente fechado. Posteriormente essa solução

foi diluída em água destilada até um ponto que fosse possível a leitura no espectrofotômetro em uma absorvância a baixo de 1 u.a. (Figura 5).



Figura 5 - Solução de AM diluída.
Fonte: Própria.

Essa foi a solução padrão utilizada em todos os testes de degradação. Desse modo teve-se a mesma concentração inicial de corante em todos os sistemas de degradação.

3.3 TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO UV-VIS

Foi utilizado um espectrofotômetro AGILENT modelo CARY na faixa de 250nm a 1000nm usando cubetas de quartzo com 1cm de caminho óptico para a obtenção dos espectros mediante a dissolução das dispersões coloidais das NPs_ZnO e das NPs_ZnO dopadas em água destilada.

Foram feitas caracterizações para o ZnO, ZnO dopado com Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} e para solução do azul de metileno. Vale salientar que, para as medidas de caracterização as soluções utilizadas no espectrofotômetro estavam diluídas de forma que a absorvância estivesse a baixo de 1 u.a., tendo em vista a evitar aberrações espectrais que podem surgir em soluções com altos valores de absorvância.

Para isso, foram preparadas soluções para cada um dos catalisadores, e sem seguida colocou-se as mesmas em uma cubeta de quartzo e acoplou-se ao espectrofotômetro, obtendo assim seus espectros.

3.4 PROCEDIMENTOS DE DEGRADAÇÃO

Para o procedimento de degradação foi desenvolvido uma espécie simplificada de reator fotocatalítico de forma que não houvesse interferência da luz externa, conforme o esquema demonstrado na figura 6.

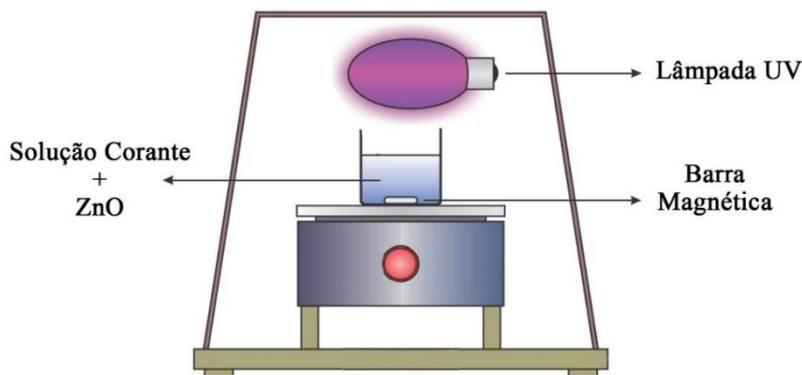


Figura 6 - Reator fotocatalítico simplificado.
Fonte: Adaptado de BURGER (2011).

A lâmpada UV foi posicionada a uma distância de 5cm do béquer e a caixa foi revestida com papel alumínio. Na caixa utilizada foi deixado um pequeno espaço para acoplar a lâmpada. Também foi confeccionado uma espécie de tampa revestida de papel alumínio para as análises realizadas no escuro (Figura 7).

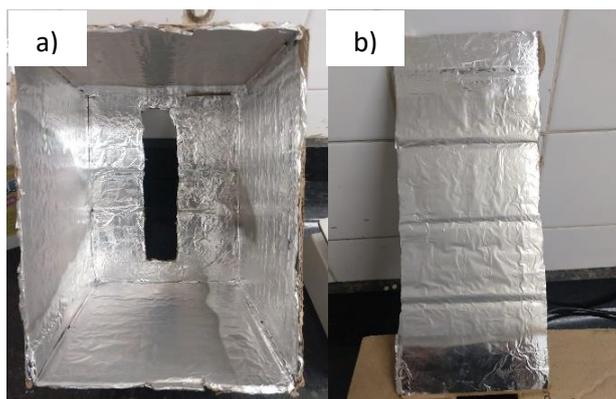


Figura 7 – Reator real. a) Caixa revestida com papel alumínio. b) Tampa revestida com papel alumínio.
Fonte: Própria.

Após a confecção do reator, foi dado início aos processos de degradação. O primeiro teste foi feito no escuro com 50 mL de uma solução de azul de metileno na presença de ZnO_{nano} . Colocou-se 0,0216g de ZnO_{nano} em 50 mL de AM e submeteu-se ao ultrassom para que o aglomerado das NPs fosse quebrado e as nanopartículas ficassem em suspensão.

Após o procedimento de dispersão das NPs de ZnO na solução de AM, submeteu-se a uma agitação vigorosa durante 30 minutos no escuro para que houvesse adsorção do corante nas NPs de ZnO. Decorrido o período de adsorção, fez a primeira medida de absorção no espectrofotômetro (Medida Inicial). Em seguida manteve-se a solução no escuro evitando qualquer interferência de luz externa, agitação constante e em

temperatura ambiente durante 2 horas sendo coletado alíquotas a cada 15 minutos para medição de absorvância.

Em seguida, foi dado início aos testes utilizando uma lâmpada UV-C (254nm). O primeiro teste utilizando a lâmpada foi com AM sem a presença de catalisadores. Para esse teste não foi necessário realizar agitação inicial durante 30 minutos, pois não estava na presença de nenhum catalisador. Dessa forma, mediu-se a absorvância inicial da amostra e então a lâmpada foi ligada dando início ao processo de fotodegradação, mantendo o sistema sob agitação constante e em temperatura ambiente durante 2 horas, sendo coletado alíquotas a cada 15 minutos para realizar medidas de absorvância.

Após feita as medidas apenas com o azul de metileno utilizando a lâmpada UV-C, o mesmo procedimento foi realizado com a presença das nanopartículas de ZnO, ZnO:Cu²⁺, ZnO:Ag²⁺, ZnO:Fe²⁺ e ZnO:Fe³. Pesou-se 0,0215g de cada uma das NPs e colocou-se em soluções de AM 50 mL. Em seguida, os béqueres com as soluções foram submetidos a dispersão ultrassônica para que o agregado das NPs fosse desfeito.

Feito isso, os procedimentos se assemelham ao que foi realizado anteriormente. Novamente foi necessário colocar as soluções no escuro sob agitação vigorosa durante 30 minutos para que houvesse a adsorção do corante nas NPs. Em sequência a lâmpada UV-C (254 nm) foi ligada e feito as medições das amostras com as NPs durante 2 horas. A cada 15 minutos eram coletadas alíquotas para realizar medidas no espectrofotômetro.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todas as partículas e a solução de azul de metileno foram caracterizadas por UV-Vis (Figura 8).

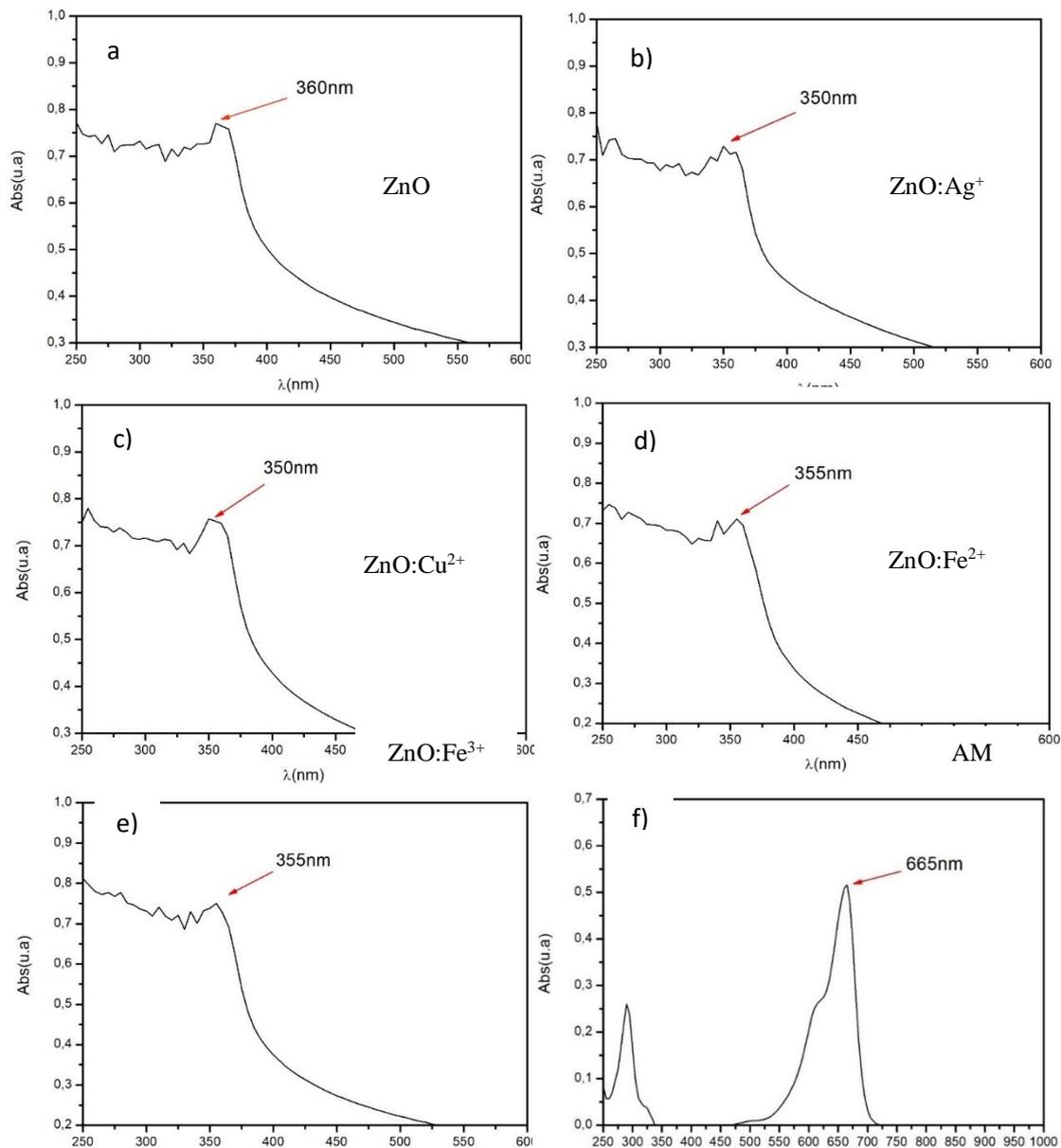


Figura 8 – Espectro de absorção UV-Vis: a) NPs de ZnO puro; b) NPs de ZnO:Ag⁺; c) NPs de ZnO:Cu²⁺; d) NPs de ZnO:Fe²⁺; e) ZnO:Fe³⁺; f) Azul de metileno.
Fonte: Própria.

Para os resultados de degradação não foi observado apenas pela diminuição dos valores de absorbância, tendo em vista a sobreposição dos espectros de absorção do ZnO, que apresenta uma longa calda de absorção que se sobrepõe ao espectro do Azul de metileno. Ao realizar as medidas observou-se que as bases de cada pico não iniciam nos mesmos pontos constatando uma interferência referente as bandas do ZnO.

Para tentar diminuir este erro, as porcentagens de todos os testes que sofreram degradações significativas foram calculadas baseados no tamanho de cada pico (h), levando em consideração suas bases laterais como início e fim de uma reta que serviu como representação de sua base, e a ponta do pico representa a altura máxima. Fazendo

a diferença entre essas absorções encontradas na base e a do pico encontrasse os valores de h levados em consideração para as análises feitas (Figura 9).

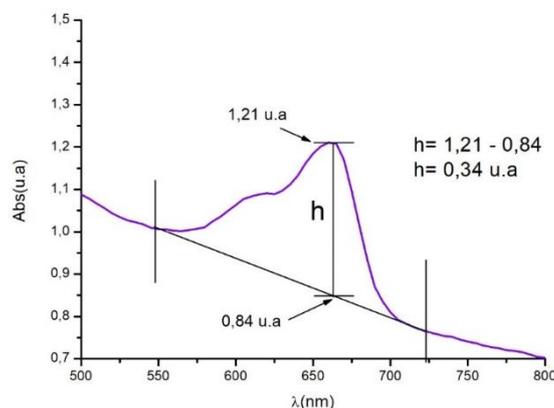


Figura 9 - Representação do cálculo da altura de cada pico.
Fonte: Própria.

Para a altura do pico inicial (0min) foi atribuído a porcentagem de 100% servindo como parâmetro para os demais picos. Observando-se a figura 10, que apresenta a porcentagem de fotodegradação do AM sem a presença de catalisadores em função do tempo, através da absorbância, verifica-se que ao final do processo fotocatalítico não se obteve resultados expressivos de degradação do corante. O mesmo acontece quando o AM está na presença das NPs sem estar exposto a nenhuma radiação.

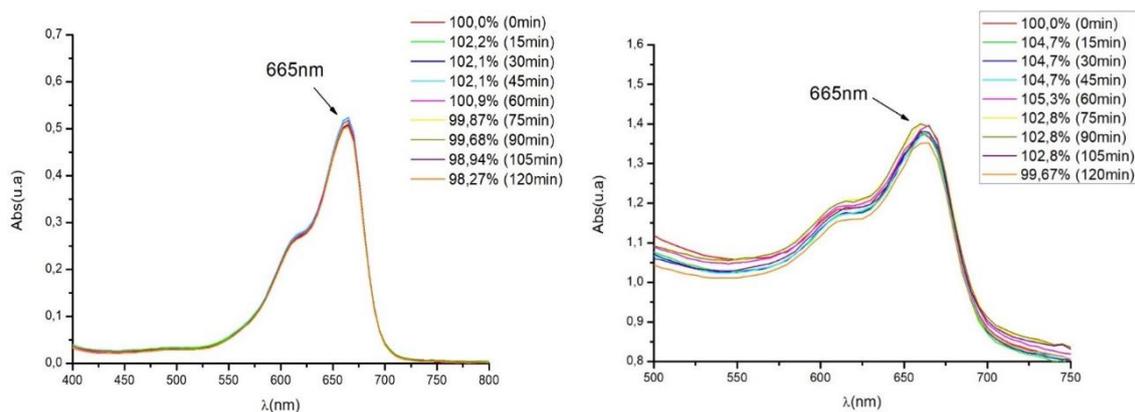


Figura 10 – Porcentagem da fotodegradação: a) Corante azul de metileno sem a presença de catalisador; b) Azul de metileno frente a NPs de ZnO no escuro.
Fonte: Própria.

Quando a solução de Azul de Metileno foi colocada sob irradiação ultravioleta na presença dos catalisadores os resultados de fotodegradação foram bastante significativos conforme observado nos espectros apresentados na Figura 11, a qual apresenta os

diferentes espectros realizados a cada 15 minutos de exposição do corante com cada catalisador sob a radiação UV em 254 nm.

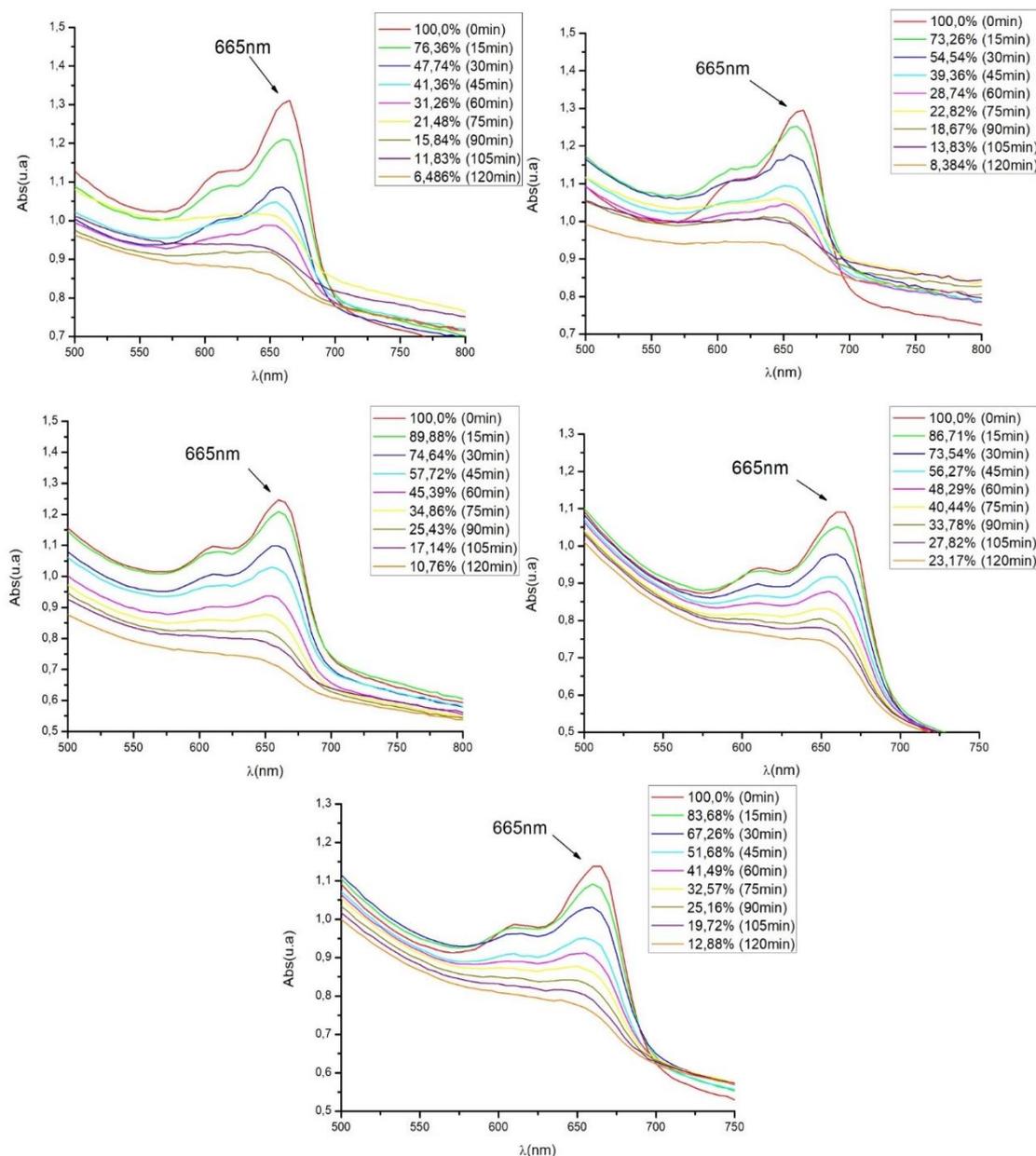


Figura 11 - Porcentagem da fotodegradação do corante azul de metileno frente as NPs de: a) ZnO puro; b) ZnO:Ag⁺; c) ZnO:Cu²⁺; d) ZnO:Fe²⁺; e) ZnO:Fe³⁺.
Fonte: Própria.

Baseado nos resultados apresentados na figura acima poderíamos apontar o ZnO puro como sendo o melhor catalisador. Porém, como se trata de catalisadores foi necessária uma análise cinética de degradação. Para isso fez-se gráficos cinéticos e calculou-se as curvas exponenciais e os valores de R_0 para cada degradação (Figura 12).

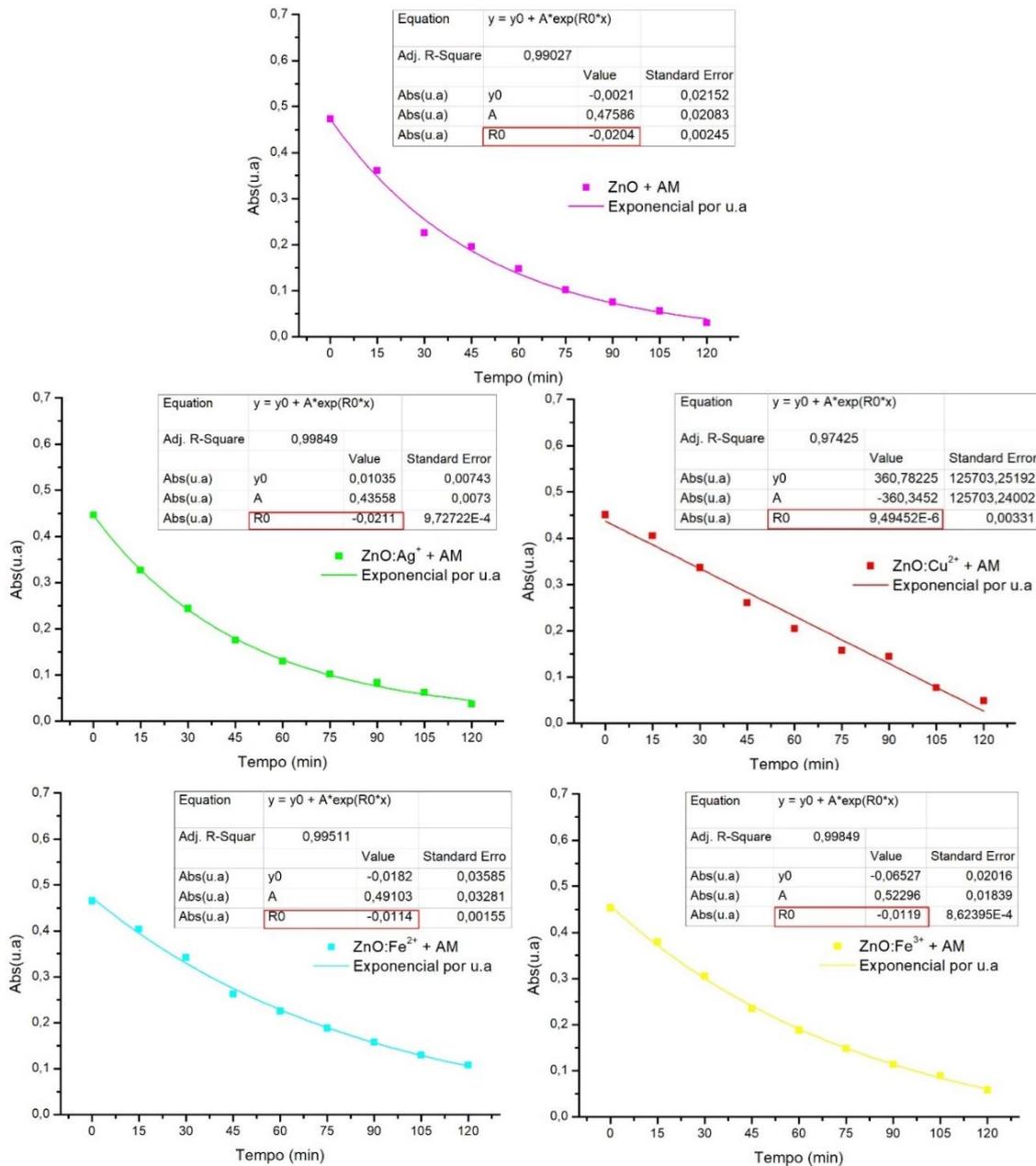


Figura 12 - Curvas exponenciais e seus respectivos valor de R0 a) ZnO b) ZnO:Ag⁺ c) ZnO:Cu²⁺ d) ZnO:Fe²⁺ e) ZnO:Fe³⁺.

Fonte: Própria.

Quanto maior o modulo de R_0 melhor será o desempenho daquele material, visto que esse valor representa o fator de decaimento, da equação de ajuste (Equação 1).

$$ABS = Ae^{R_0 t} \tag{1}$$

Em que na equação, ABS é a altura da absorvância (h) em unidades de absorvância, t é o tempo em minutos, R_0 é fator de decaimento exponencial, e A é o fator quando $t \rightarrow 0$.

Com base na figura acima, observou-se que o valor de R_0 para o Cu^{2+} foi muito pequeno e que também o R^2 foi de 0,97425. Dessa forma, no sentido de encontrar um melhor ajuste para a curva do $\text{ZnO}:\text{Cu}^{2+}$ utilizou-se uma equação polinomial de segundo grau (Equação 2).

$$ABS = b1t + b2t^2 + c \quad , \quad (2)$$

(em que $b1$ é o fator de primeiro grau, $b2$ o fator de segundo grau e c o coeficiente linear da curva) o que permitiu obter um R^2 de 0,99043, indicando que este modelo se adequa melhor para o problema (Figura 13). Em tentando se plotar uma polinomial de grau 1, foi obtido um R^2 de 0,9779, o que reforça que o melhor ajuste é dado, de fato, para um decaimento de segundo grau.

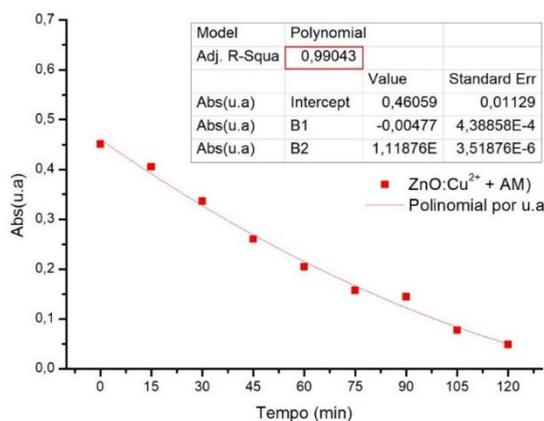


Figura 13 - Curva polinomial para o $\text{ZnO}:\text{Cu}^{2+}$.
Fonte: Própria.

Verificamos que o mecanismo polinomial de degradação obtido é inferior aos exponenciais, desse modo, considera-se que o $\text{ZnO}:\text{Cu}^{2+}$ obteve os resultados menos promissores para a aplicação em fotodegradação. E que a ordem de reação para a degradação do $\text{ZnO}:\text{Cu}^{2+}$ ocorre diferente das demais amostras.

Dessa forma, podemos aferir que as NPs de ZnO dopada com Ag^+ obtiveram os resultados mais promissores para aplicação de nanopartículas em processos de fotocatalise para a degradação do AM, seguido do ZnO puro, $\text{ZnO}:\text{Fe}^{3+}$ e $\text{ZnO}:\text{Fe}^{2+}$. Também se observa que não há uma linearidade nas medidas de absorção, esse efeito pode ter relação com a formação de intermediários que absorvem a luz na mesma região do espectro (DE OLIVEIRA, D. J. J.; MARQUES, R. G.; BRACKMANN, R., 2017).

5 CONCLUSÃO

Baseado nas medições de espectroscopia observou-se uma influência da calda do espectro do ZnO no pico do AM, dessa forma, foi preciso fazer algumas aproximações calculando a altura de cada pico e tratando-os em porcentagem. Já nas curvas exponenciais, os testes de degradação mostraram um melhor resultado final para as NPs de ZnO dopada com Ag^+ . Vale destacar também que, entre as NPs dopadas com ferro, a variação da carga modificou a propriedade fotocatalítica, tornando as NPs de ZnO:Fe^{3+} um melhor catalisador se comparado ao ZnO:Fe^{2+} . A degradação com Cu^{2+} foi melhor compreendida com base em uma curva polinomial de segundo grau, obtendo um valor de ajuste bem mais próximo de 1 do que com a curva exponencial. Degradações polinomiais são muito inferiores as exponenciais, taxando a dopagem com Cu^{2+} como a pior dos testes realizados. Em nenhum dos testes realizados obteve-se uma degradação total.

Quando a solução de azul de metileno sem a presença de catalisador foi colocada sob irradiação UV-C não se observou nenhuma degradação significativa no período de 120 minutos. O mesmo aconteceu quando a solução de azul de metileno com ZnO foi colocada no escuro, também não se observou nenhuma diferença significativa durante os 120 minutos. Mostrando a ineficácia quando atuantes isoladamente.

Desse modo, podemos averiguar que foi possível melhorar a capacidade de fotodegradação do ZnO, pela incorporação do dopante de Ag^+ . Esses resultados são extremamente promissores, pois indicam que na utilização de foto catalisadores em processos de biorremediação, é melhor a utilização das nanopartículas de ZnO:Ag^+ em detrimento as de ZnO.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, C. A. P. Caracterização do lutito barro branco e avaliação de sua capacidade como adsorvente de corantes usando o azul de metileno como modelo. 2005. 179 f. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 2005.

ALVES, Oswaldo Luiz. Nanotecnologia, nanociência e nanomateriais: quando a distância entre presente e futuro não é apenas questão de tempo. *Parcerias estratégicas*, v. 9, n. 18, p. 23-40, 2010.

AMARAL, M. V., DA SILVA, A. L., DE BRITO, D. J. M., BRANCO, D. K. S., & DE OLIVEIRA FERREIRA, M. (2012). A QUESTÃO AMBIENTAL NO PÓLO DE CONFECÇÕES DE CARUARU: UM PRIMEIRO ENSAIO À LUZ DOS INSTRUMENTOS ECONÔMICOS DE PROTEÇÃO AMBIENTAL. *Estudos do CEPE*, (35), 108-132.

BERGAMIM, L. F. de O.; ANDRADE, Maria Glória Caño de. Ensino da micro e nanoeletrônica na profissionalização do técnico de nível médio. In: Congresso de extensão universitária da UNESP. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2015. p. 1-5.

BÜRGER, Talita Ströher. Desenvolvimento de filmes de ZnO para aplicação em fotocatalise. 2011. 93f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

COGO, C. M. Estudo de caracterização e disposição dos resíduos de uma indústria têxtil do estado do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: UFRGS. 2011. 48 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química), Universidade do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, 2011.

Creswell, J. W. Projeto de Pesquisa: Método qualitativo, quantitativo e misto. Porto Alegre: Artmed. 2007.

DALPONTE, Ithiara. Degradação fotocatalítica de tartrazina com tio₂ imobilizado em esferas de alginato. 2015. 94 f. Dissertação (Programa de Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Insutrial) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

DE ARAUJO, W. C., & FONTANA, M. E. PROPOSTA DO USO DA METODOLOGIA SOFT PARA A ESTRUTURAÇÃO DO PROBLEMA DA DESTINAÇÃO DOS EFLUENTES DO POLO TÊXTIL PERNAMBUCANO. Anais do IV Simpósio de Engenharia de Produção, v.1. 2016.

DE OLIVEIRA, D. J. J.; MARQUES, R. G.; BRACKMANN, R. DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO CORANTE AZUL DE METILENO UTILIZANDO COMPOSTOS DE ZINCO. XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. UFSCar, São Paulo, 2017.

DE OLIVEIRA, D. J. J.; MARQUES, R. G.; BRACKMANN, R. DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO CORANTE AZUL DE METILENO UTILIZANDO

COMPOSTOS DE ZINCO. XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. UFSCar, São Paulo, 2017.

DURAN, N. e AZEVEDO, M. M. M. Nanociência e Nanotecnologia. Reportagem Rede de pesquisa em Nanotecnologia. 2012.

Enciclopedia Britannica Online Academic Editio. Zincite. Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/zincite>>. Acesso em: 04 de junho de 2019.

FARIA-TISCHER, P. C. S; TISCHER, C. A. Nanobiotecnologia: plataforma tecnológica para biomateriais e aplicação biológica de nanoestruturas. BBR-Biochemistry and Biotechnology Reports, v. 1, n. 1, p. 32-53, 2012.

FERREIRA, I. V. L. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. 2005, f. 187. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2005.

FORMIGA, M. A. Uma abordagem introdutória de alguns conceitos e aplicações de nanotecnologia no Ensino Médio. 2016. 24f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Física) – Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2016.

FUKURO, I. Y.; OKUSE, J. W. Degradação do azul de metileno por fotocatálise heterogênea utilizando ZnO como catalisador. 2018. 43f. Dissertação (Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2018.

GRANADA, M. A. et al. PROPRIEDADES ÓPTICAS DE MATERIAIS NO ENSINO MÉDIO POR MEIO DA NANOCIÊNCIA. 2011. 93f. Dissertação (Mestrado Profissionalizante em Ensino de Física e de Matemática) – Universidade Franciscana, Rio Grande do Sul, Santa Maria, 2011.

GUALBERTO, J. C. S. Síntese e caracterização de ZnO pelo método de Pechini para aplicação em fotocatálise. 2017. 64 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2017.

HASSEMER, M. E. N. Oxidação fotoquímica-UV/H₂O₂-para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil. 2006. 176f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

HEWER, T. L. R. Síntese e modificação superficial do TiO₂ visando aumentar a eficiência do processo de fotocatálise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos. 2006, 124 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

MAYRINCK, C. et al. Síntese, propriedades e aplicações de óxido de zinco nanoestruturado. Revista Virtual de Química, v. 6, n. 5, p. 1185-1204, 2014.

PINA, Hermano de Vasconcelos et al. Síntese, caracterização e avaliação biológica de filmes à base de PCL/ZNO para aplicação em embalagens de alimentos. 2019. 58f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, Campina Grande, 2019).

PORTO, R. C. T. et al. AD Nanopartículas de óxido de zinco sintetizadas pelo método poliol: Caracterização e avaliação da atividade antibacteriana. *Revista Matéria*, v. 22, p. 1-8, 2018.

SANTOS G. L. L dos. O nome fotocatalise deriva da associação dos termos “fotoquímica” e “catálise” podendo ser compreendido como a aceleração de uma fotorreação pela presença de um catalisador. 2017. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, Paraíba. 2017.

SANTOS, J. C. M. dos. Estudo da deposição de estanho em vidro para aplicação como eletrodo em célula solar fotovoltaica de terceira geração. 2017. 61f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, Campina Grande, 2017.

SIGMA-ALDRICH, Ficha de dados de segurança de produtos químicos. Produto referência 677450, Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=BR&language=pt&productNumber=544906&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=%2Fsafe-ty-center.html>> Acesso em: 04 de junho de 2019.

SILVA, A. E. C. Síntese e caracterização de nanopartículas de ZnO obtidas por calcinação de nanofios eletrofiados para possível aplicação como fotocatalisadores. 2018. 59f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) - Universidade Estadual do Oeste Paraná, Toledo, 2018.

SOARES, R. V. C. Estudo das propriedades óticas e elétricas de filmes finos de óxido de zinco. 2018. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo. São Paulo, 2018.

SOUZA, M. I. A. V. d. Incorporação de nanopartículas de óxido de zinco a um cimento de ionômero de vidro por meio da calcinação: avaliação de propriedades mecânicas e físicas. 2016. 63f. Dissertação (Mestrado em Ciências Odontológicas) – Universidade Estadual Paulista, São Paulo, Araraquara, 2016.

WU, C.; QIAO, X.; CHEN, J.; WANG, H.; TAN, F.; LI, S. A novel chemical route to prepare ZnO nanoparticles. *Materials Letters*, v. 60, n. 15, p. 1828–1832, 2006.