

Desempenho Fotocatalítico de Nanopartículas Magnéticas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO/látex}$ na Degradação do Corante Azul de Metileno

Lays da Silva Sá Gomes^{1*}, Maryane Pipino Beraldo de Almeida¹, Jacqueline Roberta Tamashiro¹, Fábio Friol Guedes de Paiva¹, Angela Kinoshita¹

¹UNOESTE – Universidade do Oeste Paulista *lays.silva@unoeste.edu.br

Resumo/Abstract

RESUMO – Neste trabalho, foram sintetizadas nanopartículas magnéticas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO/látex}$ com o objetivo de avaliar sua eficiência na fotodegradação do corante azul de metileno, sob irradiação UV. As nanopartículas de Fe_3O_4 foram obtidas por co-precipitação e funcionalizadas com ZnO, com ou sem a presença de látex de borracha natural. Os experimentos foram realizados em reator fotocatalítico, utilizando soluções do corante a $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e com concentração das nanopartículas de $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. A degradação foi monitorada por espectrofotometria, com alíquotas retiradas até 120 minutos. As nanopartículas foram reutilizadas por três ciclos adicionais e o nanocompósito com látex manteve maior eficiência ao longo dos ciclos.

Palavras-chave: nanopartículas magnéticas, meio ambiente, sustentabilidade.

ABSTRACT – In this study, magnetic nanoparticles of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO/latex}$ were synthesized to evaluate their efficiency in the photodegradation of methylene blue dye under UV irradiation. Fe_3O_4 nanoparticles were prepared by co-precipitation and subsequently functionalized with ZnO, with or without the addition of natural rubber latex. The experiments were carried out in a photocatalytic reactor using dye solutions at $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and nanoparticles concentration of $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Degradation was monitored by UV-vis spectrophotometry, with aliquots collected up to 120 minutes. The nanoparticles were reused over three additional cycles and the latex-containing nanocomposite maintaining higher efficiency over cycles.

Keywords: magnetic nanoparticles, environment, sustainability.

Introdução

Os corantes orgânicos sintéticos, como o azul de metileno, são amplamente utilizados nas indústrias têxtil, farmacêutica e de cosméticos. No entanto, seu descarte inadequado em corpos hídricos representa uma séria ameaça ambiental, devido à sua toxicidade resistência à degradação natural e potencial bioacumulativo (1). Dentre as estratégias avançadas para a remoção desses poluentes, a fotodegradação heterogênea destaca-se por promover a degradação completa de compostos orgânicos utilizando radiação e catalisadores sem gerar subprodutos(1).

O óxido de zinco (ZnO) é um fotocatalisador amplamente estudado por sua alta eficiência fotocatalítica sob luz solar ou UV, baixo custo e baixa toxicidade(1). A incorporação de magnetita (Fe_3O_4) ao ZnO confere propriedades magnéticas ao nanocompósito, permitindo a recuperação reutilização do catalisador por separação magnética. Já o uso de látex natural como agente de recobrimento ou suporte pode melhorar a dispersão coloidal, aumentar a estabilidade estrutural e reduzir a aglomeração das nanopartículas, prolongando sua atividade fotocatalítica(1). Neste trabalho investigou-se o desempenho fotocatalítico de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO/látex}$ na degradação do corante azul de metileno, sob radiação UV, com ênfase na eficiência e estabilidade ao longo de múltiplos ciclos de reutilização.

Experimental

Síntese de nanopartículas magnéticas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO/Látex}$.

Inicialmente, foram sintetizadas nanopartículas de Fe_3O_4 pelo método de co-precipitação de sais de $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, por meio do preparo de uma solução de $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e uma solução de $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Posteriormente, sob capela, as duas soluções foram misturadas junto a 20 ml de NH_4OH P.A., obtendo uma solução de coloração preta. Essa solução foi então exposta a agitação magnética e fluxo de $\text{N}_2(\text{g})$ constante durante 1 hora. Foi realizada separação magnética e lavagem com água destilada, até que o líquido sobrenadante apresentasse pH neutro. Depois, foi feita secagem em estufa a 60°C por 4 horas e calcinação em forno mufla a 200°C por 2 horas(2). Em uma solução a $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaOH, foi adicionado 1,0g das nanopartículas previamente preparadas, e essa solução foi mantida sob agitação magnética e gotejamento lento de uma solução de $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, por 1 hora. Depois, foi repetido o procedimento de lavagem e secagem anterior, tendo sido a calcinação realizada em forno mufla a 150°C por 1 hora, dando origem a nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$. Para a obtenção das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO/látex}$, foi preparada uma solução de NaOH a $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com 1,0g de nanopartículas

de Fe_3O_4 , que foi submetida à agitação magnética e gotejamento lento de 20 ml de solução de látex de borracha natural preservado em amônia, durante 1 hora. Cessado esse tempo, foi realizada apenas uma lavagem com água destilada, afim de preservar o látex aderido às nanopartículas, e a secagem foi feita em estufa a 60°C por 24 horas. Por fim, as novas nanopartículas formadas foram adicionadas à solução de NaOH , sob agitação magnética e gotejamento de solução de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ por 1 hora, e levadas à estufa a 60°C por 24 horas.

Fotocatálise do Corante Azul de Metileno

Para os experimentos de fotocatalise, foram preparadas duas soluções de 200 ml do corante azul de metileno na concentração de $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ contendo nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$ na concentração $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ na solução 1, e nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO/látex}$ na mesma concentração, na solução 2. Ambas as soluções foram colocadas em um reator fotocatalítico sob agitação magnética e expostas à luz de uma lâmpada UV-C (Osram Puritec Germicida, 36W). Foram retiradas alíquotas de 5 ml de cada solução nos primeiros 10, 20 e 30 minutos e depois a cada 30 minutos, finalizando em 120 minutos. Cada alíquota teve a absorbância medida em $\lambda = 668 \text{ nm}$. Após o fim do experimento, as nanopartículas foram recuperadas magneticamente, lavadas e secas, e expostas a mais três ciclos de reutilização.

Resultados e Discussão

A eficiência fotocatalítica das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO/látex}$ foi avaliada a partir da redução da absorbância do corante azul de metileno, ao longo de 120 minutos, sob luz UV. Ambas as nanopartículas apresentaram bom desempenho na degradação do corante no primeiro uso, com significativa queda na absorbância, evidenciando sua excelente atividade fotocatalítica. No entanto, ao longo de quatro ciclos de reutilização, foi possível observar uma queda gradual no desempenho da nanopartícula $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$, como mostrado na tabela 1, cuja absorbância final aumentou de 0,069 (1º ciclo) para 0,341 (4º ciclo). Em contrapartida, a nanopartícula de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO/látex}$ demonstrou menor perda de desempenho, com a absorbância variando de 0,105 para 0,281 nas mesmas condições. A maior estabilidade da nanopartícula com látex, pode estar relacionada à sua função de suporte, evitando aglomeração das nanopartículas e promovendo uma melhor dispersão na solução e proteção de suas superfícies ativas, além de maior estabilidade estrutural. Dessa forma, pôde-se observar que a adição do polímero provavelmente foi responsável por manter a atividade fotocatalítica ativa.

Tabela 1. Medidas da absorbância ao longo do tempo para a nanopartícula $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$

Tempo (min)	1º Uso	1º Reuso	2º Reuso	3º Reuso
-------------	--------	----------	----------	----------

10	0.445	0.437	0.475	0.508
20	0.366	0.387	0.432	0.479
30	0.310	0.318	0.403	0.477
60	0.194	0.180	0.282	0.424
90	0.122	0.119	0.222	0.387
120	0.069	0.075	0.172	0.341

Tabela 2. Medidas da absorbância ao longo do tempo para a nanopartícula $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO/látex}$

Tempo (min)	1º Uso	1º Reuso	2º Reuso	3º Reuso
10	0.477	0.466	0.476	0.498
20	0.439	0.425	0.457	0.450
30	0.405	0.377	0.423	0.403
60	0.308	0.255	0.353	0.346
90	0.233	0.162	0.273	0.300
120	0.105	0.116	0.216	0.281

Conclusões

Os resultados demonstraram que ambas as nanopartículas magnéticas, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO/látex}$, foram eficazes na degradação do corante azul de metileno, sob irradiação UV. No entanto, o nanocompósito contendo látex apresentou maior estabilidade da atividade fotocatalítica ao longo dos ciclos de reutilização, mantendo boa eficiência, mesmo após quatro ciclos. A reutilização das nanopartículas só foi possível devido à presença da magnetita nos dois nanocompósitos, o que proporcionou uma recuperação magnética rápida e eficiente, enquanto a presença do látex protegeu as superfícies ativas das nanopartículas, promovendo a manutenção da atividade fotocatalítica. Assim, torna-se evidente o potencial do nanocompósito $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO/látex}$ como uma alternativa promissora, reutilizável e de baixo impacto ambiental para a fotodegradação de poluentes orgânicos em efluentes aquosos.

Agradecimentos

Este estudo foi financiado em parte pelas bolsas do CNPq (174402/2023-6). A.K. agradece as bolsas do CNPq (306096/2023-4).

Referências

1. S. Muzammal, A. Ahmad, M. Sheraz, J. Kim, S. Ali, M.B. Hanif, I. Hussain, S. Pandiaraj, A. Alodhayb, M.S. Javed, H.A.Z. Al-bonsrulah, M. Motola, Energy Convers. Manag.: X. **2024**, 22, 100547.
2. A. G. Magdalena, I.M.B. Silva, R.F.C. Marques, P.N. Lisboa-Filho, M. Jafelicci Jr., J. Phys. Chem. Solids. **2018**, 113, 5-10.