



Fotodegradação do Alaranjado de Metila Conduzido por Energia Solar: Um Estudo Usando Nanohíbridos de ZnO/AgNP

William da S. Martini¹ (PG), Daniel García Lojo² (PQ), Isabel Pastoriza Santos³ (PQ), Jorge Pérez-Juste⁴ (PQ), Diogo S. Pellosi⁵ (PQ)

¹william.martini@unifesp.br*; ²danielgarcia@uvigo.gal; ³pastoriza@uvigo.es; ⁴juste@uvigo.gal; ⁵diogo.pellosi@ufpr.br
Universidade Federal de São Paulo, Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas, Diadema, SP, Brasil
Universidade de Vigo, Centro de Investigación en Nanomateriais e Biomedicina, Vigo, Pontevedra, Espanha

RESUMO

Este estudo investigou a fotodegradação do alaranjado de metila (MO) usando nanohíbridos multipod de ZnO/AgNP sob radiação solar simulada. Nanopartículas de prata (50-60 nm) foram sintetizadas em uma solução aquosa de AgNO₃ usando NaOH e cloridrato de hidroxilamina, confirmadas por análise de TEM. As imagens de TEM também mostraram AgNPs ancoradas nas pontas multipod de ZnO. A espectroscopia UV-VIS monitorou a eficiência da degradação do corante, enquanto a LC-MS confirmou as vias de reação. O tempo necessário para a degradação completa MO neste sistema utilizando o catalisador Ag/ZnO foi inferior a 75 minutos. As estruturas dos intermediários formados durante o processo fotocatalítico foram caracterizadas por espectrometria de massas e confirmou que ocorrem desmetilação e hidroxilação na molécula de MO. Essas descobertas contribuem para o desenvolvimento de tecnologias fotocatalíticas sustentáveis para remoção de poluentes.

Palavras-chave: poluentes orgânicos, nanociência, remediação ambiental, espectroscopia UV-VIS, espectroscopia Raman

Introdução

A presença significativa de moléculas de corantes orgânicos em efluentes industriais provenientes das indústrias têxtil, de vestuário e de papel gera grande impacto ambiental. Esses compostos são altamente resistentes à degradação biológica e, mesmo em concentrações muito baixas podem permanecer no meio ambiente por longos períodos, contaminando recursos hídricos, espécies de animais e seres humanos (1). Nesse contexto, a fotocatalise heterogênea emerge como uma técnica promissora para a remediação ambiental, utilizando semicondutores como catalisadores para acelerar reações de degradação na presença de luz (2). Embora a fotodegradação seja uma técnica promissora para a remoção de contaminantes, é fundamental compreender os caminhos de degradação e os subprodutos formados. Isso destaca a importância de avaliar não apenas a eficiência da degradação, mas também a natureza dos subprodutos gerados, reforçando a necessidade de uma análise detalhada dos produtos formados durante a fotodegradação pois, ao investigar os mecanismos de fotodegradação, essa abordagem assegura que o processo de degradação não resulte em compostos ainda mais prejudiciais, garantindo a eficácia e a segurança das estratégias de remediação ambiental (3).

Experimental

Síntese das nanopartículas de prata

A síntese das nanopartículas foi seguida como reportada na literatura, segundo Guo e colaboradores (2022) (4).

Síntese dos multipods de ZnO

A síntese dos multipods de ZnO foi adaptada do trabalho desenvolvido por Chen e colaboradores (2010) (5). 2,24 g de KOH e 1,48 g de Zn(NO₃)₂·6H₂O foram dissolvidos em 10 mL de água deionizada em dois béqueres, respectivamente. Em seguida, a solução aquosa de sal de zinco foi gotejada em KOH, sob agitação, e, finalmente, uma solução transparente foi obtida. O béquer contendo a solução misturada foi colocado em uma estufa com a temperatura ajustada em 70 °C. Após 8 h, os multipods de ZnO foram cuidadosamente separados da solução por centrifugação, lavados repetidamente com água deionizada, até obter uma mistura com valor de pH próximo a 5, e secos a vácuo.

Síntese do ZnO/AgNP

A solução com multipods de ZnO foi preparada dispersando 5 mg de multipods de ZnO em 1 mL de água deionizada por sonicação. 150 µL da solução dispersa de AgNP e 50 µL da solução dispersa de multipods de ZnO foram adicionadas juntas e sonicadas em temperatura ambiente por 15 min para decoração de AgNP em multipods de ZnO (6).

Síntese dos filmes finos

Lâminas de vidro com dimensões de 76×26 mm e 1,2 mm de espessura foram depositadas em solução piranha (3:1 H₂SO₄/H₂O₂), uma mistura de 75 mL de ácido sulfúrico concentrado (95%) com



25 mL de peróxido de hidrogênio (35%), durante 20 minutos. Em seguida, foram deixadas por 10 minutos em água deionizada, retiradas e armazenadas, em um recipiente com água deionizada novamente. Em seguida, com cuidado, as lâminas de vidro ativadas foram cortadas com dimensões de 10×10 mm e imersas em uma solução aquosa de cloreto de poli(dialildimetilamônio) (PDDA) (0,1 mg mL⁻¹, NaCl 0,5 M), seguido por sua imersão em uma solução aquosa de poli(acrilato de sódio) (PAA) (0,1 mg mL⁻¹, NaCl 0,5 M), e, então, em PDDA mais uma vez. Posteriormente, tais superfícies carregadas positivamente foram expostas a uma dispersão aquosa de AgNP com carga negativa, estabilizadas com cloridrato de hidroxilamina durante 3 horas. Para mais deposições, repete-se alternadamente uma camada de PDDA seguida da adição de nanopartículas (7).

Resultados e Discussão

Análise da fotodegradação do alaranjado de metila monitorado por espectroscopia UV-VIS

A análise da Figura 1 mostra que o material degrada MO efetivamente após 60 minutos de irradiação, com uma constante de taxa de pseudoprimeira ordem de $3,93 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Um processo de fotodegradação utilizando apenas ZnO puro como comparação também foi realizado para medir a eficiência de degradação do semiconductor antes e após a adsorção de nanopartículas de prata. Observa-se, por meio dos valores da constante de taxa entre a fotodegradação utilizando o nanohíbrido ZnO/AgNP e o ZnO puro, que a constante de taxa do material puro foi menor, $1,45 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Além disso, pode-se observar a partir dos espectros de UV-Vis que o ZnO sozinho não degradou completamente a molécula.

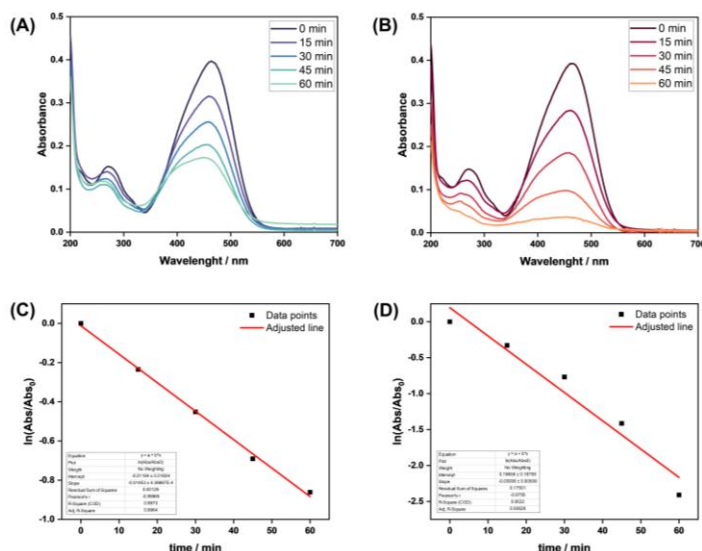


Figura 1. Espectros UV-VIS da fotodegradação do alaranjado de metila ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$) em diferentes tempos usando (A) ZnO e (B) ZnO/AgNP e estudo da cinética de degradação da molécula de MO usando (C) ZnO e (D) ZnO/AgNP.

Análise da fotodegradação do alaranjado de metila monitorado por espectroscopia Raman

O processo de fotodegradação foi acompanhado por SERS pela caracterização das alíquotas em 0, 30 e 60 min. Além da diminuição do sinal das bandas características do MO (Figura 2), o surgimento de novas bandas permite acompanhar o processo de degradação da molécula de MO.

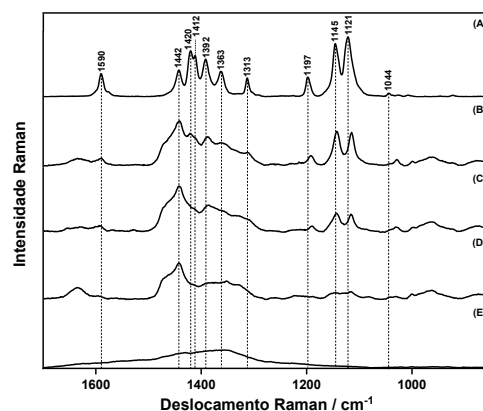


Figura 2. (A) Espectros Raman do alaranjado de metila; (B) Fotodegradação SERS da molécula em $t=0 \text{ min}$; (C) Fotodegradação SERS da molécula em $t=30 \text{ min}$; (D) Fotodegradação SERS da molécula em $t=60 \text{ min}$; (E) Espectro de fundo do substrato AgNP.

Conclusões

Estudos indicam que as concentrações de alaranjado de metila em águas residuais industriais podem variar de 50 mg L⁻¹ a 250 mg L⁻¹; portanto, a concentração de 3,27 mg L⁻¹ utilizada para detecção de moléculas no substrato SERS seria suficiente para aplicação ambiental. Assim, a espectroscopia Raman, particularmente quando aplicada em superfícies metálicas, como em SERS, oferece vantagens significativas sobre outras técnicas mais caras e pouco acessíveis, incluindo análise não destrutiva, aplicação direta em meios aquosos, alta seletividade estrutural e a capacidade de realizar monitoramento *in situ* e em tempo real.

Agradecimentos

CAPES e FAPESP (#2019/01604-3) apoiaram este trabalho.

Referências

- (1) Dutta, S.; Adhikary, S.; Bhattacharya, S.; Roy, D.; Chatterjee, S.; Chakraborty, A.; Banerjee, D.; Ganguly, A.; Nanda, S.; Rajak, P. *Journal of Environmental Management*. **2024**, 27.
- (2) Goodarzi, N.; Ashrafi-Peyman, Z.; Khani, E.; Moshfegh, A. Z. *Catalysts*. **2023**, 1.
- (3) Chiu, Y. H.; Chang, T. F. M.; Chen, C. Y.; Sone, M.; Hsu, Y. J. *Catalysts* **2019**, 9 (5).
- (4) Guo, Q.; Peng, Y.; Chao, K. *Heliyon* **2022**, 8 (6).
- (5) Chen, P.; Gu, L.; Xue, X.; Song, Y.; Zhu, L.; Cao, X. *Mater Chem Phys* **2010**, 122 (1), 41–48.
- (6) Ashok Kumar, E.; Riswana Barveen, N.; Wang, T. J.; Kokulnathan, T.; Chang, Y. H. *Microchemical Journal* **2021**, 170.
- (7) Gullace, S.; Montes-García, V.; Martín, V.; Larios, D.; Girelli Consolaro, V.; Obelleiro, F.; Calogero, G.; Casalini, S.; Samorì, P. *Small* **2021**, 17 (33).