

## Síntese de compósito de biomassa/TiO<sub>2</sub> para a degradação fotocatalítica de azul de metileno

Matheus dos Santos Rocha<sup>1\*</sup> Paulo Henrique Brito Figueiredo<sup>1</sup> Mateus Lima Coutinho<sup>1</sup> Hilma Conceição Fonseca Santos<sup>2</sup>

<sup>1</sup> IF Baiano Campus Guanambi, CEP: 46430-000, Guanambi-BA. <sup>2</sup> IF Baiano, Campus Catu, CEP: 48110-000, Catu-BA.

\*matheusrocha.cba1234@gmail.com

### Resumo/Abstract

**RESUMO** - As indústrias de tingimento descartam em seus efluentes residuais grandes quantidades de corantes orgânicos sintéticos. Um desses insumos é o azul de metileno, substância que possui uma estrutura aromática de difícil degradação por processos tradicionais de tratamento, e, quando descartada em efluentes residuais, prejudica o ecossistema aquático e o ser humano. Uma alternativa eficaz para o abatimento desses corantes é a fotocatalise heterogênea, um processo oxidativo avançado que cria radicais altamente reativos capazes de mineralizar os poluentes em espécies menos prejudiciais ao meio ambiente. Tal estratégia pode ser melhorada quando somada às propriedades adsorptivas de biomassas, formulando os denominados compósitos, materiais que combinam propriedades de substâncias variadas a fim de se obter um novo produto de maior valor agregado. Neste estudo, desenvolveu-se um compósito de TiO<sub>2</sub> e biomassa derivada da vagem de feijão guandu para o abatimento do azul de metileno por meio da fotocatalise heterogênea. Os catalisadores foram preparados pelo método sol-gel modificado. O compósito de TiO<sub>2</sub> e biomassa obteve 95,45% de degradação do corante em 180 min.

*Palavras-chave:* Azul de metileno, Compósito, Fotocatalise heterogênea.

**ABSTRACT** - The dyeing industries dispose of large amounts of synthetic organic dyes in their waste effluents. One of these inputs is methylene blue, a substance that has an aromatic structure that is difficult to degrade by traditional treatment processes, and, when discarded in waste effluents, harms the aquatic ecosystem and human beings. An effective alternative for reducing these dyes is heterogeneous photocatalysis, an advanced oxidative process that creates highly reactive radicals capable of mineralizing pollutants into species that are less harmful to the environment. This strategy can be improved when added to the adsorptive properties of biomass, formulating the so-called composites, materials that combine properties of different substances in order to obtain a new product of higher quality. In this study, a composite of TiO<sub>2</sub> and biomass derived from the pigeonpea pod was developed for the abatement of methylene blue through heterogeneous photocatalysis. The catalysts were prepared by the modified sol-gel method. The composite of TiO<sub>2</sub> and biomass obtained 95.45% of dye degradation in 180 min.

*Keywords:* Methylene Blue, Composite, Heterogeneous Photocatalysis.

### Introdução

Atualmente, há cada vez mais novos problemas relacionados à poluição ambiental. Essa situação é agravada pelo funcionamento das atividades da indústria têxtil que, por meio do uso de corantes sintéticos, poluem as águas na forma de efluentes residuais pelo descarte inadequado dos mesmos. Isso prejudica os ciclos naturais de plantas e animais, bem como a saúde humana (1). Dentre esses corantes, destaca-se o azul de metileno (AM), uma substância catiônica pertencente à classe das fenotiazinas. Este é tóxico para os ecossistemas aquáticos quando lançado em corpos d'água sem tratamento uma vez que apresenta uma estrutura heterocíclica aromática de difícil degradação (2). Diante desse problema, os processos oxidativos avançados (POAs) consistem em alternativas viáveis para

degradar compostos orgânicos em meio aquoso (3). Esses processos ocorrem pela geração de radicais livres altamente reativos, como a hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) e o superóxido ( $\bullet\text{O}_2$ ), que, devido ao seu alto potencial de oxidação, podem mineralizar substâncias tóxicas em dióxido de carbono água, substâncias menos prejudiciais ao meio ambiente (4). Entre os POAs, a Fotocatalise Heterogênea, que produz radicais hidroxila a partir da irradiação ultravioleta (UV) em um metal semiconductor, destaca-se pelas vantagens de ser um processo não seletivo e apresentar poluição secundária reduzida (5).

Neste estudo, a fotocatalise foi realizada a partir da incorporação de semicondutores de TiO<sub>2</sub> à biomassa. A partir dessa junção, obtém-se um novo material denominado compósito, agregando melhorias em suas propriedades e oferecendo maior eficiência na degradação de poluentes (6).

Assim, resíduos agroindustriais, que seriam descartados, têm o alto poder de adsorção de suas estruturas carbonáceas combinado com a eficácia fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  para o abatimento do poluente (7).

Considerando esses aspectos, este trabalho desenvolveu um compósito de  $\text{TiO}_2$  e biomassa de vagem de feijão guandu (GD) a fim de verificar a eficácia do catalisador na fotodegradação do corante sintético AM.

## Experimental

### Preparação do compósito.

O compósito  $\text{TiO}_2$ /Biomassa foi preparado pelo método sol-gel, modificado (7), e sob refluxo (80 °C). Inicialmente, a GD em forma de pó (mesh 60) foi imersa em etanol absoluto (50 mL). Posteriormente, foram adicionados isopropóxido de titânio IV (20 mL) e ácido acético (2,5 mL) à solução. Essa foi agitada (2 h) para a adição posterior de água deionizada (2,5 mL e pH=2) sob agitação (4 h). Após isso, o sol foi envelhecido (48 h) e o gel obtido foi seco em estufa (105 °C por 24 h). Em seguida, o material foi calcinado (400 °C por 2h, 2 °C.min<sup>-1</sup>). Por fim, o compósito foi rotulado como  $\text{TiO}_2$ /GD. O  $\text{TiO}_2$  produzido ( $\text{TiO}_2$ -Pr) foi sintetizado pelo mesmo método sem GD.

### Caracterização dos catalisadores

As estruturas cristalográficas dos materiais  $\text{TiO}_2$ /GD,  $\text{TiO}_2$ -Pr e GD foram analisadas por difração de raios X (DRX), equipamento SHIMADZU-XRD-7000. A fonte de radiação utilizada foi  $\text{CuK}\alpha$  de 1,54060 Å, tensão de 40 kV e corrente de 30 mA.

A fim de identificar os grupos funcionais presentes, utilizou-se espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (SHIMADZU-IRAffinity-1). A amostra foi dispersa em KBr na proporção de 1% de amostra por análise, sendo a mistura prensada resultando em pastilhas. Os espectros foram obtidos empregando uma varredura na faixa de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

### Experimentos fotocatalíticos.

Para os experimentos fotocatalíticos, método adaptado (8), preparou-se uma solução aquosa de AM (25 mg.L<sup>-1</sup>). Para cada teste, foram adicionados 100 mL dessa solução em um béquer juntamente com 0,2 g de catalisador. A mistura foi mantida sob agitação em um reator fotocatalítico submetida à luz UV (lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W). A reação foi monitorada por medidas de absorbância em diferentes tempos por um espectrofotômetro UV-Vis (UV-5100PC). Nessa etapa, coletou-se alíquotas as quais eram lidas em intervalos de 15 min para a primeira hora e a cada 30 min para a segunda e terceira hora. Os procedimentos foram replicados para os materiais  $\text{TiO}_2$ -Pr e  $\text{TiO}_2$  comercial ( $\text{TiO}_2$ -Cm), marca Dinâmica.

## Resultados e Discussão

### Análise qualitativa da DRX

A Figura 1 abaixo representa os perfis cristalográficos da biomassa pura.

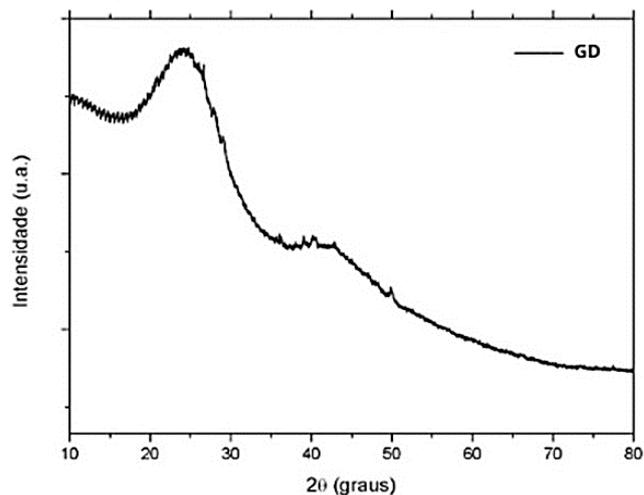


Figura 1. Difratograma de raios X da biomassa GD.

A partir do difratograma, observa-se que a biomassa apresenta dois halos amorfos indicados pelas linhas de difração nas faixas de  $2\theta = 20\text{-}30^\circ$  e em  $40\text{-}50^\circ$ , características de carvões adsorventes. A linha de difração localizada em  $2\theta = 26,6678^\circ$  é atribuída ao plano de reflexão do carbono grafítico (Ficha padrão JCPDS 75-1621).

O difratograma abaixo, Figura 2, representa os perfis cristalográficos dos catalisadores  $\text{TiO}_2$ /GD,  $\text{TiO}_2$ -Pr e  $\text{TiO}_2$ -Cm.

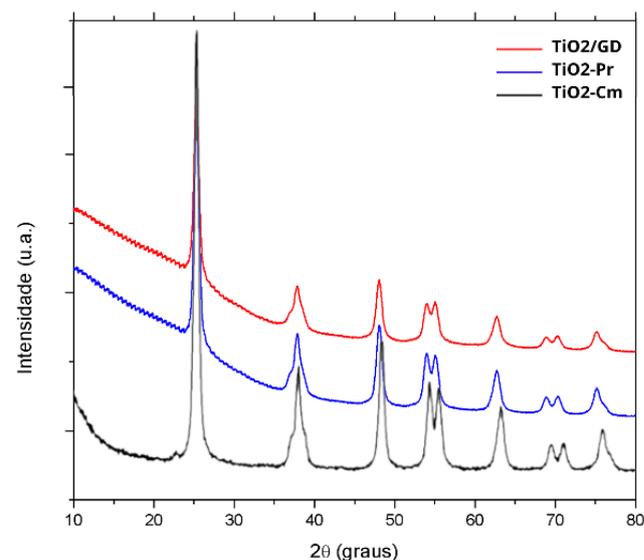


Figura 2. Difratograma de raios X das amostras  $\text{TiO}_2$ /GD,  $\text{TiO}_2$ -Pr e  $\text{TiO}_2$ -Cm.

A partir do difratograma, percebe-se que as linhas de difração mais intensas para os três materiais no gráfico são identificadas nos ângulos  $2\theta = 25,2748^\circ$ ,  $37,9564^\circ$  e

47,9801°. A fim de analisar as formas cristalinas presentes nas amostras, tomou-se como parâmetro as fichas cristalográficas para o  $\text{TiO}_2$  pertencentes ao banco de dados JCPDS: 21-1272 (anatase), 29-1360 (broquita) e 21-1276 (rutilo). Assim, a partir dos valores de reflexão observados, confirmou-se a presença das fases anatase e broquita com predominância da fase anatase. A ficha cristalográfica padrão não apresentou linhas de difração que confirmassem a presença da fase rutilo.

No que se refere a atividade fotocatalítica, a fase cristalina anatase é a mais eficiente por apresentar maior área superficial específica, maior valor de band-gap (3,2 eV) e, consequentemente, baixa taxa de recombinação elétron-buraco (9).

#### Análise de FTIR

A Figura 3 mostra os espectros de FTIR para as amostras GD e  $\text{TiO}_2/\text{GD}$  e  $\text{TiO}_2\text{-Pr}$ .

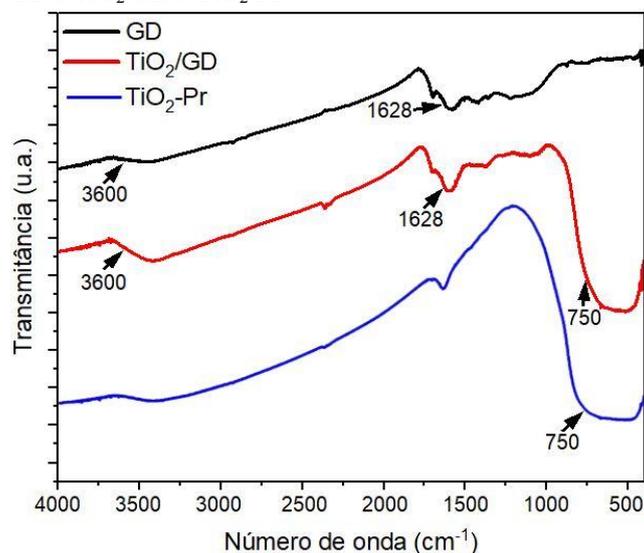


Figura 3. Espectros de FTIR para as amostras GD e  $\text{TiO}_2/\text{GD}$ .

Os espectros referentes às amostras GD e  $\text{TiO}_2/\text{GD}$  (Figura 3) apresentam bandas de absorção entre 3600 e 3000  $\text{cm}^{-1}$ , característica das vibrações de estiramento das ligações O-H, encontrados nos principais componentes da biomassa em estudo (celulose, hemicelulose e carboidratos) e água fisissorvida (10-11). Observa-se também, em ambas as amostras, uma banda em 1628  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação C=C característica de compostos aromáticos sendo esses constituintes da lignina (12). Ainda, observa-se para as amostras  $\text{TiO}_2/\text{GD}$  e  $\text{TiO}_2\text{-Pr}$  uma banda de absorção entre 460 e 750  $\text{cm}^{-1}$  que se refere a vibrações de ligações Ti-O e Ti-O-Ti (13-14). Tal propriedade, confirma a formação do  $\text{TiO}_2$  no composto.

#### Degradação do AM por fotocatalise heterogênea.

A Figura 5 sintetiza os resultados em termos de degradação do AM quando submetido à fotocatalise heterogênea com os diferentes catalisadores produzidos:

$\text{TiO}_2/\text{GD}$  e  $\text{TiO}_2\text{-Pr}$ . Também apresenta os resultados de degradação para o  $\text{TiO}_2\text{-Cm}$ , teste de Fotólise e mostra a eficiência adsorptiva da biomassa GD tratada e submetida às mesmas condições do experimento fotocatalítico.

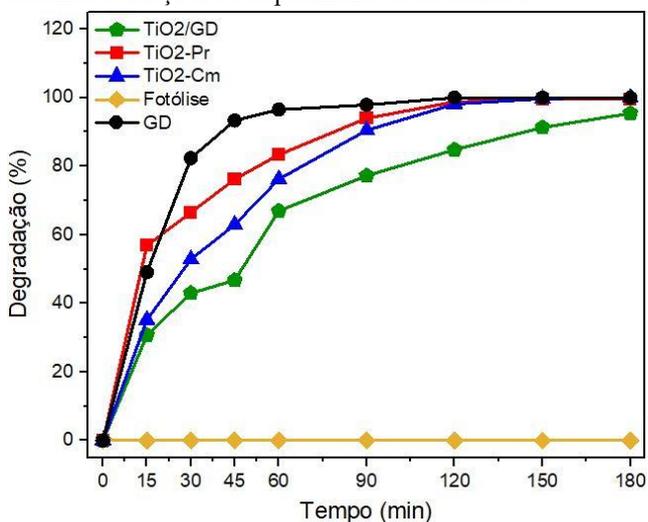


Figura 4. Percentual de degradação fotocatalítica do AM.

A partir da curva, observa-se que os catalisadores produzidos obtiveram elevados percentuais de degradação nos 180 min totais de reação, sendo de 95,45% o valor obtido para o composto  $\text{TiO}_2/\text{GD}$  e um valor ligeiramente superior obtido para o  $\text{TiO}_2\text{-Pr}$  (99,62%), material produzido sem a presença da GD. No que se refere a mineralização de corantes, os valores obtidos para esse estudo são superiores a outros encontrados na literatura. Nascimento (15), por exemplo, estudou o efeito do composto de  $\text{TiO}_2$  e semente de manga, produzidos nas proporções de 1:1 e 1:2, para a degradação do corante cristal de violeta, e obteve respectivamente os percentuais de 83% e 82% em 90 min de reação. Fazal (16), por sua vez, obteve 99,20% de abatimento do AM em 240 min valendo-se do composto de biomassa de microalgas com  $\text{TiO}_2$ . Verifica-se ainda que, nos primeiros 15 min de monitoração, o composto  $\text{TiO}_2/\text{GD}$  obteve a degradação de 30,74%, consideravelmente menor a obtida para o  $\text{TiO}_2\text{-Pr}$  (56,84%).

Ao se fazer uma análise comparativa entre o  $\text{TiO}_2\text{-Pr}$  e o  $\text{TiO}_2\text{-Cm}$ , o primeiro obteve um elevado percentual de abatimento nos 180 min totais (99,62%), valor muito próximo ao obtido para o  $\text{TiO}_2\text{-Cm}$  (100%). Entretanto, nos primeiros 15 min, o  $\text{TiO}_2\text{-Pr}$  apresentou uma mineralização de 56,84%, consideravelmente superior ao obtido para o  $\text{TiO}_2\text{-Cm}$  (35,16%). Ademais, observa-se que até atingir os 120 min, tempo em que o  $\text{TiO}_2\text{-Pr}$  e  $\text{TiO}_2\text{-Cm}$  obtiveram 98,80% e 98,17% de abatimento respectivamente, os percentuais obtidos para o  $\text{TiO}_2\text{-Pr}$  mantiveram-se superiores aos do  $\text{TiO}_2\text{-Cm}$  e após os 120 min os valores começaram a se igualar. Na literatura, nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  produzidas por Mugundan e colaboradores (17) demonstraram eficiência de mineralização do AM de ~67%

em 150 min. Já o TiO<sub>2</sub> produzido por Ahmed (18), obteve degradação de ~55% em 60 min.

Ainda, verificou-se que a biomassa GD em estudo apresentou elevada capacidade adsorptiva, sendo 93,37% de descoloração nos 45 primeiros min e 100% ao atingir os 120 min.

Porfim, o teste de fotólise, realizado apenas sob a irradiação UV sem a presença do catalisador, não apresentou efeito de degradação no intervalo de tempo estudado. Fator esse, que evidencia a necessidade dos catalisadores produzidos no meio reacional.

#### Adsorção do AM na ausência de luz UV.

A Figura 5 sintetiza os resultados em termos de adsorção do AM na ausência de luz UV.

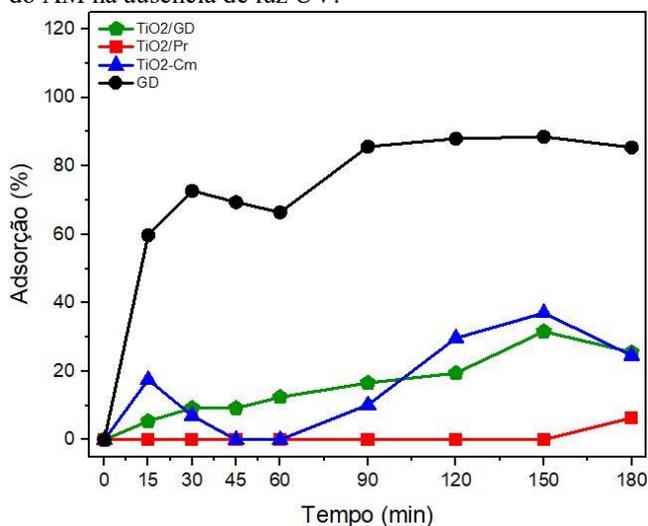


Figura 5. Percentual de adsorção do AM na ausência de luz UV.

A partir das curvas, observa-se que os fotocatalisadores produzidos obtiveram baixos percentuais de adsorção na ausência da irradiação de luz UV. Sendo os valores máximos atingidos de 6,39% para o TiO<sub>2</sub>-Pr, 37,06% para o TiO<sub>2</sub>-Cm e 31,63% para o TiO<sub>2</sub>/GD.

No que se refere ao percentual de adsorção da GD na ausência de luz, observa-se uma descoloração máxima de 88,54% do poluente, valor ligeiramente inferior ao obtido para o mesmo material na presença de luz.

Tais fatores, evidenciam a necessidade da presença de luz UV para que a degradação fotocatalítica ocorra, bem como a maior eficácia da fotocatalise no abatimento do corante quando comparada com o método de adsorção.

## Conclusões

A partir dos resultados de caracterização dos materiais, as análises de DRX comprovaram a presença de TiO<sub>2</sub> nas amostras. Esses, apresentaram cristallitos nas fases anatase e broquita. A análise de FTIR evidenciou estiramentos que

confirmam as propriedades da biomassa adsorvente e formação do TiO<sub>2</sub> no fotocatalisador produzido.

No que se refere ao teste de fotocatalise heterogênea, observou-se que os catalisadores obtiveram elevados percentuais de descoloração nos 180 min de reação. O compósito TiO<sub>2</sub>/GD apresentou poder de abatimento de 95,45% e o TiO<sub>2</sub>-Pr de 99,62%.

Nesse sentido, conclui-se que os materiais produzidos foram altamente eficientes, fator evidenciado pelas elevadas capacidades de mineralização do AM. Vale ressaltar, que o compósito TiO<sub>2</sub>/GD consistiu em uma alternativa mais economicamente viável e sustentável uma vez que sua produção se valeu da utilização de uma biomassa residual e de uma menor proporção de TiO<sub>2</sub>.

## Agradecimentos

Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia - fapesb e Pró-Reitoria de Pesquisa e Inovação - Propes/IF Baiano.

## Referências

- S. Sadaf; H. N. Bhatti; M. Arif; M. Amim; F. Nazar; M. Sultan, *Desalination and Water Treatment*, **2015**, 56, 9, 2425-2437.
- S. N. P. Lima, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Tocantins, 2017.
- S. Jimenez; M. Andreozzi; M. M. Mico; M. G. Alvarez; S. Contreras, *Sci. Total Environ.*, **2019**, 666, 12-21.
- A. Sinha; S. Chakrabarti; B. Chaudhuri; S. Bhattacharjee; P. Ray; S. B. Roy, *Ind. e Engin. Chem. Res.*, **2007**, 46, 10, 3101-3107.
- C. B. D. Marien; T. Cottineau; D. Robert; P. Drogui, *Applied Catalysis B: Environ.*, **2016**, 194, 1-6.
- A. M. F. M. Ventura, *Ciência e Tecnologia dos Materiais*, **2009**, 21, 3-4, 10-19.
- H. Zhang; Z. Wang; R. Li; J. Guo; Y. Li; J. Zhu; X. Xie, *Chemosphere*, **2017**, 185, 351-360.
- L. A. Silva, Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Bahia, 2014.
- Y. Ohama; D. V. Gemert, *New York: Springer*, **2011**, 5.
- T. Schena, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.
- C. C. Nogueira, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2017.
- M. F. Rosa; E. S. Medeiros; J. A. Malmonge; K. S. Gregorski; D. F. Woodb; L. H. C. Mattoso; G. Glenn; W. J. Orts; S. H. Imamb, *Carbohydrate Polymers*, **2010**, 81, 83-92.
- T. A. Kurniawan; L. Yanyan; Y. Ouyang; *et al.*, *Mat. Sci. in Sem. Pro.*, **2018**, 73, 42-50.
- M. B. Askari; Z. T. Banizi; S. Soltani; *et al.*, *Optik.*, **2018**, 157, 230-239.



15. S. S. Nascimento; F. S. Silva; A. V. Santos; M. O. G. Souza, *Braz. Jour. of Devel.*, **2020**, 6, 12, 99210-99222.
16. T. Fazal; A. Razzaq; F. Javed; A. Hafeez; N. Rashid; U. S. Amjad; M. S. Rehman; A. Faisal; F. Rehman, *Journ. of Haza. Mater.*, **2020**, 390, 121623.
17. S. Mugundan; P. Praveen; S. Sridhar; S. Prabu; K. L. Mary; M. Ubaidullah; S. F. Shaikh; S. Kanagesan, *Inorg. Chem. Commun.*, **2022**, 139, 109340.
18. M. A. Ahmed; E. E. El-katori; Z. H., *Jour. of Alloy. Comp.*, **2013**, 553, 19-29.