**Fotoreator à base de materiais inservíveis para degradação de corantes via fotocatálise heterogênea**

**Clarissa B. da. S. Neves1; Lívia Silva de Andrade2, Tiago Souza Brasil3, João Victor Docílio Pereira3, Sivanildo da Silva Borges3, Clarivaldo Santos de Souza3, Fábio Santos de Oliveira2, Soraia T. Brandão1, Vinicius Santos da Silva3, Denilson Santos Costa1\*.**

*1Instituto de Química – Universidade Federal da Bahia.*

*2Centro de Ciências da Saúde – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia*

*3Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia;*

**Resumo/Abstract**

Resumo - Neste trabalho foi desenvolvido um fotoreator de baixo custo, robusto e de simples manuseio, que possibilitou ter o controle de temperatura automatizado por meio de dissipadores de calor, coolers, pastilha de Peltier, sensor de temperatura e um microcontrolador (Arduíno -Uno). Além disso, foi obtido um material fotocatalítico inédito, Nb2O5@H2TPP, por meio de uma mistura física entre o pentóxido de nióbio e a porfirina base livre. O material obtido foi caracterizado por DRX e UV-DRS e empregado como fotocatalisador em reações de degradação de azul de metileno. Nestes ensaios verificou-se uma degradação do azul de metileno de 19% em 4 horas de reação, quando se utilizou como fonte luminosa a cor azul e 15% a cor branca. O resultado é promissor, pois evidencia que o fotoreator desenvolvido apresenta potencialidade para ser empregado em outros sistemas de degradação de poluentes e que o material obtido apresentou atividade fotocatalítica ao ser exposto a um estímulo luminoso.

Palavras-chave: Fotocatálise heterogênea; poluentes emergentes; porfirina; pentóxido de nióbio.

ABSTRACT - In this work, a low-cost, robust and simple-to-handle photoreactor was developed, which made it possible to have automated temperature control through heat sinks, coolers, Peltier chips, temperature sensor and a microcontroller (Arduino -Uno). Furthermore, an unprecedented photocatalytic material, Nb2O5@H2TPP, was obtained through a physical mixture of niobium pentoxide and porphyrin free base. The material obtained was characterized by XRD and UV-DRS and used as a photocatalyst in methylene blue degradation reactions. In these tests, a degradation of methylene blue of 19% was verified in 4 hours of reaction, when blue color was used as light source and 15% when white color. The result is promising, as it shows that the photoreactor developed has the potential to be used in other pollutant degradation systems and that the material obtained showed photocatalytic activity when exposed to a light stimulus.

*Keywords: Heterogeneous catalysis; emerging pollutants; porphyrin; niobium pentoxide*

## Introdução

A contaminação de corpos aquíferos com corantes, oriundos sobretudo das indústrias têxteis, é uma das principais fontes de poluição ambiental. Dentre eles, pode-se citar o azul de metileno, que é um corante, solúvel em água, pertencente à classe das fenotiazinas. O emprego deste nas indústrias têxteis é comum no processamento de poliésteres e nylons, também na medicina, em exames oncológicos. Os despejos gerados, principalmente a partir das indústrias, são tóxicos à biota aquática, pois diminuem a concentração de oxigênio dissolvido e modificam as propriedades e características dos cursos de água (1).

Os métodos convencionais usados no tratamento de resíduos em meio aquoso apenas transferem os poluentes deste meio para a fase sólida e/ou são pouco efetivos para determinados contaminantes. Neste sentido, despontam como alternativa os Processos Oxidativos Avançados (POAs), dentre os quais destaca-se a fotocatálise heterogênea. Esta consiste na utilização de radiação na região UV-Vis para geração, na presença de um fotocatalisador, de radicais livres que atuam na degradação dos poluentes (2).

O TiO2 e ZnO são os materiais mais utilizados como fotocatalisadores, entretanto tem crescido o interesse pelo pentóxido de nióbio, Nb2O5, que é um semicondutor do tipo n, com faixa de bandgap de 3,4 eV. As propriedades fotocatalíticas de materiais a base de nióbio ainda são pouco exploradas e, sendo o Brasil detentor das maiores reservas minerais de nióbio (cerca de 98%), é estratégico para o país a concepção de produtos que agreguem valor a este elemento (3).

Uma das principais dificuldades no que concerne ao emprego dos fotocatalisadores na degradação de poluentes é a baixa eficiência de absorção da radiação visível. Desenvolver catalisadores com maior eficiência de absorção da radiação visível possibilitaria um melhor aproveitamento da luz solar na excitação destes sistemas, minimizando os custos do processo. Uma alternativa à superação deste problema consiste no acoplamento dos semicondutores à corantes, que atuam como sensibilizadores. Neste sentido, é promissor o desenvolvimento de catalisadores a base de pentóxido de nióbio e porfirinas, compostos que exibem intensa absorção na região do visível, devido a um extenso sistema de conjugação dos elétrons π (4).

Na fotocatálise heterogênea é crucial a utilização de um fotoreator que apresente boas características estruturais. Aspectos como o tipo de fonte luminosa, formato e estrutura externa do fotoreator são de grande relevância e devem ser considerados em sua construção.

Na literatura são descritos diferentes tipos de fotoreatores, que empregam materiais como quartzo, material reflexivo 6063 T5 aluminum, que é uma liga de alumínio, com magnésio e silício como elementos, geralmente em formatos cilíndricos que propiciam um aumento da reflexão ao centro, onde ocorrerão as reações (5). Já como fonte luminosa são empregados LED’s, lâmpadas de mercúrio e de tungstênio com diferentes potências, há de se mencionar que a maior parte dos trabalhos desenvolvidos não apresentam um sistema eletrônico para o controle de temperatura, o que é essencial, visto que a exposição à luz por um período prolongado pode levar ao aquecimento do sistema reacional e influenciar diretamente nos resultados. Outro ponto a ser destacado é que os fotoreatores construídos são feitos com materiais de elevado valor agregado como o quartzo ou ligas metálicas, o que inviabiliza a difusão desses fotoreatores.

Diante do que foi exposto, este trabalho tem como objetivos a construção de um fotoreator simples e de baixo custo e o desenvolvimento e aplicação de um fotocatalisador a base de pentóxido de nióbio e porfirina na degradação do azul de metileno.

## Experimental

*Construção do Fotoreator*

A construção do fotoreator foi baseada em reaproveitamento de materiais inservíveis e dividida em duas partes: estrutura física e circuito elétrico. Sendo que este último contempla um circuito para o controle de temperatura e outro para a fonte luminosa.

*Estrutura Física do Fotoreator.*

A base escolhida para a construção do fotoreator foram dois nichos no formato cilíndrico, tendo a parte interna as seguintes dimensões 27 cm de diâmetro e 10 cm de altura, sendo as suas laterais ocas. Essa parte oca foi idealizada para conter os componentes elétricos, sendo possível a passagem dos fios para conectar os componentes da parte elétrica, sem que eles fiquem à vista. A parte interna foi toda revestida com alumínio, para isso utilizou-se veda calha. Ainda internamente, com cola quente fez-se um molde para inserir oito frascos de reação. Esses moldes foram revestidos com fita de alumínio, Figura 1. A parte externa que se apresentava na cor branca e estava com a pintura toda descascada, foi pintada com tinta spray na cor preto fosca.

*Circuito Elétrico – Controle de Temperatura*

Para o controle de temperatura, um circuito foi construído utilizando apenas materiais inservíveis, 3 coolers de computador, 4 dissipadores de calor, 2 pastilhas Peltier de bebedouro de água, um display LCD, um sensor de temperatura DHT11 e um microcontrolador ATMega328 – Arduíno Uno.

Os três coolers foram dispostos ao redor da parte inferior do fotoreator. Dois destes coolers foram dispostos um em frente ao outro e o terceiro entre eles (Figura 1 (A). Em dois deles, foram fixados um conjunto com 2 dissipadores de calor e uma pastilha de Peltier entre eles.

*Circuito Elétrico – Fonte Luminosa*

 Quanto à fonte de luz, foi escolhida uma lâmpada de LED RGB de 3W, que foi acoplada a um bocal, que é conectado a uma tomada. Para a determinação do espectro de emissão em cada uma das cores (azul, ciano, verde, amarelo e vermelho), utilizou-se um espectrofotômetro portátil da marca OCEAN OPTICS, modelo USB4000-XR1-ES com faixa expandida UV-NIR acoplado a uma sonda de fibra óptica.



*Ensaios Fotocatalíticos*

Fonte: Autoria Própria

**Figura 1:** Imagens fotográficas do fotoreator. (A) Vista superior; (B) Vista frontal com o fotoreator aberto e (c) Vista frontal com o fotoreator fechado.

*Obtenção do Material fotocatalítico*

*Síntese do Nb2O5*

O Nb2O5 foi obtido a partir da oxidação do oxalato amoniacal de nióbio (NH4[NbO(C2O4)2(H2O)]3(H2O)). A oxidação foi realizada aquecendo-se o oxalato à temperatura de 550 ºC durante 4 horas, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de 50 mL/min de ar sintético. O sólido calcinado foi passado em uma peneira de 80 mesh para homogeneizar a granulometria do Nb2O5 sintetizado.

*Imobilização das porfirinas no Nb2O5*

Inicialmente a 5,10,15,20-tetraquisfenilporfirina (H2TPP) foi adicionada em 15 mL de diclorometano e, em seguida, adicionou-se 100 mg de Nb2O5. Utilizou-se a proporção de 1x10-5 mol de porfirina para cada 1g de Nb2O5. O sistema foi mantido à uma temperatura de 35 ºC, sob agitação, durante 1h40min. Após este tempo adicionou-se mais 5mL de diclorometano e o sistema foi mantido sob agitação e aquecimento até total evaporação do solvente. Em seguida, o material foi mantido por 24h em um dessecador.

*Caracterização do fotocatalisador*

*Difração De Raio-X (DRX)*

A análise de Difração de Raios X (DRX) foi conduzida em temperatura ambiente (25ºC), realizada em um equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000, utilizando-se a radiação Kα do Cu (λ = 1,5418 Å). Os difratogramas foram coletados em um intervalo de 10º a 80º, com uma taxa de varredura de 2º/min.

*Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível com Reflectância Difusa (UV-DRS)*

Os fotocatalisadores foram caracterizados por Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível com Reflectância Difusa (UV-DRS), utilizando um equipamento Thermo Evolution 600 UV-Vis, com lâmpadas de deutério e tungstênio. As análises foram realizadas na faixa de comprimento de onda de 190-900 nm.

*Ensaios de adsorção*

Em um frasco de penicilina foram adicionados 10 mg de Nb2O5@H2TPP (1x10-7 mol de H2TPP) e 2,0 mL de uma solução aquosa de azul de metileno (1x10-3 M), esse sistema permaneceu sob agitação magnética sob ausência de estímulo luminoso e foi acompanhado por espectroscopia UV-Vis a cada 30 min, para se determinar o tempo que o sistema atinge o equilíbrio de adsorção/dessorção.

*Ensaios Fotocatalíticos*

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados sob agitação magnética, a (25 ± 2)ºC em um ambiente aeróbico, empregando água destilada como solvente. Ao frasco de penicilina foram adicionados 10 mg de Nb2O5@H2TPP (1x10-7 mol de H2TPP) e 2,0 mL de uma solução aquosa de azul de metileno (1x10-3 M), esse sistema permaneceu sob agitação magnética por duas horas, no escuro, para que o equilíbrio de adsorção/dessorção fosse estabelecido. Após esse tempo o sistema foi exposto a luz azul e luz branca.

O percentual de degradação dos corantes foi determinado por espectroscopia de absorção UV-Vis, por meio da equação 1.

%Deg= 100 x (Abs(0)-Abs(t))/(Abs(0)) (1)

 A absorvância no tempo zero (Abs(0)), refere-se a absorvância após o processo de adsorção e a absorvância no tempo t ((Abs(t)) refere-se a absorvância após 4 horas de reação. Todos os resultados foram realizados ao menos em duplicata e expressam a média desses valores. Foram realizadas reações controle: (a) na ausência do fotocatalisador e (b) H2TPP e o corante.

## Resultados e Discussão

## *Construção do fotoreator*

Na construção do fotoreator optamos por utilizar nichos com formatos cilíndricos, pois com essa geometria há um aumento da propagação da reflexão da radiação em direção ao centro, local onde ficaram os sistemas reacionais, como constatado por (6) e (7). Internamente, revestiu-se os cilindros com alumínio, um material de baixo custo, resiste a corrosão, flexível e extremamente reflexivo, sendo definido por (8), como adequado para emprego na construção de fotoreatores.

Em relação ao controle de temperatura, foram dispostos três coolers, sendo que dois ficaram um em frente ao outro e o terceiro entre eles. Em um dos coolers, o lado da pastilha que resfria foi colocado em direção ao interior do fotoreator, dessa maneira, o calor é dissipado pelo dissipador mais externo e pelo cooler, possibilitando que o dissipador mais interno resfrie o fotoreator (modo frio). Já o segundo cooler que recebeu o conjunto dissipador/pastilha, foi montado de forma que o calor seja dissipado para dentro da estrutura (modo quente), nesse caso, não foi necessário ligar o cooler para minimizar o frio. O conjunto responsável por aquecer foi colocado entre os outros dois coolers e o terceiro deles (que não recebeu dissipadores de calor) foi fixado individualmente (Figura 1 (A)).

Para o controle da temperatura e da radiação foi utilizado um Arduino Uno (ATMega 328) como microcontrolador. Apesar de ser uma plataforma de prototipagem eletrônica, ele foi escolhido por ser barato e de fácil manuseio.

A saída da temperatura se dá em um display LCD com módulo I2C (Figura 1 (C)), a utilização deste componente justifica-se pelo baixo custo e por conseguir apresentar as informações necessárias de maneira suficiente. Já o módulo foi utilizado para diminuir a necessidade de fios e conexões e para possibilitar o uso do Arduino Uno em contraposição do Arduino Mega. Para evitar o uso demasiado de fios e conexões, foi utilizada uma placa de PCB unindo a alimentação do Arduino e a da fonte externa.

Foram utilizados 4 relés para ativar cada componente eletrônico escolhido, porque cada um trabalha em 12V e pode ser ligado em série e controlado pelo Arduino.

O sensor de temperatura escolhido foi o DHT11 por conseguir ler temperaturas em uma faixa suficiente, isto é, entre 5°C e 50°C, além de ser compacto, barato e de fácil uso.

A fim de manter a temperatura constante em (25 ± 1)°C, o Arduino foi programado para ligar os três coolers e a pastilha montada no modo frio quando a temperatura for maior ou igual a 25° C, utilizando, para isso dois relés (Figura 2 (A) e (C)). Quando a temperatura for menor ou igual a 24,5°C, o sistema deve acionar a pastilha montada no modo quente, utilizando um relé (Figura 2 (B)) e o “cooler quente” (Figura 2 (C)) a cada dois minutos por 5 segundos.

******Figura 2:** Representação do circuito elétrico do fotoreator

Quanto à lâmpada, o acionamento se deu também por meio de um relé (Figura 2 (D)), que ficará sempre aceso, essa escolha se deve ao objetivo futuro de desligar a lâmpada em um tempo pré-determinado, encerrando as reações.

O código foi escrito em C++ com a utilização da IDE do Arduino.

A fonte luminosa selecionada foi uma lâmpada de LEDs RGB com controle de Infravermelho (IR), por ser de fácil implementação e não promover um extenso aquecimento.

Os espectros de emissão da lâmpada de LED em cada uma das cores selecionadas (azul, verde e vermelho) e na cor branca, que consiste na emissão simultânea dos LED’s azul, verde e vermelho, se encontram na Figura 3.



**Figura 3:** Espectro de emissão da radiação na cor branca e nas cores vermelho, verde e azul da lâmpada de LED RGB.

Com relação aos espectros de emissão, observa-se uma faixa de emissão relativamente larga para cada cor escolhida, além disso, nota-se uma maior intensidade para as cores verde e vermelho, quando comparadas com a cor azul.

*Caracterização do fotocatalisador*

*Difração e Raio-X*

Visando identificar a(s) fase(s) presente(s) na amostra obtida após calcinação do oxalato amoniacal de nióbio, a mesma foi caracterizada por Difração de Raios X (DRX) em temperatura ambiente (25ºC). Comparando-se o difratograma obtido (Figura 4) com padrões da base de dados ICDD PDF# Release 2003, pôde-se identificar apenas a fase Nb2O5 com estrutura cristalina hexagonal (PDF# 00-007-0061).

**Figura 4:** Difratograma do Nb2O5

*Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível com Reflectância Difusa (UV-DRS)*

A espectroscopia na região UV-Vis foi utilizada com intuito de se obter evidências da adsorção da porfirina base livre, H2TPP, no pentóxido de nióbio. A seguir são apresentados os espectros do Nb2O5 e da amostra obtida após a mistura física deste óxido e da H2TPP.

No espectro exposto na figura 5, referente ao pentóxido de nióbio, é possível observar que entre os comprimentos de onda 500 – 700 nm não há indícios da presença de bandas relacionadas as transições eletrônicas.



**Figura 5:** Espectro de UV/Vis-DRS do Nb2O5

****Com o intuito de se determinar a presença de porfirina no pentóxido de nióbio foi realizado um espectro de UV-Vis com reflectância difusa, Figura 6.

**Figura 6:** Espectro de UV-Vis do material fotocatalítico Nb2O5@H2TPP.

Ao se analisar o espectro de absorção UV-Vis com reflectância difusa do material fotocatalítico, foi possível verificar a presença de quatro bandas de menor intensidade entre 500 e 700 nm, as quais são denominadas de bandas Q e uma banda de maior intensidade em 420 nm, denominada de banda B ou de banda Soret.

Essas bandas estão associadas a presença da porfirina no material fotocatalítico. Elas são derivadas dos sistemas de elétrons π altamente conjugados e podem ser associadas as transições eletrônicas entre os dois orbitais π ocupados de mais alta energia e dois orbitais π\* desocupados de menor energia, de acordo com o Modelos dos Quatro Orbitais de Gouterman (4, 8). Dessa forma, tem-se evidências de que houve a adsorção da H2TPP no Nb2O5.

*Ensaios Fotocatalíticos*

Após a caracterização do catalisador, foram realizados os ensaios catalíticos a fim de avaliar o seu desempenho em reações de fotodegradação do azul de metileno (Tabela 1).

## **Tabela 1:** Degradação do azul de metileno catalisada por materiais à base de H2TPP e Nb2O5, sob ausência e presença de estímulo luminoso.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Entrada | Material | Luz | %Degradação |
| 1 | ̶ | Azul | ≤ 1 |
| 2 | ̶ | Branco | ≤ 1 |
| 3 | H2TPP | Azul | ≤ 1 |
| 4 | H2TPP | Branco | ≤ 1 |
| 5 | Nb2O5@H2TPP | Azul | 19 |
| 6 | Nb2O5@H2TPP | Branco | 15 |

 O material fotocatalítico apresentou um percentual de adsorção de aproximadamente 6% em 90 minutos. Esse percentual se manteve constante por até 24h (última análise realizada), indicando que a concentração de azul de metileno se mantém constante na solução após 90 minutos.

 Foram realizadas reações controle apenas com o corante (entradas 1 e 2) sob estímulo luminoso nas cores azul e branco, respectivamente. Para esses sistemas se observou um percentual de degradação menor ou igual a 1%, o que denota a alta estabilidade do corante frente ao estímulo luminoso. As reações controle apenas com o corante na presença da porfirina (H2TPP) (entradas 3 e 4), ambos os sistemas sob estímulo luminoso, também não apresentaram percentuais de degradação pouco significativos, o que evidencia que somente a porfirina na presença de radiação na região do visível não apresenta atividade fotocatalítica.

 Na reação em que se empregou o material obtido como fotocatalisador sob estímulo luminoso azul, se observou um percentual de degradação de 19% após 4 horas de reação. Quando se utilizou a luz branca (entrada 6), verificou-se um percentual de degradação levemente menor (15%), do que com a luz azul. Esse resultado pode ser justificado pela banda de maior absortividade molar da porfirina (banda Soret) ser próxima a região do azul, o que pode tornar a transferência de energia para o pentóxido de nióbio mais eficiente e, por consequência, promover um aumento na geração de espécies radicalares como o oxigênio singleto, ânion superóxido e o radical hidroxil, levando a maior degradação do azul de metileno.

## Conclusões

O fotoreator desenvolvido apresentou um baixo custo e estabilidade durante as 4 horas de reação, exibindo um bom controle da temperatura e funcionamento da fonte luminosa. Dessa maneira, conclui-se que o fotoreator construído tem grande potencial de aplicação em reações de degradação de poluentes emergentes. Com base nos dados de DRX e UV-DRS pode-se propor que o método de síntese empregado foi efetivo na obtenção do fotocatalisador desejado (Nb2O5@H2TPP). É possível propor ainda, com base nos resultados dos ensaios fotocatalíticos, que o Nb2O5@H2TPP mostrou-se ativo na fotodegradação do azul de metileno nas condições investigadas, evidenciando o caráter promissor desse fotocatalisador quando aplicado na degradação de poluentes emergentes sob estímulo de radiação visível.

## Agradecimentos

À FAPESB, CNPQ, UFRB e UFBA pelas bolsas de iniciação científica concedidas.

## Referências

1. M. TESSARO. Estudo da Remoção do Azul de Metileno Utilizando Bagaço de Malte Como Biossorvente. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Toledo, **2015**.
2. ZHU, D.; ZHOU, Q. Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, v 12, p. 1-11, **2019.**
3. PRADO, A.G.S.; BOLZON, L.B.; PEDROSO, P.C.; MOURA, A.O.; COSTA, L.L. Nb2O5 as efficient and recyclable photocatalyst for indigocarmine degradation. Applied Catalysis B: Environmental, v. 82, p. 219–224, **2008**.
4. MACHADO, G. S. et al*. Immobilization of anionic metalloporphyrins on zinc hydroxide nitrate and study of an unusual catalytic activity*. Journal of Catalysis, v. 274, n. 2, p. 130-141, **2010**.
5. BISSONNETTE , Noah B., et al.. Design of a Multiuse Photoreactor To Enable Visible-Light Photocatalytic Chemical Transformations and Labeling in Live Cells. **2020**.
6. SACCO, Olga; SANNINO, Diana; VAIANO, Vincenzo. Packed Bed Photoreactor for the Removal of Water Pollutants Using Visible Light Emitting Diodes. **2019**.
7. CASTRO, L. A. S., MARCELINO, R. B. P., STARLING, M. C., AMORIM, C. C., LEÃO M. M. D.. Fotoreator solar para remoção de poluentes e desinfecção de água: critérios de projeto e montagem. XX Congresso brasileiro de engenharia química. **2014**.
8. R. GIOVANNETTI. The Use of Spectrophotometry UV-Vis for the Study of Porphyrins. University of Camerino, Chemistry Section of School of Environmental Sciences, Camerino – Italy. **2002**.