Nanopartícula de titânio a partir do extrato de *Aloe vera*: Biossíntese, caracterização e atividade fotocatalítica da remoção do corante Rodamina B

Pâmela Cristine Ladwig Muraro1\*, Robson Dias Wouters1, Virginia Cielo Rech1, William Leonardo da Silva1

1 UniversidadeFranciscana, Programa de Pós-Graduação em Nanociências, Rua Silva Jardim, 1323, CEP: 97010-491, Santa Maria-RS, Brasil

\* Autor correspondente: pemuraro@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO - A poluição de águas residuais por corantes sintéticos tem se destacado como um grave problema ambiental, exigindo tecnologias de tratamento, como os Processos Oxidativos Avançados (POAs), com destaque para fotocatálise heterogênea. Neste contexto, o presente estudo tem como objetivo sintetizar e caracterizar uma nanopartícula de dióxido de titânio (TiO2NPs) a partir do extrato de *Aloe vera*, para avaliação da sua atividade fotocatalítica frene à degradação do corante Rodamina B (RhB). Potencial zeta (PZ), difração de raios X (DRX), Porosimetria de N2 e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram as técnicas de caracterização utilizadas. A atividade fotocatalítica foi realizada nas condições de [RhB]=15 mg mL-1, [TiO2NPs] = 2 g L-1 e pH=10. TiO2NP apresentaram uma carga superficial negativa (-4,9 mV), SBET = 118 m2 g-1, Vp = 0,2 cm3 g-1 e Dp = 9,2 nm e uma morfologia heterogênea. TiO2NPs apresentaram 68,3% de degradação da RhB, após 180 min sob radiação visível, com uma cinética de pseudo primeira-ordem (*k* = 0,006 min-1). Por conseguinte, TiO2NPs mostraram características promissoras para aplicação como um nanocatalisador no tratamento de águas residuárias om corantes.

*Palavras-chave: Fotocatálise heterogênea, Nanotecnologia, Síntese verde, Rodamina B.*

ABSTRACT - Pollution of wastewater by synthetic dyes has emerged as a serious environmental problem, requiring treatment technologies such as Advanced Oxidative Processes (AOPs), with an emphasis on heterogeneous photocatalysis. In this context, the present study aims to synthesize and characterize a nanoparticle of titanium dioxide (TiO2NPs) from Aloe vera extract, to evaluate its photocatalytic activity against the degradation of the dye Rhodamine B (RhB). Zeta potential (ZP), X-ray diffraction (XRD), N2 porosimetry and Scanning Electron Microscopy (SEM) were the characterization techniques used. The photocatalytic activity was carried out under the conditions of [RhB]=15 mg mL-1, [TiO2NPs] = 2 g L-1 and pH=10. TiO2NP showed a negative surface charge (-4.9 mV), SBET = 118 m2 g-1, Vp = 0.2 cm3 g-1 and Dp = 9.2 nm and a heterogeneous morphology. TiO2NPs showed 68.3% degradation of RhB after 180 min under visible radiation, with pseudo first-order kinetics (*k* = 0.006 min-1). Therefore, TiO2NPs showed promising characteristics for application as a nanocatalyst in the treatment of wastewater with dyes.

*Keywords: Heterogeneous photocatalysis, Nanotechnology, Green synthesis, Rhodamine B.*

## Introdução

O consumo de corantes sintéticos nas indústrias têxtil e alimentícia, nos últimos anos, tem aumentado gradualmente, principalmente em virtude da significativa participação desses setores na economia de países desenvolvidos e subdesenvolvidos (1). Além disso, estas indústrias são responsáveis pela geração de um volume expressivo de águas residuárias (2). Dentre esses corantes, destaca-se a Rodamina B (RhB), por apresentar elevada solubilidade em água e baixo custo, sendo utilizados em indústrias de tingimento de ágatas e indústria têxteis (3). Entretanto, devido à elevada estabilidade biológica e a estrutura química complexa, procedimentos convencionais de tratamento, como métodos físico-químicos e biológicos, apresentam uma baixa remoção ou inadequada desses poluentes orgânicos (4,5), necessitando de tratamento avançados ou terciários, como os Processos Oxidativos Avançados (POAs) (6).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são processos que se baseiam na geração de radicais livres, principalmente o radical hidroxil (●OH), com um alto potencial redutor (2,73 V), capaz de oxidar uma série de moléculas orgânicas eficientemente (7). Dentre os POAs, destaca-se a fotocatálise heterogênea que é um processo em que são utilizados materiais fotoativos (catalisadores), que apresentam na sua estrutura uma banda de menor energia, denominada de valência (BV), e uma banda de condução (BC), com maior energia, sendo a diferença dentre ambas a banda proibida ou *band gap* (Eg) (8). Assim, quando fotativado (sob radiação UV ou visível (com energia igual ou superior à Eg), elétrons são promovidos da BV para BC (e-BC), e para cada elétron promovido, produz-se uma lacuna na banda de valência (h+BV), formando sítios oxidantes e redutores que serão os responsáveis pela geração do radical hidroxila e, consequentemente pela degradação dos poluentes orgânicos (9,10).

Paralelamente, devido às propriedades específicas de materiais em escala nano, como a alta área superficial e porosidade, nanopartículas metálicas (MNPs) vêm sendo aplicados no tratamento de águas residuárias com corantes, por meio da fotocatálise heterogênea, em virtude de uma menor *band gap* e maior seletividade (11,12). Entretanto, os métodos tradicionais de síntese das MNPs envolvem uma série de produtos químicos tóxicos e de alto custo, causam danos ambientais e aos sistemas biológicos como passivos ambientais (13).

Assim, métodos mais eco sustentáveis, denominados de síntese verde ou biossíntese, vêm sendo estudados a partir de biomoléculas e extratos vegetais, como agente redutor de precursores metálicos, para síntese de diversas MNPs, indicando sua versatilidade, simplicidade de operação e baixo custo (14,15). Além disso, MNPs verdes apresentam propriedades específicas e relevantes para aplicações no tratamento de águas residuais, como considerável área de superfície específica e volume de poros, bem como carga superficial compatível (16,17). Dentre os extratos vegetais, a *Aloe vera* (ou comumente conhecido como babosa) é um composto formado por uma série de biomoléculas (como antraquinonas, carboidratos, cromonas, enzimas) que reduzem ativamente os íons metálicos, atuando como agentes protetores e estabilizadores das nanopartículas (18).

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo biosintetizar, caracterizar e avaliar a atividade fotocatalítica de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO2NPs) a partir do extrato de *Aloe vera* para fotodegradação do corante Rodamina B (RhB).

## Experimental

*Biossíntese das TiO2NPs*

## TiO2NPs foram sintetizadas pelo método de biossíntese a partir do extrato de *Aloe vera*, conforme adaptação da literatura (19). Assim, 130 mL de isopropóxido de titânio 0,25 mol L-1 (C12H28O4Ti, Sigma-Aldrich, 97%) e 150 mL de extrato de *Aloe vera* foram colocados sob agitação magnética (240 min/250 rpm) à temperatura ambiente (25 ± 2ºC), seguida de secagem (De Leo, modelo universal) à 80°C por 720 minutos.

*Técnicas de caracterização*

Para avaliar informações estruturais, como cristalinidade e tamanho médio de cristalito, a difração de raios X foi utilizada em um difratômetro da marca Bruker, modelo D2 Advance, com tubo de cobre (λ = 1,5418 Ǻ), na faixa angular de 10º - 70º, com tensão de aceleração e corrente aplicada de 30 kV e 30 mA, respectivamente. A equação de Debye-Scherrer foi usada para determinar o tamanho médio de cristalito, conforme a Eq. (1) (20):

|  |  |
| --- | --- |
| $$d=\frac{0.9λ}{βcos⁡(Ѳ)}$$ | (1) |

Onde: β é o FWHM (largura total na metade do máximo) e θ (º) é o ângulo de difração de Bragg.

Para a análise morfológica foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um Phenom Prox Scanning Electron Microscope (Thermo Fisher Scientific), com uma tensão de aceleração de de 15 kV e magnificação de 520x. O modelo nanoZS Malvern-Zetasizer® (ZEN3600) foi usado para medir o valor da carga de superfície pela técnica de potencial zeta (PZ) em células capilares fechadas (DTS 1060). As propriedades texturais de área superficial específica (SBET) e porosidade (volume e diâmetro de poros) foram determinadas no equipamento ASAP 2020 Plus Micromeritics, usando o método BET/BJH (21), por meio da porosimetria de N2.

*Ensaios fotocatalíticos*

Os ensaios de fotodegradação foram realizados utilizando uma solução sintética do corante RhB, como molécula alvo, e as TiO2NPs em suspensão (*slurry*) na condição de [RhB] = 15 mg L-1, [TiO2NPs] = 2 g L-1 e pH = 10, em duas etapas: (a) etapa escura (sem radiação), onde ocorreu o equilíbrio de adsorção/dessorção da RhB sob a superfície das TiO2NPs, com duração de 60 minutos, e (b) etapa fotocatalítica sob radiação visível, com duração de 180 minutos, onde alíquotas foram coletadas em tempos pré-determinados ( 0, 5, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150 e 180 minutos), filtradas (0,45 µm - Sorbline, FM2545) e diluídas (1:10 v/v). Todos os ensaios foram realizados em triplicadas e a avaliação da atividade fotocatalítica por meio da espectroscopia UV-Vis (UVmini-1240, Shimadizu) no λ = 553 nm (22).

*Cinética de fotodegradação*

O modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (Eq. 2) foi utilizado para determinar a velocidade específica de reação (*k*), considerando as etapas de adsorção e dessorção das moléculas de RhB com as TiO2NPs, utilizando múltiplos sítios e efeitos de competição/inibição entre as moléculas (23).

|  |  |
| --- | --- |
| $$C\_{i}=C\_{io}.e^{-k.t}$$ | (2) |

Onde: Ci é a concentração do reagente (t = t) e Ci0 é a concentração inicial do reagente (t = 0).

## Resultados e Discussão

*Caracterização das TiO2NPs*

A Figura 1 apresenta o difratograma de DRX das TiO2NPs, onde foi possível identificar picos cristalinos da fase fotoativa de anatase em 25,20º (1 0 1), 37,71◦ (0 0 4), 47,89◦ (2 0 0), 53,71◦ (1 0 5), 54,98◦ (2 1 1) e 62,58◦ (2 0 4) acordo com o arquivo JCPDS 21-1272 31 (23). Além disso, o tamanho médio de cristalino foi em torno de 32 nm, indo ao encontro do reportado na literatura (24-26).



**Figura 1.** Difratograma de raio X das TiO2NPs.

A Tabela 1 apresenta as propriedades texturais obtida pela porosimetria N2, bem como a carga superficial pelo potencial zeta (PZ). Assim, as TiO2NPs apresentaram SBET = 118 m² g–1, sendo que para fotocatálise heterogênea, o nanocatalisador deve ter uma grande área de superfície específica para promover uma maior adsorção do poluente antes de sua decomposição e uma porosidade significativa, a fim de facilitar a difusão intrapartícula e aumentar a geração de ●OH no sítio ativo (27). Sobre a porosidade, Vp = 0,2 cm³ g–1 e Dp = 9,2 nm, apresentando características de materiais mesoporosos (2 < Dp < 50 nm). (28). Além disso, de acordo com o potencial zeta, TiO2NPs apresentaram uma carga superficial negativa, indicando compatibilidade de carga com poluentes orgânicos catiônicos, com a RhB (29).

**Tabela 1.** Área superficial (SBET), volume de poro (Vp), diâmetro de poro (Dp) e potencial zeta (PZ) das TiO2NPs.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **SBET (m2 g-1)** | **Vp (cm3 g-1)** | **Dp (nm)** | **PZ (mV)** |
| 118 ± 0,05 | 0,2 ± 0,03 | 9,2 ± 0,04 | -4,9 ± 0,30 |

A Figura 2 apresente a micrografia eletrônica de varredura das TiO2NPs, onde foi possível identificar uma superfície heterogênea com pequenos aglomerados de nanopartículas e morfologia definida com tamanhos de partículas irregulares, onde houve redução do precursor metálico, uma vez que biomoléculas presente no extrato atuam como um biocatalisador, promovendo estabilização para a nanopartícula, favorece intrapartícula a difusão interna das moléculas do corante RhB, aumentando a capacidade de adsorção no sítio ativo (30).



**Figura 2.** Micrografia eletrônica de varredura das TiO2NPs com uma magnificação de 520x

*Atividade fotocatalítica*

A Figura 3 apresenta a atividade fotocatalíticas das TiO2NPs frente à fotodegradação do corante RhB sob radiação visível. A atividade fotocatalítica foi realizada na condição de pH= 10,0, [RhB] = 15 mg L-1 e [TiO2NPs] = 2,0 g L-1 após 180 minutos, onde obteve 68,6% de degradação. Além disso, foi possível verificar o modelo cinético de pseudo primeira-ordem com *k* = 0,9748 min-1, indo ao encontro da literatura (31,32).



**Figura 3.** Atividade fotocatalítica das TiO2NPs frente à fotodegradação da RhB sob radiação visível (Condição reacional: pH= 10,0, [RhB] = 15 mg L-1 e [TiO2NPs] = 2,0 g L-1)

Diferentes nanopartículas metálicas têm sido relatadas na literatura para remover o corante RhB usando fotocatalisadores heterogêneos como AgTiNPs, ZnO-NPs, CeO2-NPs, indicando uma versatilidade para o uso de semicondutores biossíntetizados. Assim, a Tabela 2 apresenta alguns estudos sobre a degradação de corantes usando diferentes nanocatalisadores verdes.

**Tabela 2.** Estudos comparativos para remoção de corantes usando nanopartículas metálicas.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Nanocatalisador | [Corante] | R (%) | Referência  |
| 3,5 g L-1 de Ag/TiNPs a partir do extrato de *Aloe vera* | RhB (10 mg L-1) sob radiação visível | 100 | (33) |
| 0,6 g L-1 de ZnO-NPs a partir do extrato de eucalipto (*E. grandis*) | Tartazina (20 mg L-1) sob radiação visível  | 76,1 | (34) |
| 1 g L-1 de CeO2-NPs a partir do extrato da camomila (*M. recutita*)  | Azul de metileno e alaranjado de metila (60 mg L-1) sob radiação visível | 93 | (35) |
| 2 g L-1 de TiO2NPs a partir do extrato de *Aloe vera* | RhB (15 mg L-1) sob radiação visível | 68,3 | Neste estudo |

Conforme a Tabela 3, nanopartículas metálicas verdes vêm sendo explorados como catalisadores para degradação de poluentes orgânicos, devido as suas vantagens de síntese e propriedades estruturais e texturais, beneficiando a fotocatálise heterogênea. Assim diversos extratos e precursores metálicos vêm sendo estudados para aumentar a eficiência da degradação dos poluentes orgânicos.

## Conclusões

A partir desse estudo, foi realizado a biossíntese de TiO2NPs a partir do extrato de *Aloe vera* para aplicação na degradação do corante Rodamina B por meio fotocatálise heterogênea, sob radiação visível. A porosimetria de de N2 confirmou uma estrutura mesoporosa com área superficial de 118 m2 g-1, volume de poro de 0,2 cm3 g-1 e diâmetro de poro de 9,2 nm. O potencial zera demonstrou uma carga superficial negativa, favorecendo interações eletrostáticas da superfície catalítica com a molécula alvo (RhB). Além disso, o difratograma apresentou picos característicos da fase fotoativa anatase com tamanho médio de cristalito de 32 nm. A micrografia eletrônica de varredura apresentou pequenos aglomerados de TiO2NPs mas com superfície heterogênea. O processo fotocatalítico heterogêneo atinge 68,6% de degradação de RhB na condição de [RhB]=15 mg L-1, [TiO2NPs] = 2 g L-1 e pH=10, sob radiação visível e *k* = 0,006 min-1. Por conseguinte, as TiO2NPs são uma alternativa excelente e ambientalmente amigável para aplicação no tratamento de águas residuárias com corante por meio da fotocatálise heterogênea.

## Agradecimentos

Ao Grupo de Pesquisa em Nanomateriais aplicados (GPNAp) da Universidade Franciscana (UFN) e o Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Extração (LAREX) da Universidade de São Paulo (USP) pela estrutura e apoio para realização do trabalho. Além disso, o presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## Referências

1. C. F. Marques; V. M. da Conceição, RIC,**2022**, 12, 194-212.
2. M. M. M. Cirino; L. M. Rocha; M. R. A. Da Silva, Revista Augustus. **2019**, 24-37.
3. M. Rani; U. Shanker, Int J Environ Sci Technol. **2017**, 15, 1-34.
4. M. T. Yagub; T. K. Sen; S. Afroze; H. M. Ang, Adv. Colloid Interface Sci. **2014**, 209, 172-184.
5. GUPTA, V. K.; SUHAS, S. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. Journal of Environmental Management, v. 90, p. 2313–2342, 2009..
6. M. Jovic; M. D. Stankovic; D. Manojlovic; I. Andelkovic; A. Milic; B. Dojcinovic; G. Roglic, J. Electrochem. Sci. **2013**, 8, 168 – 183.
7. K. S. Araújo; R. Antonelli; B. Gaydeczka; A. C. Granato; G. R. P. Malpass, Rev. Ambient. Água. **2016**, 11, 387-401.
8. M. Pera-Titus; V. García-Molina; M. A. Baños; J. Giménez; S. Esplugas, Appl. Catal. B. **2004**, 47, 219-256.
9. L. C. A. Oliveira; J. D. Fabris; M. C. Pereira, Quím. Nova, **2013**, 36, 123-130.
10. M. Catanho; G. R. P. Malpass; A. J. Motheo, Appl. Catal. B, **2006**, 62, 193-200.
11. M. P. Paschoalino; G. P. S. Marcone; W. F. Jardim, Quím. Nova, **2010**, 33, 421-430.
12. S. S. Nascimento; F. S. Silva; A. V. Dos Santos; M. O. Souza, Braz. J. Dev., **2020**, 6, 99210-99222.
13. R. A. Damodar; S. J. You; G. W. Chiou, JHM Letters, **2012**, 203, 348-356.
14. M. S. Akhtar; J. Panwar; Y. S. Yun. ACS Sustain. Chem. Eng., **2013**, 1, 591-602.
15. A. K. Mittal; Y. Chisti; U. C. Banerjee, Biotechnol. Adv., **2013**, 31, 346-356.
16. M. A. Faramarzi; A. Sadighi, Adv. Colloid Interface Sci., **2013**, 189, 1-20.
17. V. K. Sharma; R. A. Yngard; Y. Lin, Adv. Colloid Interface Sci., **2009**, 145, 83-96.
18. K. S. Kavitha; S. Baker; D. Rakshith; H. U. Kavitha; H. C. Rao; B. P. Harini; S. Satish, Int. J. Biol. Sci., **2013**, 2, 66-76.
19. K. S. Rao; G. S. Choudary; K. H. Rao; C. Sujatha, Procedia Mater. Sci., **2015**, 10, 19-27.
20. Cullity B.D., Elements of X-ray Diffraction. Addison-Wesley Publishing Inc, United States, 1956.
21. M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, A.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Pure Appl. Chem., **2015**, 87 1051-1069.
22. P. R. Gogate; A. B. Pandit, Adv Environ Res., **2004**, 8, 501–551.
23. U. I. Gaya; A. H. Abdullah; A. H., J. Photochem. Photobiol. C., **2008**, 9, 1–12.
24. A. M. Rheima; A .A. Khadom; M. M. Kadhim, J. Mol. Liq., **2022**, 357, 119102-119112.
25. P. Reeves; R. Ohlhausen; D. Sloan; K. Pamplin; T. Scoggins; C. Clark; B. Hutchinson, D. Sol Energy, **1999**, 48, 413-420.
26. A.V. Vorontsov; S. V. Tsybulya, Ind. Eng. Chem. Res., **2018**, 57, 2526-2536.
27. Z. R. Chong; S. H. B. Yang; P. Babu; P. Linga; X.S. Li, Appl. Energy, **2016**, 162, 1633-1652.
28. IUPAC. Manual of symbols and Terminology. Pure Applied Chemical, 1972, 31, 578.
29. L. B. McCusker; F. Liebau; G. Engelhardt, Pure Appl. Chem., **2001**, 73, 381-394.
30. H. C. Nguyen; H. N. Tran; C. C. Fu; Y. T. Lu; R. S. Juang, J Taiwan Inst Chem E., **2020**, 109, 51–61.
31. M. H. Rodrigues; L. M. dos Santos; R. de Fátima Gonçalves; M. R. de Cássia Santos; M. F. do Carmo Gurgel; M. J. Godinho, JCEC., **2018**, 4, 0028-0034.
32. C. S. Inagaki; A. E. D. S. Reis; N. M. Oliveira; V. H. Paschoal; I. O. Mazali; A.A. Alfaya, Quím. Nova, **2015**, 38, 1037-1043.
33. P. C. L. Muraro; R. D. Wouters; G. Pavoski; D. C. R. Espinosa; Y. P. M. Ruiz; A. Galembeck; V. C. Rech; W. L. Da Silva, JPPA, **2023**, 439, 114598-114604.
34. R. D. Wouters; P. C. L. Muraro; D. M. Druzian; A. R. Viana; E. P. de Oliveira; J. da Silva; B. S. Vizzotto; Y. P. M. Ruiz; A. Galembeck; G. Padoski; D. C. R. Espinosa; W. L. da Silva, J. Mol. Liq., **2023**, 371, 121090-121101.
35. D. M. Druzian; L. R. Oviedo; S. N. Loureiro; R. D. Wouters; B. S. Vizzotto; E. P. de Oliveira; N. J. S. Vasconcellos; Y. P. M. Ruiz; A. Gamlembeck; G. Padoski; D. C. R. Espinosa; C. Santos; W. L. da Silva, JPPA, **2023**, 442, 114773-114785.