

BIOSSÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE NANOPARTÍCULAS DE TITÂNIO A PARTIR DA *Aloe vera*

Pâmela Muraro¹; Virginia Rech²; William Leonardo da Silva³

RESUMO

A nanotecnologia verde baseia-se na aplicação de sistemas nanoestruturados, principalmente nanopartículas metálicas, relacionando com o desenvolvimento sustentável. O presente trabalho tem como objetivo sintetizar, caracterizar e avaliar a atividade fotocatalítica de nanopartículas de titânio (TiNPs), a partir do extrato de *Aloe vera*, para a remoção do corante RhB. Para a síntese das TiNPs, foi utilizado o método de biorredução, sendo caracterizadas por porosimetria de nitrogênio e potencial zeta. Assim, as TiNPs apresentaram área superficial de $118,38 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, diâmetro de poros de $9,2 \text{ nm}$ e volume de poros de $0,2 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, e uma carga superficial de $-4,90 \text{ mV}$. Os ensaios de fotocatalise, TiNPs apresentaram uma remoção de $33,66\%$ do corante RhB, com uma velocidade cinética de $0,0039 \text{ min}^{-1}$, sob radiação visível após 90 minutos ($\text{pH}=4,03$, $[\text{TiNPs}]=0,7 \text{ gL}^{-1}$ e $[\text{RhB}]=20 \text{ mgL}^{-1}$). Por conseguinte, as TiNPs apresentaram propriedades promissoras como materiais alternativos para aplicação no tratamento de águas residuárias com corantes.

Palavras-chave: Nanobiotecnologia; Rodamina B; Síntese verde; Tratamento de Águas Residuárias.

Eixo Temático: Tecnologia, inovação e desenvolvimento sustentável - TIDS

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o desenvolvimento populacional trouxe consigo a crescente demanda de bens de consumo, fato este que causou a explosão industrial de diversos segmentos comerciais, principalmente o setor têxtil responsável pela geração considerável de grandes volumes de efluentes com corantes (ALMEIDA; DILARRI; CORSO, 2019). Estas águas residuárias coloridas, quando incorretamente dispostas podem causar sérios problemas ambientais (GARCIA, 2006), provocando alterações como a poluição visual e a modificação dos ciclos biológicos, afetando os

¹Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Nanociências, Universidade Franciscana, pemuraro@gmail.com;

² Coorientadora – Professora do Programa de Pós-Graduação em Nanociências, Universidade Franciscana, vga.cielo@gmail.com;

³ Orientador – Professor do Programa de Pós-Graduação em Nanociências, Universidade Franciscana, w.silva@ufn.edu.br.

seres aquáticos e prejudicando os processos de fotossíntese (ZANONI; CARNEIRO, 2001).

Assim, cerca de 10.000 (dez mil) corantes e pigmentos estão disponíveis para a indústria têxtil, estimando que a produção mundial esteja em torno de 8.10^5 ton./ano, e cerca de 10 - 15% dos corantes se tornam biodisponíveis por meio das águas residuárias (NIEBISCH *et al.*, 2014). Por isso, encontra-se uma intensa dificuldade no tratamento final de efluentes que contém estes corantes de natureza sintética e a presença de muitos anéis aromáticos na estrutura molecular fazem dos corantes compostos com uma elevada estabilidade química e de difícil biodegradação (NGUYEN; JUANG, 2013).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são tecnologias eficientes, que envolvem a geração de radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), altamente oxidante e seletivo, sendo capaz de degradar uma série de moléculas recalcitrantes em compostos biodegradáveis ou promover a mineralização completa em CO_2 , H_2O , por meio de uma série de reações de oxirredução (MIKLOS *et al.*, 2018).

Dentro dos POAs, a fotocatalise heterogênea destaca-se pois se baseia na separação de cargas elétricas em sólidos específicos (semicondutores), por meio da excitação luminosa, possibilitando reações de oxidação-redução na superfície deste semicondutor (COMPARELLI *et al.*, 2005). Estes semicondutores caracterizam-se por apresentar duas regiões de energia, sendo: uma de mais baixa energia, denominada a banda de valência (BV) e outra de maior energia, chamada banda de condução (BC). Além disso, a região entre estas bandas é denominada banda proibida ou *band gap* (GOGATE; PANDIT, 2004), que forma uma vacância positiva na banda de valência (h^+_{BV}), que serão responsáveis pela formação de radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$) (CHATTERJEE; DASGUPTA, 2005). Desse modo, a eficiência do processo fotocatalítico depende diretamente da competição entre o elétron que foi retirado da superfície do semicondutor e as possíveis recombinações do par elétron/vacância.

Com o advento da nanotecnologia verde, que é uma abordagem entre sistemas nanoestruturados e o desenvolvimento sustentável, vem sendo estudado métodos alternativos ambientalmente corretos e com baixo custo, como os processos de biossíntese a partir de biomoléculas e microrganismos (NARAYANAN; SAKTHIEVEL,

2015), destacando-se as nanopartículas metálicas verdes com propriedades específicas, para aplicação na fotocatalise verde (DA SILVA *et al.*, 2017).

A maioria das nanopartículas metálicas obtidas por meio de rotas de síntese verde apresenta como características almejavéis, sob o ponto de vista de sustentabilidade o fato de serem ecoamigáveis (utilizam solventes menos tóxicos), biocompatíveis (podem ser empregadas diretamente a organismos-alvo), simples (número de etapas menor), biodegradáveis (podem ser degradadas por rotas biológicas) e rendimento alto (SHARMA; YNGARD; LIN; 2009; THAKKANA; MHATRE; PARIK, 2010).

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar nanopartículas de titânio (TiNPs), a partir do extrato da *Aloe vera*, para aplicação como catalisador na remoção do corante Rodamina B (RhB), sob radiação visível.

2. METODOLOGIA

2.1 PREPARAÇÃO DO EXTRATO DA *Aloe vera*

Inicialmente, para a preparação do extrato da *Aloe vera*, foi realizada a separação da casca da folha para remoção do gel (seiva), onde foi fervido por 30 minutos em 1000 mL de água destilada estéril.

2.2 BIOSÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE TITÂNIO

A síntese das nanopartículas de titânio foi realizada pelo método biorredução, conforme adaptação da literatura (RAO *et al.*, 2015). Assim, como precursor de titânio foi utilizado o isopropóxido de titânio ($0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$, Sigma-Aldrich, 97%) em contato com 150 mL do extrato de *Aloe vera*, sob agitação magnética (240 minutos e 250 rpm), sob temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$). Em seguida, a solução foi seca na estufa (DeLeon, modelo único) por 8 horas / 100°C , sendo nomeada TiNPs.

2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Para as análises da amostra sintetizada foi utilizado a porosimetria de N₂, aonde as áreas específicas (S_{BET}) foram determinadas pela Equação de Brunauer-Emmett-Teller (Método BET), na faixa de P Po⁻¹ = 0,05 a 1,0, enquanto o diâmetro e volume de poros pela Equação de Barret-Joyner-Halenda (Método BJH). Previamente, as amostras (100-200 mg) foram desgaseificadas sob uma pressão de 10⁻² mbar com temperatura de 120 °C durante 12 h, em um equipamento Asap 2020 da Micromeritics®. (THOMMES *et al.*, 2015). Para o potencial zeta (PZ), foi utilizado o equipamento da marca Malvern-Zetasizer® modelo nanoZS (ZEN3600, Reino Unido) com células capilares fechadas (DTS 1060) (Malvern, Reino Unido) para medir a carga superficial da amostra.

2.4 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

Os ensaios de degradação foram realizados em um reator batelada, com catalisador em suspensão (*slurry*). O volume reacional utilizado foi de 100 mL, conforme a literatura (MURARO *et al.*, 2020), com pH = 4,3, concentração do catalisador de 0,7 g.L⁻¹, concentração do poluente orgânico de 20 mg.L⁻¹ e tempo de reação de 90 minutos.

2.4.1 Cinética de degradação

O modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) identifica três etapas principais de uma reação heterogênea, sendo (KONSTANTINO; ALBANIS, 2004; GAYA; ABDULLAH, 2008) adsorção do reagente na superfície do catalisador, reação superficial e dessorção dos produtos, sendo a etapa de reação superficial mais lenta e responsável pela cinética de reação. A Equação (1), proposta por L-H, estabelece o mecanismo de reação em que coexistem dois parâmetros: pré-equilíbrio de adsorção e reação superficial lenta. Matematicamente, a taxa de reação observada apresenta uma dependência com as concentrações do soluto, conforme a Eq. (1):

$$-r_i = -\frac{dC_i}{dt} = \frac{k_s \cdot K \cdot C_i}{1 + K \cdot C_i} \quad (1)$$

Onde:

$-r_i$ = taxa da reação ($\text{mol tempo}^{-1} \text{ volume}^{-1}$);

k_s = velocidade específica da reação superficial;

C_i = concentração do reagente (mol volume^{-1});

K = constante de adsorção do reagente na superfície do catalisador.

Para sistemas onde o reagente encontra-se suficientemente diluído o termo $K C_i$ no denominador da Equação (1) é muito menor que 1, podendo ser desprezado. Desta maneira obtêm-se a Equação (2) que, quando integrada gera a equação (3).

$$-r_i = -\frac{dC_i}{dt} = k_s \cdot K \cdot C_i \quad (2)$$

$$\ln\left(\frac{C_{i0}}{C_i}\right) = k_s \cdot K \cdot t = k \cdot t \text{ ou } C_i = C_{i0} \cdot e^{-kt} \quad (3)$$

Na Equação (3), as constantes de reação superficial (k_s) e de equilíbrio de adsorção (K) são contidas em uma única constante k , denominada de constante cinética aparente da reação. O gráfico de $\ln C_{i0} C_i^{-1}$ versus o tempo representa uma linha reta, sendo k dado pelo coeficiente angular.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE TITÂNIO

A Tabela 1 apresenta os resultados da porosimetria de N_2 com área específica (S_{BET}), diâmetro de poros (D_p) e o volume de poro (V_p) da TiNPs. Para fins comparativos, utilizou-se o catalisador comercial dióxido de titânio (TiO_2 – P25) (DA SILVA *et al.*, 2016).

Tabela 1. Área de superfície (S_{BET}), volume de poro (V_p), diâmetro de poro (D_p) e potencial zeta (PZ) do TiO_2 (P25) e TiNPs

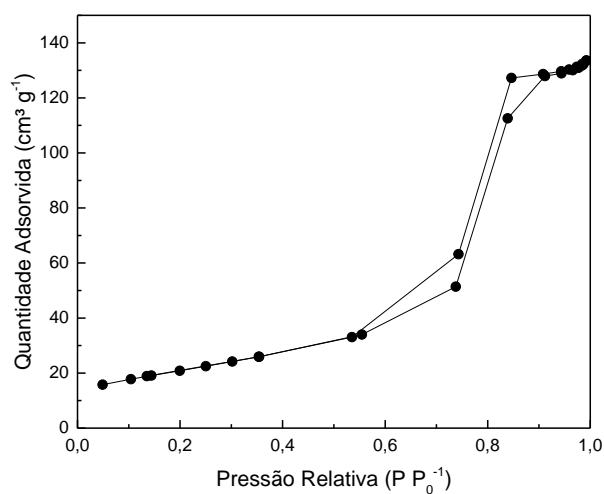
Amostra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	D_p (nm)	PZ (mV)
TiO_2 (P25)	56 ± 0.07	0.07 ± 0.04	4.8 ± 0.03	-24.00 ± 0.50
TiNPs	118.38 ± 0.05	0.2 ± 0.03	9.2 ± 0.04	-4.90 ± 0.30

Fonte: Construção do Autor.

Conforme a Tabela 1, a amostra TiNPs apresentou maior valor de diâmetro do poro D_p (9,2 nm) comparado ao TiO_2 com 4,8 nm, como características de materiais mesoporosos (IUPAC, 1972). Além disso, as TiNPs apresentaram um volume de poros cerca de 185% maior que o catalisador comercial, bem como uma área superficial (S_{BET}) cerca de 111% maior que do TiO_2 (P25). Para fotocatalise heterogênea, o ideal é que o nanocatalisador apresente uma área específica elevada para promover mais adsorção do poluente a ser degradado, bem como uma porosidade significativamente grande para promover a difusão do poluente para a superfície catalítica do nanocatalisador (LIU *et al.*, 2008). Na análise de PZ., as nanopartículas de titânio sintetizadas pelo processo de biossíntese apresentaram uma carga superficial negativa, favorecendo a interações eletrostática com o corante RhB, em virtude da compatibilidade de carga com o corante (origem catiônica) (GOSWAMI; PHUKAN, 2017).

A Figura 1, as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 indicaram uma isoterma do tipo V, típica de materiais mesoporosos, com preenchimento multicamadas (MCCUSKER *et al.*, 2001). Além disso, as TiNPs apresentaram uma curva de histerese tipo H1, comumente observada em materiais porosos caracterizados por serem constituídos por aglomerados ou esferas uniformes compactadas, na forma de cilindros com extremidades abertas (THOMMES *et al.*, 2015).

Figura 1. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 das TiNPs sintetizadas pelo processo de biossíntese

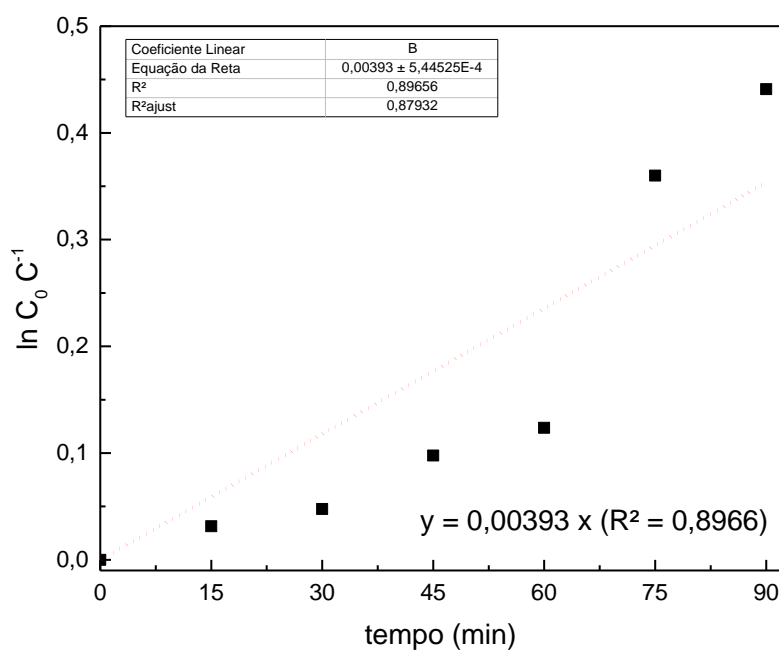


Fonte: Construção do autor.

3.2 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

A Figura 2 apresenta a velocidade específica de degradação do corante RhB utilizando TiNPs, sob a radiação visível, após 90 minutos de reação.

Figura 2. Velocidade específica de reação de degradação do corante RhB sob radiação visível após 90 minutos de reação ([TiNPs] = 0,7 g L⁻¹, [RhB] = 20 mg L⁻¹, pH = 4,03 e T = 25 °C)



Fonte: Construção do autor.

Conforme a Figura 2, as TiNPs apresentaram um comportamento cinético de pseudo primeira-ordem com uma remoção de 33,66%, após 90 minutos, e uma velocidade específica $k=0,0039 \text{ min}^{-1}$. Destaca-se que o catalisador comercial TiO_2 , apresentou degradação menor do que o TiO_2 (P25) (42,14%, $k=0,0043 \text{ min}^{-1}$) (DA SILVA *et al.*, 2016), fato que pode ser justificado por meio da sua carga superficial (-4,90 mV) ser menor do que o catalisador comercial (-24,0 mV), assim proporcionando uma menor interação entre a nanopartícula e a RhB.

4. CONCLUSÃO

De acordo com este estudo, foi possível verificar o sucesso da síntese de TiNPs a partir do extrato de *Aloe vera*, atuando como agente redutor pelo método de redução química. A análise de porosimetria de N_2 comprovou o tamanho nanométrico da amostra sintetizada tendo como resultado uma alta área de superfície comparado ao catalisador comercial TiO_2 (P25). O diâmetro de poros foi classificado como mesoporos com isoterma V e histerese H1. Na fotocatalise, a degradação da RhB foi de 33,66% na luz visível, com $k=0,0039 \text{ min}^{-1}$. Assim conclui-se que as TiNPs são nanopartículas promissoras para o uso fotocatalítico para a degradação de poluentes orgânicos como a RhB desde que seja realizado ensaios preliminares das condições ideais para o processo de fotocatalise

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a Universidade Franciscana (UFN), Programa de Pós-graduação em Nanociências e a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo suporte para a realização do presente trabalho.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, E. J. R.; DILARRI, G.; CORSO C. R. A indústria têxtil no Brasil: Uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes. Departamento de Bioquímica e Microbiologia, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, SP. P. 1-18, 2015.

CHATTERJEE, D.; DASGUPTA, S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 6, p. 186-205, 2005.

COMPARELLI, R.; FANIZZA, E.; CURRI M. L.; COZZOLI, P. D.; MASCOLO, G.; AGOSTIANO, A. UV-induced photocatalytic degradation of azo dyes by organic-capped ZnO nanocrystals immobilized onto substrates. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 60, p. 1-11, 2005.

DA SILVA, W. L.; LANSARIN, M.; DOS SANTOS, J. H. Z.; SILVEIRA, F. Photocatalytic degradation of rhodamine B, paracetamol and diclofenac sodium by supported titania-based catalysts from petrochemical residue: effect of doping with magnesium. **Water Science and Technology**, v. 74, p. 2370-2383, 2016.

DA SILVA, L. P.; BONATTO, C.; PEREIRA, F.; SILVA, L.; ALBERNAZ, V. L. Nanotecnologia verde para síntese de nanopartículas metálicas. **Biotecnologia Aplicada à Agro&Indústria**, v. 4, p. 967-1011, 2017.

GARCIA, J. C.. **Degradação fotocatalítica artificial e solar de efluentes têxteis por processos oxidativos avançados utilizando TiO₂**. 2006.180 p. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas, a Universidade Estadual de Maringá, 2006.

GAYA, U.I.; ABDULLAH, A.H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, p. 1-12, 2008.

GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I. Oxidation technologies at ambient conditions. **Advanced Environmental Research**, v. 8, p. 501-551, 2004.

IUPAC. Manual of symbols and Terminology. **Pure Applied Chemical**, v. 31, p. 578, 1972.

GOSWAMI, M.; PHUKAN, P. Enhanced adsorption of cationic dyes using sulfonic acid modified activated carbon. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 4, p. 3508-3517, 2017.

KONSTANTINOU, I. K.; ALBANIS, T. A. Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 42, p. 319-335, 2003.

LIU, Y.; WANG, X.; YANG, F.; YANG, X. Excellent antimicrobial properties of mesoporous anatase TiO₂ and Ag/TiO₂ composite films. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 114, p. 431-439, 2008.

MIKLOS, D.; REMY, C.; JEKEL, M.; LINDEN, K. G.; DREWES, J. E.; HÜBNER, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment—A critical review. **Water research**, v. 139, p. 118-131, 2018.

MCCUSKER, L. B.; LIEBAU, F.; ENGELHARDT, G. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts (IUPAC Recommendations 2001). **Pure and Applied Chemistry**, v. 73, n. 2, p. 381-394, 2001.

NARAYANAN, K B; SAKTHIVEL, N. Green synthesis of biogenic metal nanoparticles by terrestrial and aquatic phototrophic and heterotrophic eukaryotes and biocompatible agents. **Advances in colloid and interface science**, v. 169, n. 2, p. 59-79, 2011.

NGUYEN, T. A.; JUANG, R-S.. Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: a review. **Chemical engineering journal**, v. 219, p. 109-117, 2013.

RAO, K.; ASHOK, C. H.; RAO, K. V.; CHAKRA, C. S.; RAJENDAR, V. Ganapathi. Synthesis of TiO₂ nanoparticles from orange fruit waste. **Synthesis**, v. 2, n. 1, p. 1, 2015.

NIEBISCH, C. H.; Foltran, C.; Domingues, R. C. S.; Paba, J. Assessment of Heteroporus biennis secretion extracts for decolorization of textile dyes. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 88, p. 20-28, 2014.

SHARMA, V. K.; YNGARD, R. A.; LIN, Y. Silver nanoparticles: green synthesis and their antimicrobial activities. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 145, p. 83-96, 2009.

THAKKAR, K. N.; MHATRE, S. S.; PARIKH, R. Biological synthesis of metallic nanoparticles. **Nanomedicine: nanotechnology, biology and medicine**, v. 6, p. 257-262, 2010

THOMMES, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J. Sing, K. S. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and applied chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.

ZANONI, M.V.B.; CARNEIRO, P.A. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**, v. 29, n. 174, p. 61-71, 2001.