

NANOPARTÍCULAS DE TITÂNIO: BIOSSÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

**Pâmela Cristine Ladwig Muraro¹; Robsons Wouters²; Viginia Cielo Rech³;
William Leonardo da Silva⁴**

RESUMO

A nanotecnologia verde baseia-se na aplicação de sistemas nanoestruturados, como nanopartículas metálicas, relevantes para o desenvolvimento sustentável. O objetivo deste trabalho foi sintetizar, caracterizar e avaliar a atividade fotocatalítica de nanopartículas de titânio (TiNPs) a partir da *Aloe vera* para remoção do corante Rodamina B (RhB). Para a síntese de TiNPs foi utilizado um método de biorredução e, caracterizado por porosidade de N₂, DRX, MEV e PZ. Assim, os TiNPs têm uma área de superfície de 118,38 m²g⁻¹, tamanho de poro de 9,2 nm, volume de poro de 0,2 cm³g⁻¹, carga superficial de -4,90 mV e morfologia definida. O ensaio fotocatalítico da TiNPs mostrou 90% de degradação do corante RhB após 180 min sob radiação visível ([RhB] = 10 mg L⁻¹, [TiNPs] = 3,5 g L⁻¹ e pH = 7,0). Portanto, os TiNPs apresentam propriedades promissoras como materiais alternativos para o tratamento de efluentes com corantes.

Palavras-chave: Nanotecnologia verde; Síntese verde; Rodamina B; Tratamento de efluentes.

Eixo Temático: Tecnologia, inovação e desenvolvimento sustentável.

¹Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Nanociências – Universidade Franciscana - pamelamuraro@ufn.edu.br

²Bolsista de iniciação científica PROBIC/Fapergs – Universidade Franciscana - robson.wouters@ufn.edu.br

³Co-orientadora e Professora do Programa de Pós-Graduação em Nanociências – Universidade Franciscana - cielo@ufn.edu.br

⁴Orientador e Professor do Programa de Pós-Graduação em Nanociências – Universidade Franciscana - w.silva@ufn.edu.br

1. INTRODUÇÃO

Corantes são substâncias com capacidade de absorver e emitir radiação no espectro visível (400 - 700 nm), conferindo coloração aos materiais, quando aplicados (HOU *et al.*, 2011). Além disso, quando descartados de forma incorreta e inadequada como águas residuárias, promovem uma série de alterações no ecossistema como passivo ambiental (YAGUB *et al.*, 2014).

Dentre os corantes, destaca-se a Rodamina B (RhB) que é caracterizada pela elevada solubilidade em água e estabilidade química, sendo aplicada em indústrias de tingimento de ágatas, indústria de alimentos e têxteis. Entretanto, o contato com o ser humano pode causar irritações na pele, nas vias respiratórias e olhos, além de apresentar carcinogenicidade e neurotoxicidade (GUPTA; SUHAS, 2009).

Em virtude da sua estabilidade, o tratamento convencionais de águas residuárias com RhB apresenta certa limitação e baixa remoção, necessitando tratamentos avançados, como os processos oxidativos avançados (POAs) (ALCÂNTARA; IZIDORO; FUNGARO, 2015), capazes de promover a degradação de vários compostos orgânicos recalcitrantes por meio da geração do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (RODEGHERI *et al.*, 2017).

Dentre os POAs, a fotocatálise heterogênea destaca-se como uma alternativa, devido à sua versatilidade na remoção de uma variedade de compostos orgânicos complexos, por meio da utilização de catalisadores fotoativados com irradiação (MA *et al.*, 2014), promovendo reações de oxirredução induzidas na superfície catalítica, capazes de reagir com diversos compostos orgânicos resistentes para mineralizá-los em formas não tóxicas (PEREIRA *et al.*, 2010), como corantes (MURARO *et al.*, 2020), medicamentos (MANISHA; GOGATE, 2014; DA SILVA *et al.*, 2016) e agrotóxicos (DAVEZZA *et al.*, 2013).

Enquanto isso, devido às propriedades dos nanomateriais, como alta área superficial e porosidade, a nanotecnologia tem sido aplicada para desenvolver sistemas nanoestruturados para tratamento de efluentes via fotocatálise heterogênea (CRUZ, 2018). Além disso, a nanotecnologia verde é valorizada por sua abordagem ecotecnológica no desenvolvimento de sistemas nanoestruturados, relacionando temas como desenvolvimento sustentável, biotecnologia e produção de produtos com

baixo impacto ambiental (NARAYANAN; SAKTHIEVEL, 2011).

Síntese verde ou biossíntese é a designação das rotas de síntese que utilizam produtos químicos de baixa toxicidade, biodegradáveis e de baixo custo para obtenção dos nanomateriais, tendo como fonte primária ou iniciador da rota um organismo biológico ou partes dele (órgãos, tecidos, células, biomoléculas ou metabólitos) (MITTAL; CHISTI; BANERJEE, 2013). Dentre os recursos biológicos disponíveis, os produtos vegetais e animais, como algas, fungos, bactérias e a ampla gama de subprodutos derivados de processos agropecuários envolvendo alguns desses organismos, possuem potencial para utilização durante a síntese verde de nanopartículas, por meio de processos de oxirredução em meio aquoso (FARAMARZI; SADIGHI, 2013). Desse modo, durante o processo de síntese, o extrato é geralmente misturado a uma solução aquosa de um sal metálico (precursor metálico), e então submetido à redução biológica ou redução química, seguida da nucleação, crescimento e estabilização das NPs.

Diante deste cenário, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar nanopartículas de titânio (TiNPs) a partir do extrato de *Aloe vera*, para aplicação na remoção do corante RhB, indo ao encontro da nanotecnologia verde e do desenvolvimento sustentável.

2. METODOLOGIA

2.1 PREPARAÇÃO DE EXTRATO DE *Aloe vera*

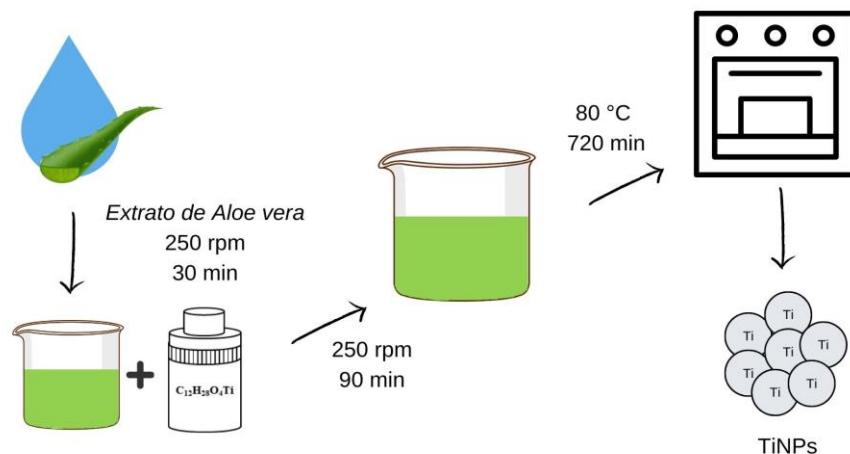
A preparação do extrato de *Aloe vera* foi de acordo com a literatura (CHANDRAN *et al.*, 2006), onde 30 g do material sólido das folhas de *Aloe vera* foram picados em pequenas tiras e colocados sob agitação magnética por 30 minutos com 1000 mL de água destilada em temperatura ambiente (25 ± 2 °C).

2.2 BIOSSÍNTESE DAS TiNPs

As nanopartículas de titânio foram sintetizadas pelo método de biossíntese a partir do extrato de *Aloe vera*, conforme adaptado da literatura (RAO *et al.*, 2015). 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 (90

min/250 rpm) à temperatura ambiente (25 ± 2 °C), onde houve redução do precursor metálico (Ti^{+4}), uma vez que a biomolécula presente no extrato atua como biocatalisador, promovendo estabilização para a nanopartícula. Após, a solução foi coletada e seca (De Leo, modelo universal) a 80 °C por 720 minutos. A Figura 1 representa um esquema do processo de preparação das nanopartículas de titânio com extrato de *Aloe vera*.

Figura 1: Representação esquemática do processo de biossíntese das TiNPs



Fonte: Construção da autora.

2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Malvern-Zetasizer® nanoZS (ZEN3600, Reino Unido) com células capilares fechadas (DTS 1060) (Malvern, Reino Unido) foi usado para medir os valores de carga superficial das amostras pela técnica de potencial zeta (PZ). A microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG) foi usada para determinar as características morfológicas das TiNPs usando o microscópio eletrônico de varredura MIRA3 (TESCAN) com magnificação de 5700x. A DRX foi utilizada para identificar as fases cristalinas utilizando difratômetro Bruker, modelo D2 Advance, com tubo de cobre ($k_{Cu-\alpha} = 1,5418$ Å) com faixa angular de 10° a 70°, com tensão de aceleração e corrente aplicada de 30 kV e 30 mA, respectivamente. Além disso, a equação padrão de Debye-Scherer foi usada para determinar o tamanho médio de partícula de TiNPs, de acordo com a Eq. (1) (CULLITY, 1956):

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (1)$$

Onde λ é o comprimento de onda incidente de raios X, β é a largura total na metade do máximo (FWHM) do pico e θ é o ângulo de difração de Bragg.

A adsorção/dessorção de N₂ foi utilizada para determinar a área superficial específica (S_{BET}) e a porosimetria (diâmetro do poro e volume do poro) pela Equação de Brunauer-Emmett-Teller (Método BET) e Equação de Barret-Joyner - Halenda (Método BJH), respectivamente, na faixa de P/P_0^{-1} = 0,05 a 1,0. Assim, a amostra (100-200 mg) foi desgaseificada a uma pressão de 10⁻² mbar com temperatura de 120 °C por 12 h, no equipamento ASAP 2020 Plus Micromeritics.

2.4 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

Os testes de fotodegradação foram realizados utilizando uma solução de corante RhB como molécula alvo e TiNPs em suspensão (*slurry*). Assim, os testes foram realizados em duas etapas: (a) estágio escuro (sem radiação), onde o equilíbrio adsorção/dessorção da molécula alvo ocorreu sob a superfície do nanocatalisador, com duração de 60 minutos, e (b) uma reação fotocatalítica etapa (com radiação visível) com duração de 180 minutos (com coletas de alíquotas em tempos pré-determinados de 0, 5, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150 e 180 minutos). Em seguida, as amostras foram filtradas com filtro de 0,45 µm (Sorbrane, FM2545) e diluídas (1:10 v/v).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS TiNPs

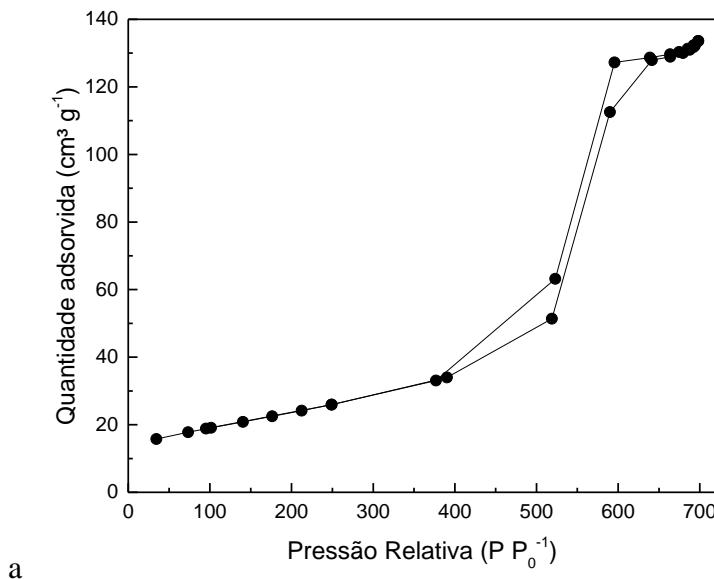
A Tabela 1 apresenta os resultados de porosimetria de N₂ e potencial zeta, onde as TiNPs apresentaram S_{BET} = 119 m² g⁻¹, D_p = 9,2 nm e V_p = 0,2 cm³ g⁻¹, possuindo alta área superficial específica e de acordo com a literatura (CHONG *et al.*, 2016). Além disso, os TiNPs mostraram uma carga superficial negativa, indicando compatibilidade de carga com poluentes orgânicos catiônicos (como o corante RhB).

Tabela 1: Área de superfície (S_{BET}), volume de poro (V_p), diâmetro de poro (D_p) e potencial zeta (PZ) das TiNPs a partir do extrato de *Aloe vera*

S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_p ($cm^3 g^{-1}$)	D_p (nm)	PZ (mV)
$119 \pm 0,05$	$0,2 \pm 0,03$	$9,2 \pm 0,04$	$-4,9 \pm 0,3$

De acordo com a Tabela 1, o diâmetro de poros (D_p) das TiNPs apresentou característica mesoporosa ($2 < D_p < 50$ nm), conforme a literatura (IUPAC, 1972). A Figura 2 mostra as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 , com características do tipo V típicas de materiais mesoporosos, com preenchimento multicamada (MCCUSKER *et al.*, 2001) e histerese do tipo H1, comumente observada em materiais porosos caracterizados por consistir de aglomerados ou esferas uniformes compactadas, poderia ser uma forma de cilindros com extremidades abertas (THOMMES *et al.*, 2015; NGUYEN *et al.*, 2020).

Figura 2: Isothermas de adsorção/dessorção das TiNPs a partir do extrato de *Aloe vera*

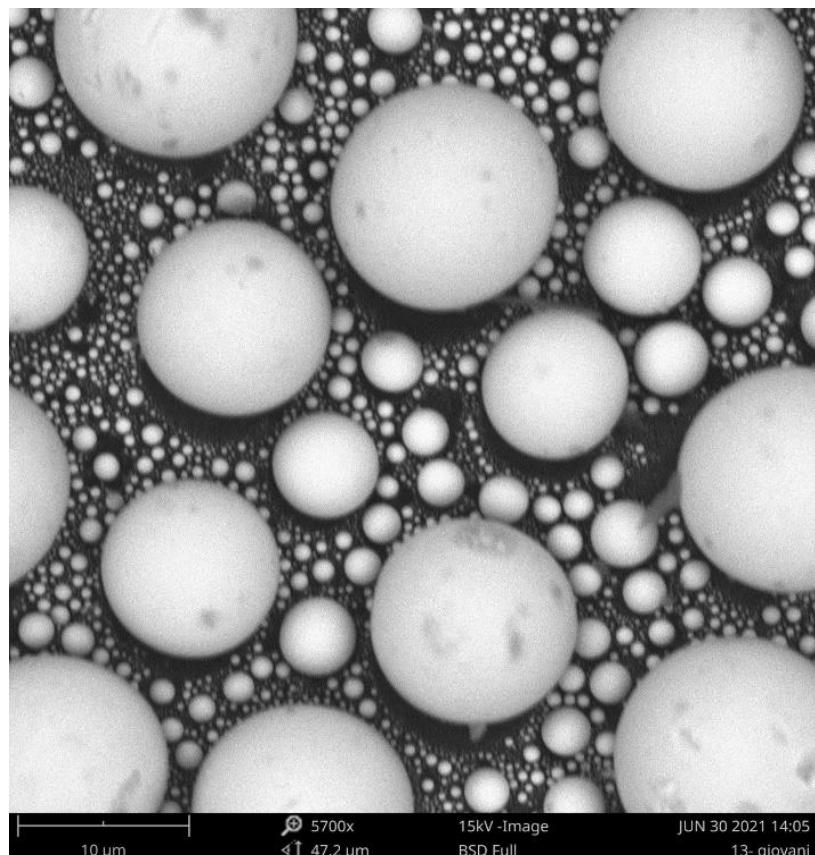


Fonte: Construção da autora.

Na micrografia das TiNPs (Figura 3) foi possível identificar uma superfície heterogênea com pequenas aglomerações de nanopartículas e uma morfologia bem definida, mas com tamanhos de partículas irregulares (OYANG *et al.*, 2012), indicando uma interligação entre os poros, favorecendo a difusão interna de moléculas

de corante RhB e adsorção das moléculas do corante sob o sítio ativo, favorecendo a geração de radicais hidroxila e a atividade de fotocatálise (DA SILVA *et al.*, 2016).

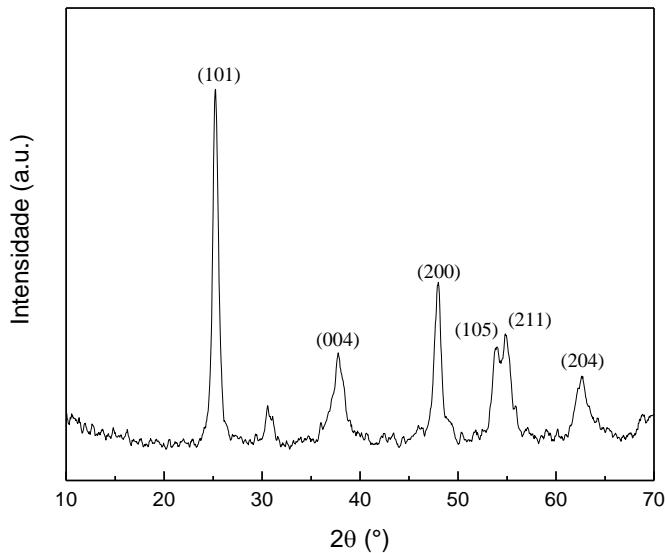
Figura 3: Micrografia de alta resolução da TiNPs a partir do extrato de *Aloe vera* com magnificação de 5700x



Fonte: Construção da autora.

A Figura 4 representa o difratograma de DRX das TiNPs na faixa angular de 10 - 70°, onde foi possível identificar picos característicos em 25,20° (101), 37,71 (004), 47,89° (200), 53,71° (105), 54,98° (211) e 62,58° (204), confirmando a presença da fase anatase, de acordo com o arquivo JCPDS 21-1272 31, favorecendo a atividade fotocatalítica pela sua fotoatividade (VORONTSOV; TSYBULYA, 2018). O tamanho médio de partícula foi determinado em torno de 32 nm, conforme a Eq. (1).

Figura 4: Difratograma de raios-X das TiNPs a partir do extrato de *Aloe vera*

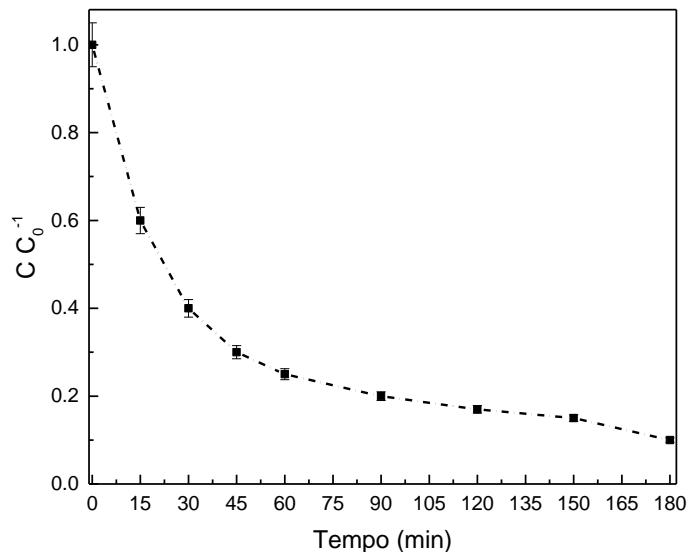


Fonte: Construção da autora.

3.2 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

A Figura 5 representa a atividade fotocatalítica da TiNPs frente à degradação do corante RhB, sob radiação visível, para condições reacionais de $[RhB] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[TiNPs] = 3,5 \text{ g L}^{-1}$ e $pH = 7$. Assim, após 180 minutos, cerca de 90% do corante RhB foi removido, apresentando uma cinética de pseudo-primeira ordem e uma velocidade específica de reação $k = 0,0146 \text{ min}^{-1}$, indo ao encontro da literatura (BABAKR *et al.*, 2022; INAGAKI *et al.*, 2015).

Figura 5: Atividade fotocatalítica das TiNPs sob radiação visível ($[RhB] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[TiNPs] = 3,5 \text{ g L}^{-1}$ e $pH = 7,0$).



Fonte: Construção da autora.

4. CONCLUSÃO

No presente estudo, as TiNPs foram preparadas a partir de extrato de *Aloe vera* pelo processo de biossíntese para aplicação no tratamento de águas residuárias pela fotocatalítica heterogênea. A análise da porosidade do N_2 mostrou uma área superficial específica de $119 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, um volume de poro de $0,2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e um diâmetro de poro de 9,2 nm, indicando um material mesoporoso. O difratograma de DRX apresentou picos característicos de TiO_2 na fase fotoativa de anatase e um tamanho médio de cristalito de 32 nm. A micrografia eletrônica de varredura de alta resolução indicou uma morfologia com pequenos aglomerados esféricos de nanopartículas, com tamanho médio de 29 nm. Além disso, o potencial zeta indicou uma carga superficial negativa de -4,90 mV, favorável para interações eletrostáticas com a molécula alvo (RhB-corante catiônico). Em relação à atividade fotocatalítica, TiNPs apresentaram uma cinética de fotodegradação de pseudo-primeira ordem com 90% de remoção do corante RhB e $k = 0,0146 \text{ min}^{-1}$, sob as condições $pH = 10$; $[TiNPs] = 3,5 \text{ g L}^{-1}$; $[RhB] = 10 \text{ mg L}^{-1}$. Por conseguinte, TiNPs representam um potencial alternativa para

aplicação no tratamento de águas residuárias com corantes, indo ao encontro do desenvolvimento sustentável e nanotecnologia verde.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Escola Politécnica de Engenharia Química da Universidade de São Paulo (USP, Brasil – SP) e à Universidade Franciscana (UFN, Brasil – RS) pelo apoio e auxílio para a realização do presente trabalho. Além disso, PROSUC CAPES – Modalidade II pela taxa junto ao Programa de Pós-Graduação em Nanociências.

REFERÊNCIAS

- ALCÂNTARA, R.R.; IZIDORO, J. C.; FUNGARO, D. Adsorção do corante rodamina b de solução aquosa sobre zeólita de cinzas pesadas de carvão modificada por surfactante. In.: ACADEMIC INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES, 2015, São Paulo. **Anais eletrônicos.** Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/bitstream/handle/123456789/25790/21720.pdf?sequence=1&isAllowed=y>> Acesso em: 25 jan. 2022.
- BABAKR, K. A.; AMIRI, O.; GUO, L. J.; RASHI, M. A.; MAHMOOD, P. H. Kinetic and thermodynamic study in piezo degradation of methylene blue by SbSI/Sb₂S₃ nanocomposites stimulated by zirconium oxide balls. **Scientific reports**, v. 12, n. 1, p. 1-12, 2022.
- CHANDRAN, S.; CHAUDHARY, M.; PASRICHA, R; AHMAD, A.; SASTRY, M. Synthesis of gold nanotriangles and silver nanoparticles using Aloe vera leaf extract. **Biotechnology Progress**, v. 22 p. 577-583, 2006.
- 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.
- CHENARI, B.; CARRILHO, J. D.; DA SILVA, M. G. Towards sustainable, energy-efficient and healthy ventilation strategies in buildings: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 59, p. 1426-1447, 2016.
- CHONG, Z. R.; YANG, S. H. B.; BABU, P.; LINGA, P.; LI, X. S. Review of natural gas hydrates as an energy resource: Prospects and challenges. **Applied Energy**, v. 162, p. 1633-1652, 2016.
- CULLITY, B. D. **Elements of X-ray Diffraction**. Addison-Wesley Publishing, 1956.
- CRUZ, J. C. **Síntese e caracterização de nanomateriais aplicados na remoção de corantes têxteis**. 2018. 104 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, 2018.
- DA SILVA, W.L.; LANSARIN, M. A.; 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.

DAVEZZA, M.; FABBRI, D.; PRAMAURO, E.; PREVOT, A. B. Photocatalytic degradation of bentazone in soil washing wastes containing alkylpolyoxyethylene surfactants. **Chemosphere**, v. 86, p. 335-340, 2012.

FARAMARZI, M. A.; SADIGHI, A. Insights into biogenic and chemical production of inorganic nanomaterials and nanostructures. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 189, p. 1-20, 2013.

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.

HOU, M.F.; LIAO, L.; ZHANG, W. D.; TANG, X. Y.; WAN, H. F.; YIN, G. C. Degradation of rhodamine B by Fe(0)-based Fenton process with H₂O₂. **Chemosphere**, v. 83, p. 1279-1283, 2011.

INAGAKI, C. S.; REIS, A. D. S.; OLIVEIRA, N. M.; PASCHOAL, V. H.; MAZALI, I. O.; ALFAYA, A. A. Use of Sio₂/TiO₂ nanostructured composites in textile dyes and their photodegradation in response to natural sunlight. **Química Nova**, v. 38, n. 8, p. 1037-1043, 2015.

IUPAC Manual of symbols and terminology. Londres: Commission on Colloid and Sufarce Chemistry, 1972

MA, J.; LI, L.; ZOU, J.; KONG, Y.; KOMARNENI, S. Highly efficient visible light degradation of rhodamine B by nanophasic Ag₃PO₄ dispersed on SBA-15. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 193, p. 154-159, 2014.

MANISHA, V.B.; GOGATE. P.R. Degradation of diclofenac sodium using combined processes based on hydrodynamic cavitation and heterogeneous photocatalysis. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, p. 1035 –1043, 2014.

MITTAL, A. K.; CHISTI, Y.; BANERJEE, U. C. Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. **Biotechnology Advances**, v. 31, p. 346-356, 2013.

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, p. 59-79, 2011.

NGUYEN, C. H.; TRAN, H. N.; FU, C. C.; LU, Y. T.; JUANG, R. S. Roles of adsorption and photocatalysis in removing organic pollutants from water by activated carbon-supported titania composites: Kinetic aspects. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 109, p. 51-61, 2020.

OUYANG, G.; WANG, K.; CHEN, X. Y. TiO₂ nanoparticles modified polydimethylsiloxane with fast response time and increased dielectric constant.

Journal of Micromechanics and Microengineering, v. 22, n. 7, p. 074002-074011, 2012.

PEREIRA, V.J.; FERNANDES, D.; CARVALHO, G.; BENOLIEL, M. J.; SAN ROMÃO, M. V.; CRESPO, M. B. Assessment of the presence and dynamics of fungi in drinking water sources using cultural and molecular methods. **Water Resources**, v. 44, p. 4850-4859, 2010.

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

RODEGHERI, I.M.; ZAMBONIN, K.; LUDWIG, B.; HEMKEMEIER, M.; PICCIN, J. Remoção de rodamina b em águas residuárias de tingimento de pedras semipreciosas por eletro-fenton. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v.1, p. 45-57, 2017.

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.

VORONTSOV, A. V.; TSYBULYA, S. V. Influence of nanoparticles size on XRD patterns for small monodisperse nanoparticles of Cu₀ and TiO₂ anatase. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 7, p. 2526-2536, 2018.

YAGUB, M.T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172-184, 2014.