

Síntese de compósito de ZnO e biomassa de *Cajanus cajan* para degradação de azul de metileno via fotocatalise heterogênea

Matheus dos Santos Rocha^{1*} Paulo Henrique Brito Figueiredo¹ Mateus Lima Coutinho¹ Hilma Conceição Fonseca Santos²

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

* matheusrocha.cba1234@gmail.com

Resumo/Abstract (Helvética, tam. 12)

RESUMO - As atividades das indústrias têxteis lançam em forma residual grandes quantidades de corantes orgânicos, o que acaba sendo prejudicial aos organismos aquáticos. Nesse sentido, diversos estudos buscam métodos sustentáveis e economicamente viáveis para a mineralização dessas substâncias. Uma alternativa eficaz é a fotocatalise heterogênea, um processo oxidativo avançado que, através de luz ultravioleta em um semicondutor metálico, cria sítios reativos capazes de mineralizar estes poluentes em espécies inócuas. Tal estratégia, quando combinada à adsorção, otimiza a degradação de poluentes através da junção das propriedades adsorptivas da biomassa e propriedades catalíticas do semicondutor. Nesse sentido, o presente estudo buscou desenvolver um compósito de óxido de zinco e biomassa, oriunda da vagem de *Cajanus cajan*, para o abatimento do azul de metileno por meio da fotocatalise. Os compósitos foram preparados pelo método sol-gel modificado e, posteriormente, caracterizados por DRX e FTIR. O compósito de ZnO e *Cajanus cajan* obteve um elevado percentual de degradação do azul de metileno, sendo de 91,95% nos 180 min totais de reação.

Palavras-chave: Azul de Metileno, Biomassa, Compósitos, Fotocatalise.

ABSTRACT - Textile industry activities release large amounts of organic dyes in residual form, which end up being harmful to aquatic organisms. In this sense, several studies seek sustainable and economically viable methods for the abatement of these substances. An effective alternative is heterogeneous photocatalysis, an advanced oxidative process that, through ultraviolet light in a metallic semiconductor, creates reactive sites capable of mineralizing these pollutants into harmless species. This strategy, when combined with adsorption, optimizes the degradation of pollutants by combining the adsorptive properties of biomass and the catalytic properties of the semiconductor. In this sense, the present study sought to develop a composite of zinc oxide and biomass, originating from the pod of *Cajanus cajan*, for the abatement of methylene blue through photocatalysis. The composites were prepared by the modified sol-gel method and, subsequently, characterized by XRD and FTIR. The ZnO and *Cajanus cajan* composite obtained a high percentage of methylene blue degradation, being 91.95% in the total 180 min of reaction.

Keywords: Methylene Blue, Biomass, Composites, Photocatalysis.

Introdução

Atualmente, os problemas relacionados à poluição ambiental têm se intensificado. Esse cenário se agrava com as atividades da indústria têxtil, que, ao utilizar corantes sintéticos, contribui para a contaminação das águas por meio do descarte inadequado de efluentes. Essa prática compromete os ciclos naturais de plantas e animais, além de representar riscos à saúde humana (1). O azul de metileno (AM), pertencente à classe das fenotiazinas, é um corante catiônico que se destaca entre os diversos utilizados industrialmente. Quando descartado de maneira inadequada em ambientes aquáticos, ele representa um sério risco ecológico, pois sua estrutura aromática heterocíclica dificulta a degradação natural (2). Para enfrentar essa problemática, os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido explorados como alternativas promissoras na eliminação de compostos orgânicos presentes em soluções aquosas (3). Esses processos baseiam-se na formação de radicais livres extremamente reativos, como a hidroxila

(•OH) e o superóxido (•O₂), capazes de mineralizar compostos tóxicos em dióxido de carbono, água e outros subprodutos menos nocivos ao meio ambiente, graças ao seu elevado potencial oxidativo (4). Dentre os métodos de POAs, a Fotocatalise Heterogênea se destaca, pois gera radicais hidroxila a partir da irradiação ultravioleta (UV) em metais semicondutores, oferecendo como vantagens a baixa seletividade e a redução da poluição secundária (5).

Neste trabalho, a fotocatalise foi conduzida por meio da incorporação do semicondutor ZnO à biomassa, material rico em carbono e de elevado potencial adsorptivo, resultando na formação do compósito. Essa combinação promove melhorias nas propriedades do material, aumentando sua eficiência no processo fotocatalítico do ZnO e na remoção de contaminantes (6, 7).

Com base nesses princípios, este estudo desenvolveu um compósito utilizando a biomassa de *Cajanus cajan* (CC), com o objetivo de avaliar o desempenho do catalisador na fotodegradação do corante sintético AM.

Experimental

Preparação do ZnO.

O material foi preparado pelo método sol-gel, modificado (8-9), e sob refluxo (80 °C). O acetato de zinco di-hidratado, 6,29 g, foi dissolvido em 100 mL de etanol absoluto, a solução foi seguida de agitação magnética durante 30 min. Em seguida, 1,73 mL de monoetanolamina foram adicionados gota a gota na solução até a obtenção de uma mistura límpida, essa, foi agitada novamente durante 1 hora a 70 °C. Após essas etapas, a mistura foi agitada por 3 horas, seguida de envelhecimento por 48 horas levando à formação do gel. Esse, foi seco em estufa a 120 °C por 24 horas. O material obtido foi calcinado com rampa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ até atingir os 400 °C e mantido nessa temperatura por 2 horas resultando na formação de um pó. Por fim, o material produzido foi rotulado como ZnO-Pr.

Preparação do ZnO/Biomassa.

O material foi preparado pelo método sol-gel, modificado (8-9), e sob refluxo (80 °C). A biomassa foi imersa em 100 mL de etanol absoluto. Posteriormente, 6,29 g de acetato de zinco di-hidratado, foram dissolvidos na solução seguida por agitação magnética constante durante 30 min. Em seguida, 1,73 mL de monoetanolamina foram adicionados gota a gota na solução até a obtenção de uma mistura homogênea, essa, foi agitada novamente durante 1 hora a 70 °C. Após essas etapas, a mistura foi agitada por 3 horas, seguida de envelhecimento por 48 horas levando à formação do gel. Esse, foi seco em estufa a 120 °C por 24 horas. O material obtido foi calcinado com rampa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ até atingir os 400 °C e mantido nessa temperatura por 2 horas resultando na formação de um pó. Por fim, o composto foi rotulado como ZnO/CC.

Caracterização dos catalisadores

A estrutura cristalográfica do CC foram analisadas por difração de raios X (DRX), equipamento SHIMADZU-XRD-7000. A fonte de radiação utilizada foi CuK α 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-IRAfinity-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⁻¹.

Experimentos fotocatalíticos.

Para os experimentos fotocatalíticos, método adaptado (10), preparou-se uma solução aquosa de AM (25 mg . L⁻¹). 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.

Resultados e Discussão

Análise qualitativa da DRX

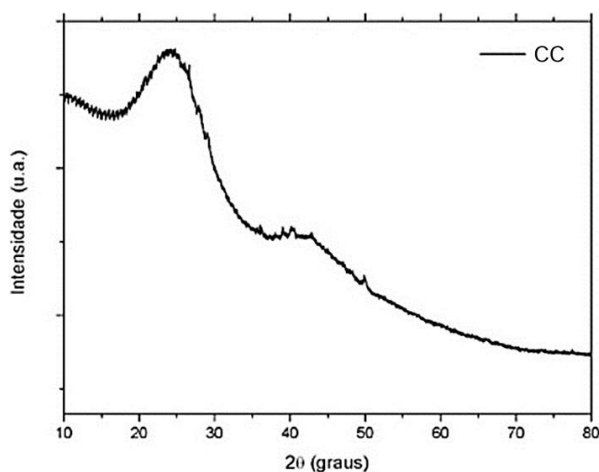


Figura 1. Difratograma de raios X da biomassa CC.

A Figura 1 representa os perfis cristalográficos da biomassa pura. A partir do difratograma, observa-se que a biomassa apresenta dois halos amorfos indicados pelas linhas de difração nas faixas de $2\theta = 20-30^\circ$ e em $40-50^\circ$, 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).

Degradação do AM por fotocatalise heterogênea.

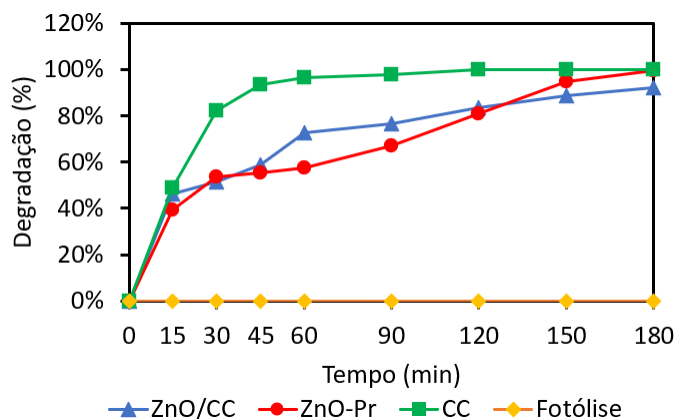


Figura 2. Percentual de degradação fotocatalítica do AM.

A Figura 2 apresenta os resultados em termos de degradação do AM quando submetido à fotocatalise heterogênea com os diferentes catalisadores produzidos: ZnO/CC e ZnO-Pr. Também apresenta os resultados da eficiência adsorptiva da biomassa CC tratada e submetida às mesmas condições do experimento fotocatalítico. Bem como, o teste de Fotólise, solução de AM sob incidência de luz UV.

A partir da curva, observa-se que os catalisadores produzidos obtiveram elevadas eficiências de degradação nos 180 min totais de reação, sendo de 91,95% o valor obtido para o compósito ZnO/CC e um valor ligeiramente inferior ao obtido para o ZnO-Pr (99,43%), material produzido sem a presença da CC.

No que se refere a mineralização de corantes, os valores obtidos para esse estudo são superiores a outros encontrados na literatura. Nascimento (11), por exemplo, estudou o efeito do compósito de 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 (12), por sua vez, obteve 99,20% de abatimento do AM em 240 min valendo-se do compósito de biomassa de microalgas com TiO_2 .

Verifica-se ainda que, nos primeiros 15 min de monitoração, o compósito ZnO/CC obteve a degradação de 46,25%, ligeiramente maior a obtida para o ZnO-Pr (39,15%).

Ao se fazer uma análise comparativa entre o ZnO-Pr e o ZnO/CC, o primeiro obteve um elevado percentual de abatimento nos 180 min totais (99,43%). Entretanto, até os

120 min, o ZnO/CC apresentou uma mineralização de 83,63%, superior ao obtido para o ZnO-Pr (80,76%). Observa-se que até atingir os 120 min, os percentuais obtidos para o ZnO/CC mantiveram-se superiores aos do ZnO-Pr e após os 120 min os valores do ZnO-Pr começaram a se sobressair.

Na literatura, nanopartículas de TiO_2 produzidas por Mugundan e colaboradores (13) demonstraram eficiência de mineralização do AM de ~67% em 150 min. Já o TiO_2 produzido por Ahmed (14), obteve degradação de ~55% em 60 min.

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

Por fim, 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 e eficácia dos catalisadores produzidos no meio reacional.

Adsorção do AM na ausência de luz UV.

A Figura 3 apresenta os resultados de eficiência de adsorção do AM na ausência de luz UV.

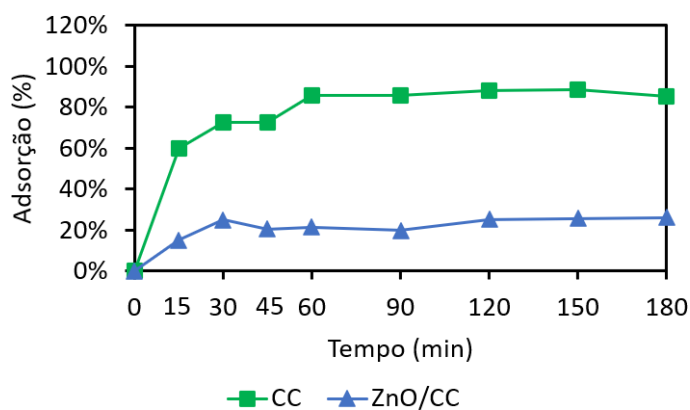


Figura 3. Eficiência de adsorção do AM na ausência de luz UV.

A partir da curva, observa-se que o compósito produzido obteve baixa eficiência de adsorção na ausência da irradiação de luz UV. Sendo o valor máximo atingido de 26,05% para o ZnO/CC.

No que se refere a eficiência de adsorção da CC na ausência de luz, observa-se uma descoloração máxima de 85,40% 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 e a propriedade de reação à luz UV do compósito produzido, bem como a maior eficácia da fotocatalise na mineralização do corante quando comparada com o método de adsorção.

Análise dos espectros infravermelho (FTIR)

A Figura 4 apresenta os resultados de FTIR.

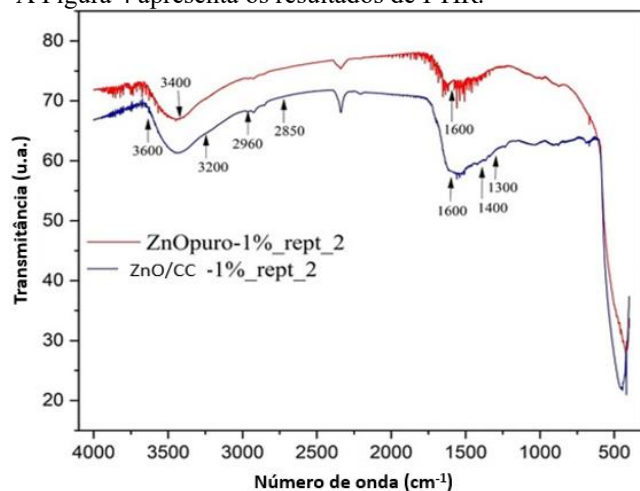


Figura 4. Espectros de FTIR para as amostras de ZnO-Pr e ZnO/CC.

A análise do espectro infravermelho das espécies ZnO puro e ZnO/CC, tomando por base a literatura em Silvertain, indica que os picos localizados entre 3600-3400 cm^{-1} fazem referência aos estiramentos de hidroxilas O-H, proveniente de ligações de hidrogênio ou água adsorvida. Já os picos entre 2960-2850 provêm de estiramentos C-H, oriundos de grupos metílicos e metilênicos, comuns a compostos de natureza orgânica. Em 1600 cm^{-1} , pode indicar a presença de grupos $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ aromáticos ou $\text{C}=\text{O}$, nota-se a presença dos picos nos dois materiais, logo sugere-se uma ligação entre as espécies orgânicas com o ZnO. Entre 1400-1300 cm^{-1} , pode ser interpretado como uma interação entre estiramentos de grupamentos metílicos. Por fim, em pontos menores que 600 cm^{-1} , pode-se associar ao estiramento Zn-O, o que pode ser associado aos modos vibracionais do óxido de zinco. Ao se comparar os dois espectros, observa-se que o ZnO/CC tem uma banda mais bem definida na região entre 3600-3400 cm^{-1} , isso ocorre em função da presença da biomassa que aumenta as ligações de hidrogênio. Destaca-se também que os pontos em comum em 600 cm^{-1} confirmam a mesma matriz (ZnO) com isso o processo de implementação de biomassa no óxido não altera de forma expressiva o espectro do sólido analisado.

Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 5 e Figura 6 representam as micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, das amostras de TiO_2/CC e ZnO-Pr para fins de análise morfológica dos materiais.

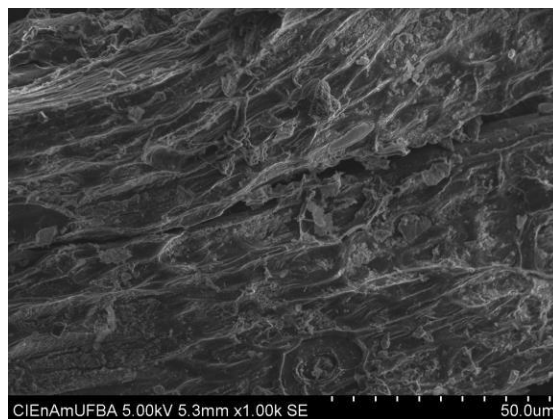


Figura 5. MEV do ZnO/CC

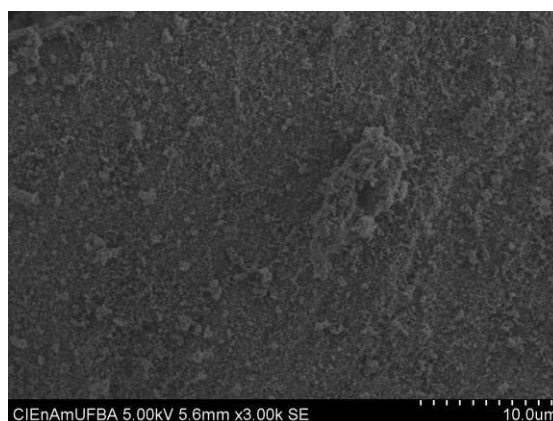


Figura 6. MEV do ZnO-Pr

A partir desses dados, verifica-se que o material produzido na forma de compósito, ZnO/CC, apresentou morfologia de grãos dispersos e irregulares e uma estrutura mais coesa com maior tamanho de partículas. Para o ZnO-Pr, por sua vez, observou-se uma morfologia bem regular e definida de textura esponjosa e estrutura nanoparticulada.

Conclusões

A análise de FTIR evidenciou estiramentos que confirmam as propriedades da biomassa adsorvente e formação do ZnO 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 ZnO/CC apresentou poder de abatimento de 91,95% e o ZnO-Pr de 99,43%.

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 ZnO/CC consistiu em uma alternativa economicamente viável e sustentável uma vez que sua produção se valeu da utilização de uma biomassa residual e de uma menor proporção de ZnO.

Agradecimentos

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

Referências

1. S. Sadaf; H. N. Bhatti; M. Arif; M. Amim; F. Nazar; M. Sultan, *Desalination and Water Treatment*, **2015**, 56, 9, 2425-2437.
2. S. N. P. Lima, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Tocantins, 2017.
3. S. Jimenez; M. Andreozzi; M. M. Mico; M. G. Alvarez; S. Contreras, *Sci. Total Environ.*, **2019**, 666, 12-21.
4. A. Sinha; S. Chakrabarti; B. Chaudhuri; S. Bhattacharjee; P. Ray; S. B. Roy, *Ind. e Engin. Chem. Res.*, **2007**, 46, 10, 3101-3107.
5. C. B. D. Marien; T. Cottineau; D. Robert; P. Drogui, *Applied Catalysis B: Environ.*, **2016**, 194, 1-6.
6. A. M. F. M. Ventura, *Ciência e Tecnologia dos Materiais*, **2009**, 21, 3-4, 10-19.
7. H. Zhang; Z. Wang; R. Li; J. Guo; Y. Li; J. Zhu; X. Xie, *Chemosphere*, **2017**, 185, 351-360.
8. L. K. Munguti; F. B. Dejene, *Nano-Struct. & Nano-Obj.*, **2021**, 27, 100772.
9. P. Prasannalakshmi; N. Shanmugam, *Mat. Sci. in Sem. Proc.*, **2017**, 61, 114-124.
10. L. A. Silva, Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Bahia, 2014.
11. S. S. Nascimento; F. S. Silva; A. V. Santos; M. O. G. Souza, *Braz. Jour. of Devel.*, **2020**, 6, 12, 99210-99222.
12. 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.
13. S. Mugundan; P. Praveen; S. Sridhar; S. Prabu; K. L. Mary; M. Ubaidullah; S. F. Shaikh; S. Kanagesan, *Inorg. Chem. Commun.*, **2022**, 139, 109340.
14. M. A. Ahmed; E. E. El-katori; Z. H., *Jour. of Alloy. Comp.*, **2013**, 553, 19-29.