

Remoção de azul de metileno de solução aquosa através de fotocatalise na presença de nanopartículas de TiO₂ sob luz solar natural

Removal of methylene blue from aqueous solution through photocatalysis in the presence of TiO₂ nanoparticles under natural sunlight

Eliminación de azul de metileno de una solución acuosa mediante fotocatalisis en presencia de nanopartículas de TiO₂ bajo luz natural del sol

Recebido: 05/04/2022 | Revisado: 16/04/2022 | Aceito: 04/05/2022 | Publicado: 07/05/2022

Ruthilene Catarina Lima da Silva

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4108-7873>

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte, Brasil

E-mail: ruthilene.lima@ifrn.edu.br

Resumo

O presente trabalho buscou avaliar o uso da luz solar natural na remoção do corante azul de metileno de soluções aquosas através de fotocatalise heterogênea, usando nanopartículas de TiO₂ (Degussa P25) como catalisador, já que este se trata de um corante muito empregado industrialmente. No estudo foi verificada a influência da concentração de catalisador (0; 0,25; 0,5 e 0,75 g/L) e do pH (3, 5 e 8) da solução sobre a eficiência de remoção do corante após exposição solar por período de 2 horas sob agitação magnética. Para isso, utilizou-se leitura da absorbância em espectrofotômetro UV-vis, em intervalos de tempo pré-estabelecidos. Pôde-se constatar alta eficiência de remoção do corante, chegando a valores superiores a 90% em todas as condições ensaiadas (exceto na ausência de catalisador e de agitação magnética). Além disso, foi possível observar que tanto a concentração do catalisador como o pH da solução exerceram influência sobre a eficiência de remoção do corante, onde, para as concentrações analisadas, foi evidenciado que um aumento na concentração de 0,25 para 0,75 g/L resultou em aumento na de remoção de 91,5% para 99,5% após 2 horas de exposição solar. Foi observado, também, que a redução do pH de 8 para 3, resultou em aumento na taxa de remoção de corante, onde com pH 3 e 30 min de exposição atingiu-se mais e 90% de remoção. A partir dos resultados constata-se que a fotocatalise usando luz solar é uma alternativa econômica e sustentável para a redução da poluição ambiental causada por este corante.

Palavras-chave: Fotocatalise; Luz solar; TiO₂; Tratamento de efluente; Educação Ambiental.

Abstract

The present work sought to evaluate the use of natural sunlight in the removal of methylene blue dye from aqueous solutions through heterogeneous photocatalysis using TiO₂ (Degussa P25) nanoparticles as a catalyst, since this is a dye widely used industrially. In the study, the influence of catalyst concentration (0; 0.25; 0.5 and 0.75 g/L) and pH (3, 5 and 8) of the solution on the dye removal efficiency after sun exposure was verified for 2 hours under magnetic stirring. For this, absorbance reading was used in a UV-vis spectrophotometer, at pre-established time intervals. It was possible to verify high efficiency of dye removal, reaching values above 90% in all the conditions tested (except in the absence of catalyst and magnetic stirring). In addition, it was possible to observe that both the catalyst concentration and the pH of the solution had an influence on the dye removal efficiency, where, for the analyzed concentrations, it was evidenced that an increase in the concentration from 0.25 to 0.75 g/L resulted in an increase in removal from 91.5% to 99.5% after 2 hours of sun exposure. It was also observed that the reduction of the pH from 8 to 3 resulted in an increase in the dye removal rate, where with pH 3 and 30 min of exposure, more and 90% of removal was achieved. From the results, it appears that photocatalysis using sunlight is an economical and sustainable alternative to reduce environmental pollution caused by this dye.

Keywords: Photocatalysis; Sunlight; TiO₂; Effluent treatment; Environmental education.

Resumen

El presente trabajo buscó evaluar el uso de la luz solar natural en la remoción del colorante azul de metileno de soluciones acuosas mediante fotocatalisis heterogénea utilizando nanopartículas de TiO₂ (Degussa P25) como catalizador, ya que este es un colorante ampliamente utilizado industrialmente. En el estudio se verificó la influencia de la concentración de catalizador (0; 0.25; 0.5 y 0.75 g/L) y el pH (3, 5 y 8) de la solución sobre la eficiencia de remoción de colorantes luego de exposición solar por 2 horas bajo agitación magnética. Para ello, se utilizó la lectura de absorbancia en un espectrofotómetro UV-vis, a intervalos de tiempo preestablecidos. Fue posible verificar alta

eficiencia de remoción de colorantes, alcanzando valores superiores al 90% en todas las condiciones ensayadas (excepto en ausencia de catalizador y agitación magnética). Además, se pudo observar que tanto la concentración del catalizador como el pH de la solución influyeron en la eficiencia de remoción del colorante, donde para las concentraciones analizadas se evidenció que se incrementó la concentración de 0.25 a 0.75 g/L dio como resultado un aumento en la eliminación del 91,5 % al 99,5 % después de 2 horas de exposición al sol. También se observó que la reducción del pH de 8 a 3 resultó en un aumento en la tasa de remoción de colorante, donde con pH 3 y 30 min de exposición se logró más del 90% de remoción. De los resultados se desprende que la fotocatalisis con luz solar es una alternativa económica y sostenible para reducir la contaminación ambiental provocada por este colorante.

Palabras clave: Fotocatalisis; Luz solar; TiO₂; Tratamiento de efluentes; Educación ambiental.

1. Introdução

Os processos industriais têxteis são conhecidos pela sua utilização de água e geração de efluentes, tornando essa atividade uma das que mais poluem as águas superficiais (Melo, 2016). A coloração de tecidos e fios é uma das etapas do setor têxtil onde se demanda alto consumo de água e, portanto, seus efluentes são ricos em corantes, que se descartados de forma inapropriada em corpos de água, dificultam a quantidade e qualidade da luz que penetra nas camadas mais profundas dos corpos hídricos, provocando alterações e o desequilíbrio da biota aquática e, em alguns casos, a toxicidade aguda e crônica desses ecossistemas (Silva et al., 2016). Dentre os corantes usados pela indústria pode-se destacar o azul de metileno, muito usado na coloração de seda, lã, couro e algodão. Esse corante, além de exercer efeitos prejudiciais ao meio ambiente, como já mencionado, também causa efeitos nocivos à saúde humana, como náuseas, vômitos, aumento da frequência cardíaca e irritação nos olhos/pele (Jawad et al., 2020). Portanto, é primordial a remoção desses corantes dos efluentes industriais. Nesse sentido muitos métodos têm sido aplicados, como tratamentos biológicos, adsorção e fotocatalise (Baeissa, 2016).

A fotocatalise tem se mostrado uma boa alternativa, atraindo interesse por ser mais sustentável a longo prazo, uma vez que, o composto orgânico não é apenas transferido de fase, mas pode ser destruído e transformado em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (não tóxicos, ou de menor potencial tóxico, visto que se sabe como tratá-los) (Teixeira e Jardim, 2004). Quando o processo utiliza um catalisador sólido é chamado de fotocatalise heterogênea e é caracterizado pela ocorrência de uma série de reações químicas que podem resultar na mineralização de poluentes (Lima da Silva et al., 2017). Esse processo tem a vantagem de ser versátil e de baixo custo, além de constituir uma técnica ambientalmente amigável para a degradação de poluentes. O efluente de tratamento pode ser gasoso ou líquido já que o processo ocorre na superfície de um catalisador ativado através da luz com comprimento de onda específico. Pesquisas têm apontado para a possibilidade de utilização de energia solar como fonte de radiação para ativação do catalisador por se tratar de uma energia renovável, limpa, ilimitada e sem custo (Bharati et al., 2017; Brahmia, 2016). Nesse âmbito, muito pode ser explorado na região do semiárido brasileiro, onde, devido a sua proximidade com a linha do Equador, apresenta alta incidência de sol durante todo o dia e pouca variação durante o ano. Borges et al. (2016) destacam o uso da luz solar como fonte de fótons para ativação do catalisador como sendo a principal vantagem do uso desse processo de fotodegradação.

Diversos óxidos metálicos têm sido utilizados como catalisadores, tais como ZnO, TiO₂, ZrO₂, SnO₂, and WO₃ (Shathy et al. 2022). Dentre esses, o dióxido de titânio (TiO₂) se destaca na literatura devido a sua eficiência para aplicações ambientais, isso graças as suas características de não-toxicidade, foto-estabilidade, possibilidade de reuso e baixo preço. Entretanto, o seu band gap é alto (3,2 e 3,0 eV para as fases anatase e rutilo, respectivamente), ou seja, a energia necessária para sua ativação só pode ser atingida com comprimentos de onda na faixa da luz UV (<387 nm), o que limita sua utilização, já que apenas aproximadamente 5% da luz solar corresponde a luz UV (Higashimoto, 2019).

No presente trabalho, buscou-se estudar o uso da luz solar para a degradação do corante azul de metileno através do processo de fotocatalise heterogênea, usando nanopartículas de TiO₂ como catalisador. O estudo visou estimular a aplicação da radiação solar, abundante na região do semiárido nordestino, para reduzir os impactos ambientais causados por atividades industriais, tornando o processo economicamente viável.

2. Metodologia

2.1 Nanopartículas

Nanopartículas de TiO₂ (Degussa P25) foram adquiridas comercialmente e caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), usando um microscópio Shimadzu e por difração de Raios-X para identificar as fases presentes, usando um difratômetro Rigaku Miniflex II com radiação CuK α . A medida da energia band gap óptica (E_g) das nanopartículas, suspensas em água destilada, foi realizada através de um espectro UV-Vis, na faixa de comprimento de onda 190 a 900 nm, utilizando um espectrofotômetro Genesys 10S UV-Vis da Thermofisher Scientific.

2.2 Teste de Fotocatálise

O estudo de fotocatalise heterogênea com TiO₂ foi realizado através da exposição à radiação solar de soluções aquosas, preparadas com água destilada e o corante azul de metileno (Vetec Química Fina LTDA) na concentração de 0,05 g/L, sob agitação magnética, em presença do TiO₂. Nesse estudo experimental, conforme descrito por Koche (2011), buscou-se avaliar a influência da concentração de catalisador e do pH da solução sobre a eficiência de degradação do corante. Para isso, foram estudadas quatro concentrações de TiO₂ (0; 0,25; 0,5 e 0,75 g/L) e três diferentes valores de pH das soluções aquosas de azul de metileno (3, 5 e 8) onde foi realizado o ajuste do pH através da adição de soluções ácidas e básicas: Ácido Clorídrico (HCl) e Hidróxido de Sódio (NaOH), respectivamente.

As soluções aquosas de azul de metileno com TiO₂, dispostas em Becker de 2000 mL, foram submetidas a 10 minutos de agitação magnética em sala escura para adsorção e posteriormente expostas à radiação solar direta por duas horas (10h30min às 12h30min). As exposições solares se deram dias ensolarados entre os meses de setembro a novembro e nas coordenadas geográficas 5°12'43.4"S 37°19'14.6"W. Os testes foram feitos em triplicata. As primeiras amostras (0 min) eram retiradas antes das soluções serem expostas ao sol, em seguida, amostras de 5 mL eram coletadas a cada 30 minutos de exposição solar, para serem analisadas. Para verificar a influência da agitação da solução foram realizados testes em soluções com concentração de 0,5 g/L de catalisador e pH 8, sem agitação magnética.

Após a exposição solar, as amostras retiradas foram filtradas com um filtro Millipore Millex-GV de 0,22 μ m de espessura do furo para remoção do TiO₂ e depois foram submetidas à leitura da absorbância no espectrofotômetro Shimadzu UVmini-1240 na faixa de comprimento de onda de 664 nm, onde a absorbância é máxima para solução de azul de metileno. Para garantia de não interferência dessa filtragem sobre a coloração da solução e, portanto, sobre o resultado de absorbância foi feita filtragem também nas amostras sem catalisador (fotólise), esse procedimento permitiu constatar que não houve redução na absorbância após filtragem dessas amostras, como veremos nos resultados apresentados a seguir, ou seja, não há remoção do corante pela filtragem.

3. Resultados

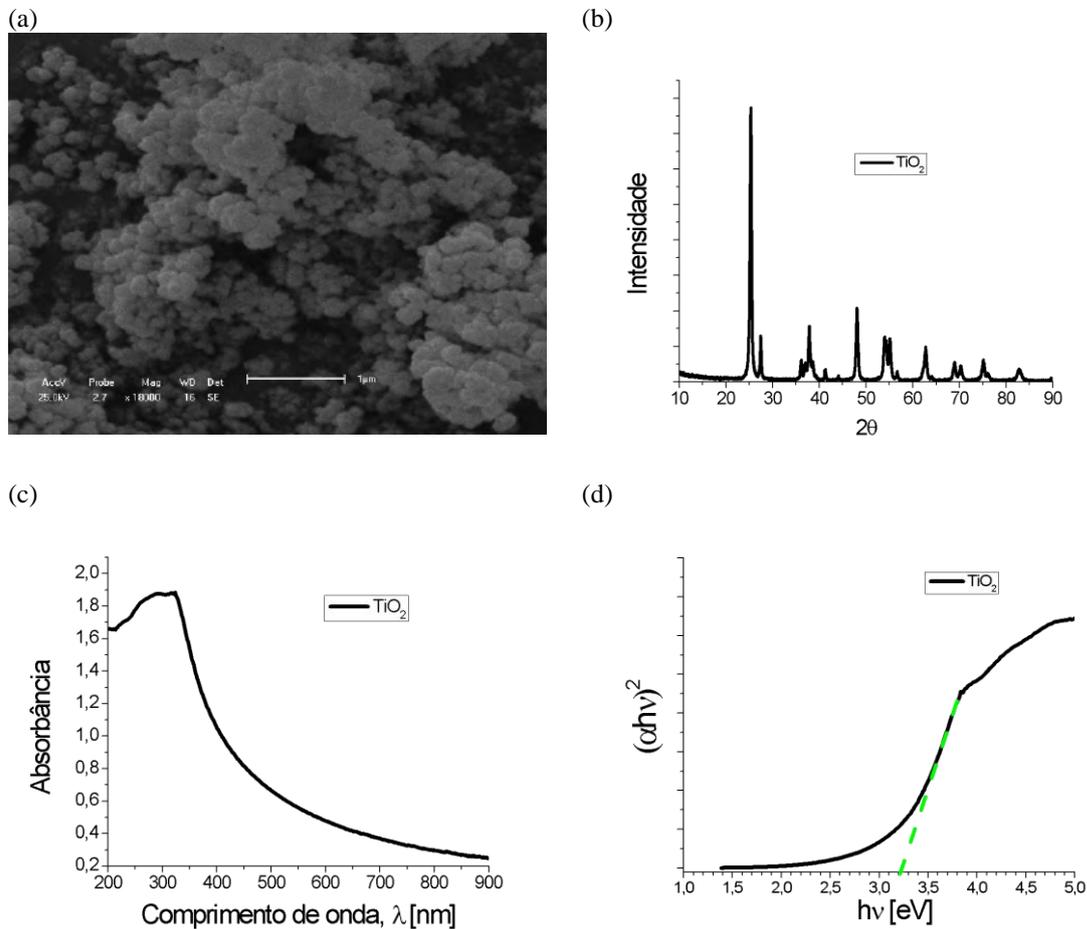
3.1 Caracterização das nanopartículas

A morfologia das nanopartículas foi caracterizada por MEV, como apresentado na Figura 1(a). É observado que os pós são nanopartículas de forma esférica e tamanho homogêneo, que apresentaram tendência a formação de nano-agregados e poros. Na Figura 1(b) é apresentado o gráfico de difração de raios-X (DRX) na faixa de 10 a 90° (2 θ). Pode ser observado que as nanopartículas tem estrutura cristalina constituídas das fases anatase e rutilo, com a fase anatase em maior quantidade, de acordo com a intensidade dos picos. O tamanho das partículas era de 20 nm, calculado usando a equação (1) de Scherrer.

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos\theta} \quad (1)$$

Onde D é o tamanho médio da partícula, λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética (0,154 nm), θ o ângulo de Bragg e B é a largura na metade da altura do pico máximo de difração ($25,4^\circ$).

Figura 1. Caracterização das nanopartículas (a) Imagens de MEV (b) Espectro de difração de raios-X (c) Espectro de absorbância UV-Vis (d) Estimativa de band gap.



Fonte: Autores.

Através do espectro de absorbância UV-Vis para as nanopartículas (Figura 1c) observa-se uma significativa absorção em um comprimento de onda menor que 400 nm, caracterizando absorção na região de luz UV-A (400-320 nm). Esse resultado permitiu o cálculo da energia band gap (E_g) utilizando a equação (2) obtida na literatura (López e Gómez, 2012).

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^n \quad (2)$$

Onde α , h , ν , E_g e A são o coeficiente de absorção, constante de Plank, frequência da luz, energia band gap e uma constante, respectivamente. O valor n indica o tipo de transição óptica de uma nanoestrutura ($n=1/2$ para a transição direta e $n=2$ para transição indireta), aqui foi considerado uma transição direta. A energia band gap, E_g , de diferentes semicondutores pode ser estimada a partir do gráfico $(\alpha hv)^2$ versus $h\nu$, onde a E_g foi obtida extrapolando a inclinação para $\alpha=0$ dando 3,19 eV como pode ser visto na Figura 1(d). O band gap do TiO_2 pode variar entre 3,02 e 3,2 eV de acordo com as fases rutilo e anatase, respectivamente (Slav, 2011; Reyes-Coronado *et al.*, 2008), portanto o resultado de band gap obtido aqui é

corroborado com o encontrado na literatura.

3.2 Degradação Fotocatalítica do Azul de Metileno

A avaliação da remoção do corante azul de metileno de solução aquosa foi feita após exposição da solução a luz solar natural direta na presença de um catalisador. Os resultados de performance fotocatalítica são apresentados em termos de degradação (%) do corante em função do tempo.

Para avaliar o efeito da concentração de catalisador sobre a eficiência de degradação fotocatalítica do corante foram realizados experimentos com adição de catalisador nas concentrações de 0,25; 0,5 e 0,75 g/L em solução aquosa de corante na concentração de 0,05 g/L e pH 8 sob condições de pressão atmosférica e agitação magnética. Um teste de fotólise (sem catalisador) foi realizado onde constatou-se que não houve degradação do corante após duas horas de exposição solar (Figura 2a). Entretanto, quando o catalisador foi adicionado houve um aumento expressivo na degradação do corante, indicando um caminho fotocatalítico. Resultado semelhante foi obtido por Hou, Hu e Zhu (2018) estudando degradação do azul de metileno por fotocatalise com TiO₂ como catalisador e iluminação por lâmpada xênon.

Os testes com o catalisador na concentração de 0,75 g/L na solução aquosa de azul de metileno resultaram em degradação de 99,5% do corante após duas horas de exposição solar. As concentrações de 0,5 g/L e 0,25 g/L obtiveram degradação de 96,8% e 91,5%, respectivamente, após as duas horas de experimento. Além disso, nota-se que após 90 minuto de exposição solar com a concentração de 0,75 g/L já ocorreu degradação de 98,8% do azul de metileno, resultado superior aos obtidos após 120 minutos de teste com 0,5 ou 0,25 g/L de catalisador. Assim, o incremento na quantidade de catalisador resultou em aumento na eficiência de fotocatalise, onde para a concentração de 0,75 g/L foi obtido o melhor resultado, dentre as concentrações estudadas. Lima da Silva et al. (2017) também encontraram aumento de eficiência fotocatalítica com o incremento na concentração de catalisador quando estudaram a degradação do fenol usando TiO₂ e radiação UV.

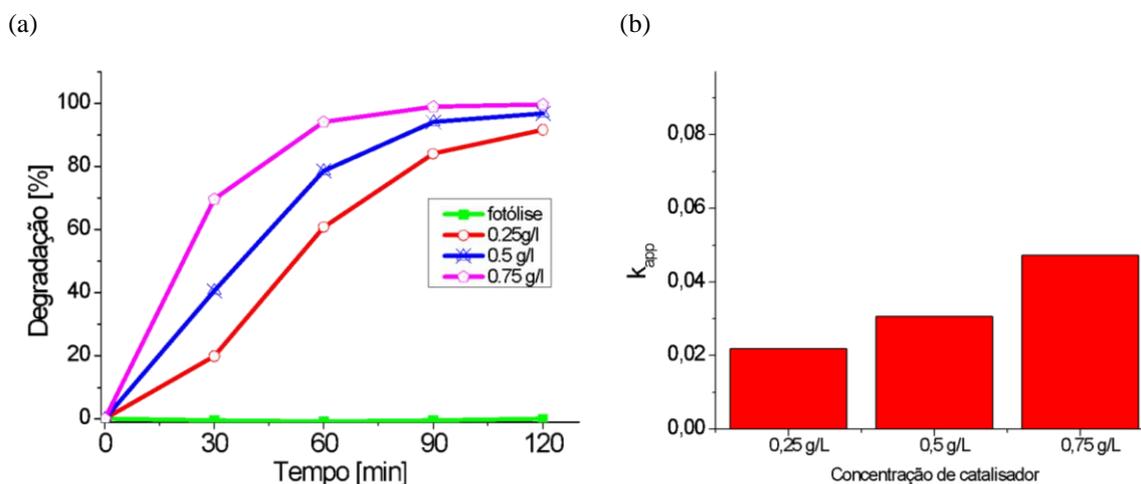
O estudo cinético foi realizado com intuito de entender a remoção do azul de metileno, de forma quantitativa. Desta forma, constatou-se que as reações de fotodegradação do corante seguiram o modelo de pseudo-primeira ordem, expresso pela equação (3).

$$\ln \left(\frac{C}{C_0} \right) = kt \quad (3)$$

Onde C₀ e C são as concentrações do corante nos tempos inicial e t, respectivamente, e k é a constante de taxa de reação. Ao plotarmos ln (C/C₀) em função de t obtemos uma reta cuja inclinação é o valor de k em min⁻¹. Os valores de taxa de reação são expressos aqui em valores de constante de taxa de degradação aparente, k_{app} (dado em min⁻¹), para as diferentes concentrações estudadas (Figura 2b), onde observa-se claramente que a taxa de degradação aumentou com o aumento da concentração de catalisador.

O aumento na quantidade de TiO₂ resulta em maior concentração de área superficial para adsorção do corante, possibilitando aumento na taxa de degradação do corante. É destacado na literatura (Abdellah *et al.*, 2018) que existe um nível de saturação de TiO₂, acima do qual o coeficiente absorção de fótons de luz diminui, devido ao aumento de turbidez da solução, que dificulta a absorção de fótons de luz provocando redução na eficiência de fotocatalise. Entretanto, no presente estudo não foi atingido esse nível.

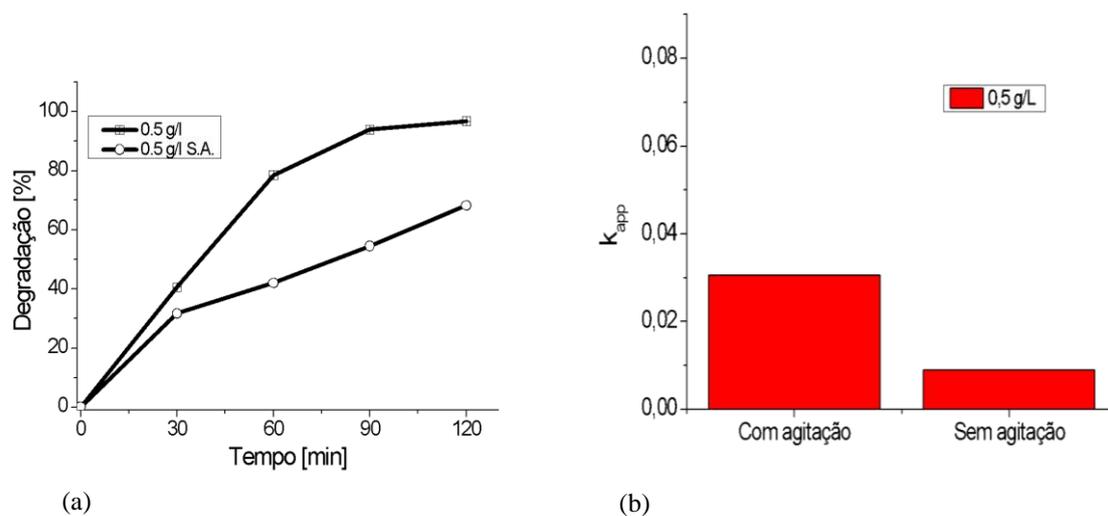
Figura 2. Influência da concentração de catalisador na solução sobre a eficiência de degradação do corante azul de metileno exposto a radiação solar natural em pH 8. (a) degradação do azul de metileno em função do tempo, (b) taxa de degradação aparente, k_{app} , em função da concentração de TiO_2 .



Fonte: Autores.

A influência da agitação magnética também foi estudada, onde uma solução com 0,5 g/L de catalisador foi exposta a radiação solar com e sem agitação magnética (S.A.) (Figura 3). Observa-se que a degradação do azul de metileno após duas horas de exposição solar, foi de 96,8%, para a solução com agitação e 68,2%, para a solução sem agitação. A agitação magnética tende a eliminar zonas mortas de reação que surgem pela deposição do catalisador (Chong *et al.*, 2010). Por isso, nos primeiros 30 minutos de exposição solar, a diferença de degradação foi pequena entre as soluções com e sem agitação, já que neste caso, o catalisador da solução sem agitação tinha tido pouca deposição. Porém, após os 30 minutos nota-se diferença significativa na taxa de degradação nas duas situações (com e sem agitação), devido a deposição do catalisador, que aumenta com o passar do tempo, caracterizando, portanto, surgimento de zonas mortas de reação, na solução sem agitação. O resultado de constante de taxa de degradação aparente, k_{app} , reforça o aumento da eficiência de degradação com agitação magnética.

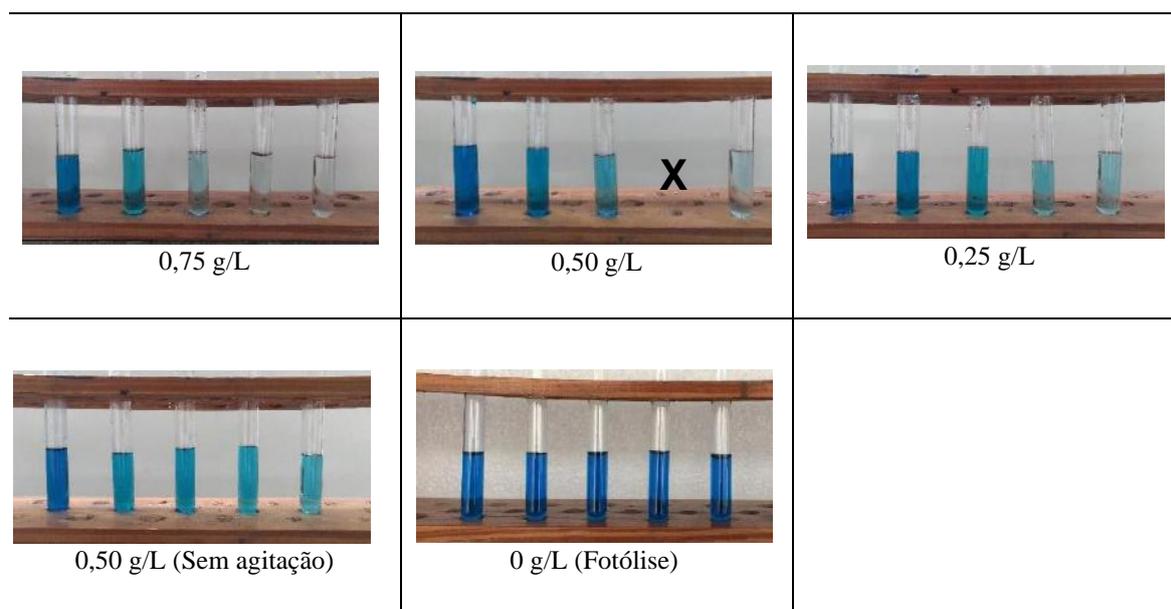
Figura 3. Influência da agitação magnética da solução sobre a eficiência de degradação do corante azul de metileno exposta a radiação solar natural na presença do TiO_2 (0,50 g/L). (a) degradação do azul de metileno em função do tempo de exposição solar, (b) taxa de degradação aparente nas condições com e sem agitação magnética.



Fonte: Autores.

Imagens das amostras coletadas após exposição solar são apresentadas na Figura 4, para as diferentes concentrações de catalisador testadas, onde constata-se a descoloração quase total da solução testada com a concentração de 0,75 g/L de TiO_2 . É destacado aqui a necessidade do catalisador na degradação do corante tendo em vista que não houve alteração na coloração da solução quando exposta a radiação sem a presença do catalisador (Fotólise).

Figura 4: Imagens demonstrando a influência da concentração de catalisador na variação de coloração no decorrer dos 120 minutos de exposição solar. Descoloração (da esquerda para direita: 0, 30, 60, 90, 120 min) (Soluções com pH 8).

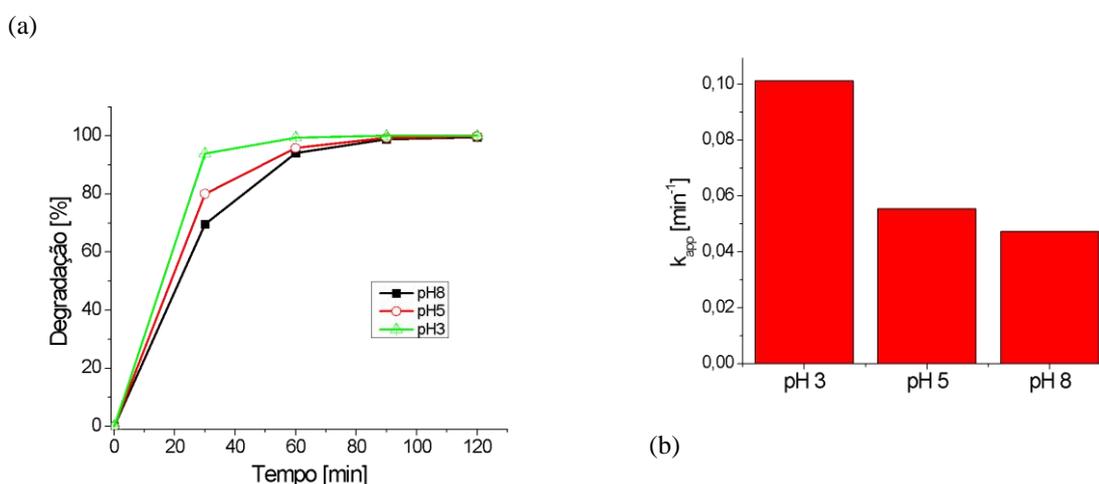


Fonte: Autores.

A influência do pH da solução sobre a degradação do azul de metileno é apresentada na Figura 5. Observa-se que com os três pH's estudados foi obtido mais de 99% de degradação do corante ao término dos 120 minutos de exposição solar. O melhor desempenho foi encontrado para o pH 3, onde com 30 minutos sob radiação já degradou mais de 90% do corante.

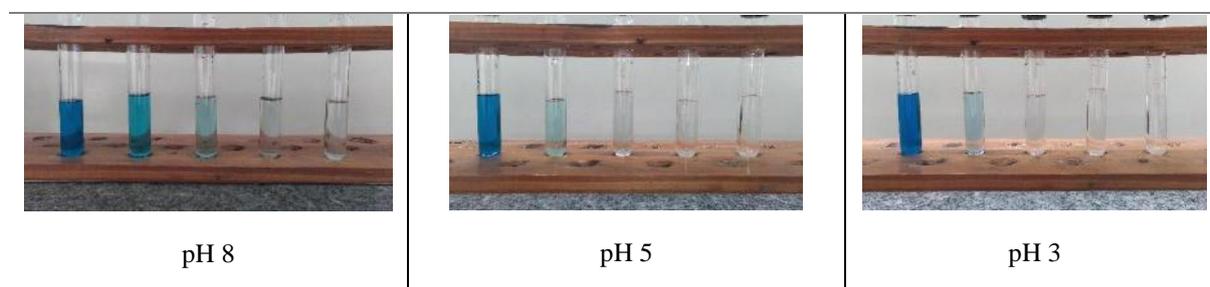
Pode ser visto através do resultado da constante de taxa de degradação aparente, k_{app} , que a eficiência de degradação foi significativamente aumentada com a redução do pH, com a melhor eficiência de degradação do azul de metileno encontrada como segue $pH\ 3 > pH\ 5 > pH\ 8$, onde o k_{app} saiu foi de 0,0473 para solução com pH 8 e atingiu o valor de 0,1012 com pH 3, ou seja, k_{app} mais do que dobrou com a mudança de um meio básico para um meio ácido. Imagens das amostras coletadas após exposição solar são apresentadas na Figura 6, onde nota-se a descoloração total das amostras após 90 minutos com pH 3.

Figura 5. Influência do pH da solução sobre a eficiência de degradação do corante azul de metileno exposto a radiação solar natural na presença do TiO_2 (0,75 g/L). (a) degradação em função do tempo, (b) taxa de degradação aparente, k_{app} para os três pH's estudados.



Fonte: Autores.

Figura 6. Imagens demonstrando a influência do pH da solução na variação de coloração no decorrer dos 120 minutos de exposição solar na presença do TiO_2 (0,75 g/L). Descoloração (da esquerda para direita: 0, 30, 60, 90, 120 min).



Fonte: Autores.

4. Discussão

No processo de fotocatalise heterogênea um catalisador é fotoexcitado através da irradiação de luz com energia maior que o seu band gap, a partir daí pares elétron/lacuna (e^-/h^+) são gerados e se estes não se recombinarem dão início à formação de radicais que podem agir na degradação de compostos orgânicos (Chowdhury *et al.* 2012). No caso do TiO_2 a luz absorvida

para sua excitação deve ter comprimento de onda abaixo de 400 nm, referente a faixa de luz UV, conforme verificado na Figura 1(c). Como as soluções foram expostas a radiação solar natural, e desta, apenas 5% compreende luz UV, a excitação direta do TiO₂ ocorre, porém, de acordo com a literatura, se dá de forma limitada (Kusumawardani, Sugiyarto e Prodjosantoso, 2021; Higashimoto, 2019; Sangareswari e Sundaram, 2015). Apesar disso, observou-se a degradação de mais de 90% do azul de metileno em até 30 minutos de exposição ao sol, na condição de 0,75 g/L de catalisador e pH 3, indicando alta atividade cinética (Figura 5). Bharati et al. (2017) estudaram a degradação de corantes sob radiação UV e solar na presença de TiO₂ e obtiveram 97% de degradação do corante azul de metileno após 90 min de exposição a luz solar, o que pode ser comparado ao resultado encontrado no presente trabalho, onde na condição de 0,75 g/L de catalisador e pH 8 foi observado 98% de degradação do corante após 90 min de exposição a radiação. Eles também observaram maior eficiência de degradação do corante azul de metileno quando exposto a luz solar em comparação quando exposto a radiação UV ($\lambda=254$ nm e 4,8 eV). Segundo eles, embora na condição de radiação UV os elétrons sejam facilmente excitados da banda de valência para a banda de condução em virtude da alta energia, a recombinação de elétrons e lacunas é também elevada, o que reduz a taxa de degradação do corante. Entretanto, sob luz solar o espectro de absorção inicia em $\lambda = 300$ nm, superior ao da luz UV, o que resulta em promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução com menor recombinação de elétrons e lacunas, favorecendo a maior geração de radicais ($\bullet\text{O}_2$ e $\text{OH}\bullet$). Estes radicais são responsáveis pelas reações de oxidação e redução para degradação do corante, logo, a maior presença de radicais conduz a maior taxa de degradação do corante. Brahmia (2015) encontrou resultado semelhante, com maior eficiência de degradação do azul de metileno quando exposto a radiação solar natural na presença de TiO₂ em comparação com o exposto a luz UV. Desta forma, fica evidenciada a eficiência no uso da luz solar natural para a degradação fotocatalítica de poluentes oriundos da indústria têxtil, tornando o processo ambientalmente amigável, por se tratar de uma fonte de energia renovável, bem como economicamente sustentável.

Verificou-se aqui, através dos testes de fotólise (Figura 2a) que na ausência do catalisador não houve degradação do corante, levando a sugerir que a oxidação do azul de metileno se dá apenas com a interferência do catalisador, tal fenômeno já tinha sido destacado por Pawar, Sedogdular e Gouma, 2018. Além disso, foi observado aumento na degradação do azul de metileno com o incremento de catalisador na solução, onde obteve-se maior degradação do corante na concentração de 0,75 g/L, o maior valor dentre as concentrações estudadas. Shathy et al. (2022) estudando a fotocatalise de azul de metileno usando B-ZnO/TiO₂ como catalisador observaram que a eficiência de remoção de azul de metileno de solução aquosa aumentou com o acréscimo na dosagem de catalisador. Segundo eles essa maior eficiência se deu devido a maior disponibilidade de locais ativos no catalisador para formação de radicais hidroxila e superóxidos, que contribuem para as reações de degradação do corante. Porém eles também notaram que quando a quantidade de catalisador foi muito alta houve uma queda na eficiência de degradação do corante, isso porque nessas condições o excesso de catalisador age espalhando os fótons de luz, bem como bloqueando a penetração da radiação.

O presente estudo permitiu verificar que o pH da solução exerceu grande efeito sobre a cinética de degradação do corante, onde a constante de taxa de reação aparente, k_{app} foi de 0,0473 para os testes com pH 8 e chegou a 0,1012 em pH 3 (Figura 5b). Esse efeito pode ser discutido com base no ponto de carga zero (PZC) do catalisador. O PZC do TiO₂ (Degussa P25) é 6,8 (Alkaim *et al.*, 2014), onde, em meio básico ou ácido a carga na superfície do TiO₂ segue as equações a seguir:



De acordo com as equações (4) e (5), a superfície do catalisador é negativamente carregada em meio básico (pH>6,8)

e positivamente carregada em meio ácido ($\text{pH} < 6,8$), isso ocorre devido ao seu caráter anfotérico. Na Figura 5 observa-se que a eficiência de degradação do corante foi significativamente melhorada com a redução do pH. Resultado similar foi encontrado por Yao e Wang (2010) estudando descoloração fotocatalítica do azul de metileno sob radiação UV na presença de dióxido de titânio. Onde com pH 2 observaram uma eficiência de degradação do corante superior a degradação encontrada em pH 9. Eles destacaram que em meio ácido o catalisador se encontra positivamente carregado e, portanto, exerce repulsão eletrostática às moléculas do corante catiônico azul de metileno. Porém, segundo eles, esse efeito foi pequeno sobre a degradação fotocatalítica do corante, já que nessas condições há tendência dos elétrons (negativos) se dirigirem para a superfície do catalisador, positivamente carregado (TiOH_2^+), o que favorece a reação do elétron com as moléculas de oxigênio ao redor do TiO_2 formando os radicais oxidantes $\bullet\text{O}_2^-$ e $\bullet\text{OOH}$, portanto, acelerando a degradação. Al-shamali (2013), em seu estudo de degradação do azul de metileno exposto ao sol com partículas de TiO_2 , encontrou melhores resultados de degradação do azul de metileno em meio ácido (pH 4).

5. Conclusão

Neste trabalho buscou-se estudar a aplicação da luz solar natural na remoção do corante azul de metileno de solução aquosa, através do processo de fotocatalise heterogênea com nanopartículas de TiO_2 (Degussa P25). Os resultados de espectro de absorvância UV-Vis para as nanopartículas permitiram concluir que o TiO_2 só pode ser excitado por absorção de luz UV, uma pequena fração da radiação solar, o que poderia limitar o processo de fotocatalise. Apesar disso, verificou-se alta atividade cinética de fotodegradação do azul de metileno quando exposto a luz solar natural. Desta forma sugere-se que a fotocatalise se deu por excitação direta do TiO_2 pela captação da radiação UV pertencente a luz solar natural e que esta foi favorecida pela alta incidência de radiação UV observada na região do semiárido brasileiro, onde os testes foram realizados. Foi possível concluir que a melhor condição em termos de eficiência de degradação foi com 0,75 g/L de catalisador e pH 3, ou seja, a maior concentração de catalisador estudada resultou em maior degradação do corante, bem como, a eficiência do processo é melhorada em meios ácidos. Constatou-se, também, que a agitação da solução exposta a radiação solar contribuiu significativamente para a eficiência de remoção do azul de metileno da solução.

Em trabalhos futuros sugere-se a utilização da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) para verificação de possível geração de subprodutos a partir da degradação do corante azul de metileno ou completa mineralização do corante, sendo possível, assim, compreender o caminho do processo fotocatalítico.

Agradecimentos

Agradecemos à Pro-Reitoria de Pesquisa do IFRN – PROPI pelo suporte financeiro e pela colaboração do laboratório LabPlasma da Universidade Federal do Semi-arido - UFERSA na caracterização das nanopartículas.

Referências

- Abdellah, M. H., Nosier, S. A., El-Shazly, A. H. E., Mubarak, A. A. (2018). Photocatalytic decolorization of methylene blue using TiO_2/UV system enhanced by air sparging. *Alexandria Engineering Journal*, 57, 3727–3735.
- Alkaim, A. F., Aljeboree, A. M., Alrazaq, N. A., Baqir, S. J., Hussein, F. H. & Lilo, A. J. (2014). Effect of pH on Adsorption and Photocatalytic Degradation Efficiency of Different Catalysts on Removal of Methylene Blue. *Asian Journal of Chemistry*, 26(24), 8445-8448.
- Al-Shamali, S. S. (2013). Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in the Presence of TiO_2 Catalyst Assisted Solar Radiation. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 7(4), 172-176.
- Bharati, B., Sonkar, A. K., Singh, N., Dash, D. E., Rath, C. (2017). Enhanced photocatalytic degradation of dyes under sunlight using biocompatible TiO_2 nanoparticles. *Materials Research Express*, 4. doi.org/10.1088/2053-1591/aa6a36
- Borges, M. E., Sierra, M., Cuevas, E., García, R. D. E Esparza, P. (2016). Photocatalysis with solar energy: Sunlight-responsive photocatalyst based on TiO_2 loaded on a natural material for wastewater treatment. *Solar Energy*, 135, 527–535, Jun. 2016.

- Brahmia, O. (2016). Photocatalytic Degradation of a Textile Dye under UV and Solar Light Irradiation Using TiO₂ and ZnO nanoparticles. *Journal of Advances in Chemical Engg., & Biological Sciences (IJACEBS)*, 3(2), 225-227. doi.org/10.15242/IJACEBS.U1016204
- Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K. & Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *water research*, 44, 2997-3027.
- Chowdhury, P., Moreira, J., Gomaa, H. & Ray, A. K. (2012). Visible-Solar-Light-Driven Photocatalytic Degradation of Phenol with Dye-Sensitized TiO₂: Parametric and Kinetic Study. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 4523-4532, Mar. 2012.
- Higashimoto, S. (2019). Titanium-Dioxide-Based Visible-Light-Sensitive Photocatalysis: Mechanistic Insight and Applications. *Catalysts*, 9, 201.
- Hou, C., Hu, B. & Zhu, J. (2018). Photocatalytic Degradation of Methylene Blue over TiO₂ Pretreated with Varying Concentrations of NaOH. *Catalysts*, 8, 575-588. doi:10.3390/catal8120575.
- Jawad, A. H., Abdulhameed, A. S. & Mastuli, M. S. (2020). Acid-fractionalized biomass material for methylene blue dye removal: a comprehensive adsorption and mechanism study. *Journal of Taibah University for Science*, 14(1), 305-313, DOI: 10.1080/16583655.2020.1736767
- Koche, J. C. (2011). Fundamentos de metodologia científica: teoria da ciência e iniciação à pesquisa. Petrópolis, RJ : Vozes.
- Kusumawardani, C., Sugiyarto, K. H. & Prodjosantoso, A. K. (2021). The Influence of pH on the Nitrogen-doped TiO₂ Structure and Its Photocatalytic Activity on Methylene Blue Degradation. *Molekul*, 16(3), 269 – 279.
- Lima da Silva, R. C., Alves Jr, C., Mallak, R. S. C. & Vitoriano, J. O. (2017). Fotocatálise Heterogênea com Luz UV para Tratamento de Água, In: Arminda Saconi Messias; Lilian Costa. (Org.), *Rios urbanos limpos: possibilidades e desafios*, (pp.914-923), Recife: FASA.
- López, R. & Gómez, R. (2012) Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 61, 1–7.
- Melo, M. M. M. *et al.* (2016). Aplicação da fotocatalise solar heterogênea em efluente oriundo de indústrias têxteis. In *Anais do Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental*. Campina Grande, PB.
- Oliveira, M. M. F. (2013). Radiação ultravioleta/ índice ultravioleta e câncer de pele no brasil: condições ambientais e vulnerabilidades sociais. *Revista Brasileira de Climatologia*, 13, 60-73.
- Reyes-Coronado, D., Rodríguez-Gattorno, G., Espinosa-Pesqueira, M. E., Cab, C., De Coss, R. & Oskam, G. (2008). Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. *Nanotechnology*, 19, 1-10, doi: 10.1088/0957-4484/19/14/145605.
- Sangareswari, M. & Sundaram, M. M. A. (2015). Comparative Study on Photocatalytic Efficiency of TiO₂ and BiVO₄ Nanomaterial for Degradation of Methylene Blue Dye under Sunlight Irradiation. *Journal of Advanced Chemical Sciences*, 1(2), 75–77.
- Shathy, R.A., Fahim, S.A., Sarker, M., Quddus, M.S., Moniruzzaman, M., Masum, S.M. & Molla, M.A.I. (2022). Natural Sunlight Driven Photocatalytic Removal of Toxic Textile Dyes in Water Using B-Doped ZnO/TiO₂ Nanocomposites. *Catalysts*, 12, 308. <https://doi.org/10.3390/catal12030308>.
- Silva, E. L., Rocha, E. M. R., Silva, E. S., Porto, C. A. & Medeiros, M. M. (2016). Aplicação do processo de fotocatalise solar homogênea (UV/H₂O₂) na degradação do corante azul de metileno. In *Anais do Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental*. Campina Grande, PB.
- Slav, A. (2011). Optical characterization of TiO₂-Ge nanocomposite films obtained by reactive magnetron sputtering. *Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 6, 915–920.
- Teixeira, C. P. A. B. & Jardim, W. F. (2004). Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos. *Caderno temático*, 3.
- Yao, J. & Wang, C. (2010) Decolorization of Methylene Blue with TiO₂ Sol via UV Irradiation Photocatalytic Degradation. *International Journal of Photoenergy*, 2010, 1-6, doi:10.1155/2010/643182.