



63º Congresso Brasileiro de Química  
05 a 08 de novembro de 2024

Salvador - BA

## SÍNTESE SUSTENTÁVEL DE FOTOCATALISADORES BASEADOS EM ÓXIDO DE FERRO COM REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUO DE GOIABA

Igor A. Rodrigues<sup>1</sup>; Thaianne S. dos Santos<sup>3</sup> Marluce .O. G. Souza<sup>2</sup>

[Igorr.andrader@gmail.com](mailto:Igorr.andrader@gmail.com)<sup>1</sup>; [taisikeira@hotmail.com](mailto:taisikeira@hotmail.com)<sup>2</sup>; [mosouza@uneb.br](mailto:mosouza@uneb.br)<sup>3</sup>;

**Palavras-Chave:** Fotocatálise heterogênea, óxido de ferro, biomassa.

### Introdução

Considerando que o desenvolvimento sustentável requer uma sociedade com equilíbrio social, econômico e ambiental há necessidade de buscar formas de atuação, nos diversos setores, com base nesses pilares. Nesse sentido no ramo industrial e agroindustrial, com demanda de produção ascendente, resultando na geração de toneladas de resíduos líquidos e sólidos, há necessidade de evitar graves problemas ambientais (AL HAMED, *et al.* 2023)

Entre as estratégias ambientalmente sustentáveis são estudadas formas de reaproveitamento desses resíduos sabendo da riqueza que estes insumos apresentam agregando valor ao que seria descartado como rejeito. Já existem diversas formas de reutilização de resíduos agroindustriais, além de estudos encontrados na literatura, entretanto ainda há um vasto campo para outros desenvolvimentos, considerando a quantidade e as melhorias que devem ser realizadas (DO NASCIMENTO, *et al.* 2020).

Entre as distintas alternativas para minimizar os impactos ambientais causados pelos resíduos agroindustriais, pode-se destacar o uso na produção de material carbonáceo, a exemplo de compósitos baseados em óxidos de ferro para emprego em tratamento de efluentes (DA SILVA, *et al.* 2021).

Os óxidos de ferro são amplamente utilizados devido à sua facilidade de síntese e suas propriedades físico-químicas, que os tornam adequados para aplicações em tratamentos de efluentes industriais, medicinais, entre outros. Quando combinados com material carbonáceo são obtidos compósitos com as propriedades que são promissoras para uso em remediação ambiental.

Entre os métodos de síntese de materiais baseados em óxidos de ferro podem ser citados síntese por combustão em solução, a decomposição térmica, síntese hidrotérmica e a precipitação que podem conduzir a diferentes fases de óxido de ferro com distintas de propriedades magnéticas, texturais e estruturais (CASTRO, *et al.* 2021).

A síntese de precipitação apresenta simplicidade na execução, bom rendimento e facilidade de obtenção de partículas magnéticas, utilizando apenas um sal precursor e um agente precipitante em meio alcalino, a exemplo dos hidróxidos de amônia e de potássio, (PANG, 2020). O controle de pH e força iônica para obtenção na formação das partículas se faz necessário, para controlar a granulometrias das partículas e/ou morfologia.



63º Congresso Brasileiro de Química  
05 a 08 de novembro de 2024

Salvador - BA

Dessa forma a precipitação é adequada para a produção de material baseado em óxido de ferro e biomassa para aplicação em tratamento de efluentes em meio aquoso, especificamente em fotocatalise heterogênea de corantes e fármacos.

A fotocatalise heterogênea, um Processo Oxidativo Avançado, consiste na irradiação de energia luminosa em um semicondutor para geração de pares elétron/lacuna que induzem reações de oxirredução e formação de espécies radicalares para mineralização dos contaminantes. Esse método apresenta pode conduzir à mineralização total dos compostos orgânicos no meio, sendo essa uma vantagem em relação a outras formas de tratamento (SINAR MASHURI, *et al.* 2020).

Considerando o exposto e aspectos da sustentabilidade ambiental, o presente trabalho teve como objetivo sintetizar, por precipitação, novos materiais semicondutores baseados em óxidos de ferro e material carbonáceo, oriundos de sementes de goiaba. Foram usados os precipitantes hidróxido de potássio e de amônio. Os compósitos obtidos foram empregados na fotocatalise heterogênea do corante têxtil Azul de Metileno e do fármaco Cloridrato de Propranolol, utilizados como sistemas modelo.

## **Materiais e Métodos**

### ***Obtenção dos materiais***

O óxido de ferro foi preparado adicionando 15 mL do agente precipitante ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 6 mol  $\text{L}^{-1}$ , ao béquer de 500 mL. Em seguida, utilizando uma bomba peristáltica de dois canais, gotejou-se simultaneamente ( $\text{Fe}(\text{NO}_3) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 1 mol  $\text{L}^{-1}$  e o restante do agente precipitante ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) ao béquer, mantendo o pH 10, com o sistema em agitação. Após formar o precipitado, o sistema foi mantido em agitação por 30 minutos a temperatura ambiente, seguido de centrifugação (250 rpm, 5 min). O gel obtido foi lavado quatro vezes com água ultrapura a 60 °C para eliminar os íons nitratos. Depois das lavagens, o gel foi seco na estufa (4h a 100 °C), seguido de mais 20h a 60 °C, em seguida moído e tamizado com peneira de 80 mesh, dando origem à amostra SG. O mesmo procedimento foi utilizado para produção da amostra SGP, substituindo o agente precipitante por ( $\text{KOH}$ ) 6 mol  $\text{L}^{-1}$ .

Na obtenção dos compósitos óxido de ferro material carbonáceo, foi realizado o mesmo procedimento descrito, no parágrafo anterior, na presença da semente de goiaba previamente tratada, dando origem às amostras FCGP1(precipitante hidróxido de amônio) e FCGP2( precipitante hidróxido de potássio).

### **Caracterização dos materiais**

As amostras foram caracterizadas por Análise Termogravimétrica (TG/DTG e DTA) Espectroscopia Ultravioleta-Visível com Reflectância Difusa (UV-DRS) e Difração de raios X (DRX).

Os testes fotocatalíticos foram usando solução do cloridrato de propranolol (20 mg  $\text{L}^{-1}$ ) e com corante azul de metileno (70 mg  $\text{L}^{-1}$ ) com adição de 0,2 g dos fotocatalisadores, pré-definida como massa ótima. O sistema foi mantido a 30°C (Temperatura interna) e 15°C (Temperatura externa) com o auxílio de um banho termostático. A suspensão ficou 30 minutos no escuro, sob agitação e, em seguida, foi irradiada por uma lâmpada de vapor de mercúrio (125W). Foram retiradas alíquotas de 3mL, em intervalos de 5 a 90 minutos, Este mesmo procedimento foi utilizado para a solução com fármaco. Por fim foi centrifugado e os valores



63º Congresso Brasileiro de Química  
05 a 08 de novembro de 2024

Salvador - BA

de absorvância foram determinados em um espectrofotômetro UV-visível em comprimento de onda de 289 nm (fármaco) e 664 nm (azul de metileno).

### **Resultados e Discussão**

A síntese por precipitação é um processo amplamente utilizado na produção de uma variedade de materiais, desde compostos iônicos até nanopartículas, óxidos e muitos outros. De acordo com Filho e Serra (2015), a supersaturação desempenha o papel de força motriz no sistema de precipitação, sendo possível atingi-la por meio de diversos fatores, incluindo a introdução do agente precipitante. A cristalização, resultando na formação do precipitado, ocorre em virtude de uma supersaturação significativamente elevada.

As características do material são determinadas pelo mecanismo de nucleação, crescimento do núcleo e envelhecimento do sistema, todos influenciados por fatores como pH, temperatura, intensidade iônica e concentração dos reagentes. Esses parâmetros foram cuidadosamente controlados nesta síntese por meio do uso excessivo do agente precipitante e da manipulação do pH, sendo este último importante para formação de núcleos mais uniformes. Na literatura há trabalhos com a utilização de diferentes tipos de agentes precipitantes, como NaOH, KOH e o  $\text{NH}_4\text{OH}$ , porém a alternativa de usar o  $\text{NH}_4\text{OH}$  e KOH se deu devido a estudos anteriores do grupo de pesquisa e a possibilidade de comparação existente entre os agentes precipitantes (SOUZA, *et al.* 2020).

A principal característica a se analisar entre o uso do hidróxido de potássio (KOH) e o hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) na síntese por precipitação química está associada a questões ambientais, no qual o hidróxido de potássio possui vantagens. Diante do menor risco de toxicidade, pois é menos nocivo aos seres vivos. Menor acidificação, devido ao hidróxido de amônio, pode reagir com ácidos na atmosfera e contribuir para a acidificação do meio ambiente. Isso pode afetar negativamente ecossistemas terrestres e aquáticos, enquanto o hidróxido de potássio por ser uma base forte, não contribui para a acidificação. Levando em consideração a utilização do hidróxido de amônio como agente precipitante, a reação de dissociação pode levar a formação de  $\text{NH}_4^+$ , assim a forma não ionizada não predomina no meio (MONERÓ, *et al.* 2014).

### **DRX**

Analisando os perfis de DRX do óxido de ferro, foram observados picos alargados em  $2\theta$  11,44°, 22,25°, 35,19°, 42°, 53°, 62,75° e 75,69°, característicos de materiais mal cristalizados ou com partículas pequenas. As reflexões coincidem com alguns picos observados na ficha cristalográfica da goetita (ICDD 01-081-0463 e 01-029-0713), o que está em concordância com a fase obtida pelo método de síntese aplicado (ZHANG, *et al.* 2017). Os perfis referentes às amostras obtidas na presença das semente de se assemelham ao da goetita, entretanto só foram observados picos em  $2\theta$  21,62°; 34,23°; e 61,56°, ou seja desaparecimento de alguns picos e alteração na posição de outros, sugerindo a formação do composto.

### **Reflectância Difusa**

A partir dos espectros de absorção na região do UV-vis foi possível obter o valor de *band gap* (Tabela 1) dos semicondutores. Verificou-se que as amostras (FCGP1), (FCGP2), (SG), (SGP) exibiram valores de *band gap* típicos de materiais baseados em óxidos de ferro,

os valores do *band-gap* foram calculados através da função de *Kubelka-Munk*, que relaciona o coeficiente de absorção ( $\alpha$  ou  $k$ ) e o coeficiente de espalhamento ( $s$ ) conforme Equação 1. A inserção da biomassa alterou ligeiramente a energia de *band gap* (FCGP1 e FCGP2) em relação aos óxidos de ferro puro (SG e SGP).

#### Equação 1

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R = k/s$$

Os valores de *band gap* foram calculados extrapolando-se segmento linear da reta gerada a partir do gráfico de  $[(F(R) / hv)]^{1/2}$  versus energia dos fótons ( $h\nu$ ), admitindo uma transição direta (DE CASTRO, 2019).

Tabela 1. Valores do Band Gap

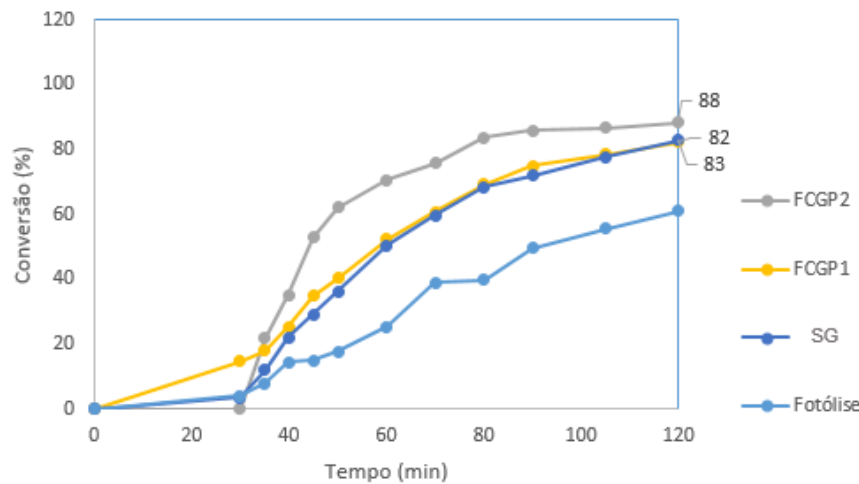
<i>Amostras</i>	<i>band gap (eV)</i>
FCGP1	1,65
FCGP2	1,51
SG	1,41
SGP	1,48

De acordo com a literatura, os valores típicos de *band gap* estão na faixa de 1,9 a 2,2 eV (SIMÃO *et al.*, 2022). Os menores valores de *band gap* em óxidos de ferro obtidas por podem ocorrer devido a uma série de fatores que afetam as propriedades físico químicas do material. Entre eles, estão o tamanho de partícula. Isso ocorre porque os elétrons e buracos têm níveis de energia discretos em nanoestruturas, em oposição aos níveis de energia contínuos em partículas maiores. Os picos largos observados nos perfis de DRX podem estar relacionados a partículas dos óxidos de ferro formadas em tamanhos manométricos nas condições de síntese CASTRO, *et al.* 2024).

#### Testes fotocatalíticos

Os desempenhos fotocatalíticos dos materiais obtidos foram avaliados empregando uma solução de propranolol (Figura 1).

Figura 1. Conversão do cloridrato de propranolol

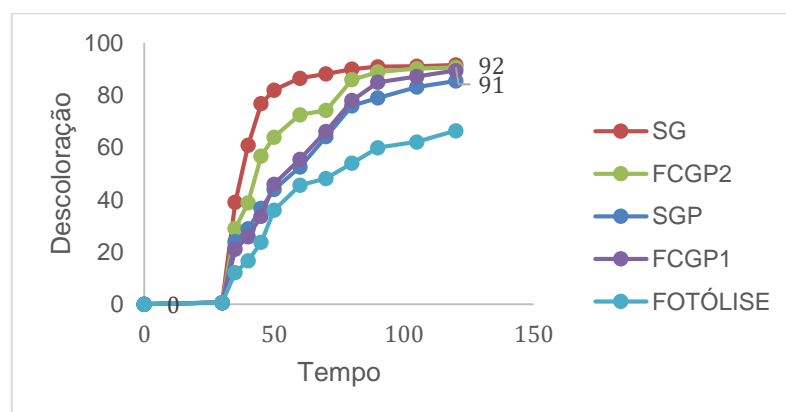


As curvas mostram que a amostra (FCGP2) promoveu uma maior conversão, crescente ao longo do tempo, alcançando 88% em 120 minutos de teste sendo significativamente superior à fotólise que descoloriu 61%. Esses resultados mostram que a inserção da semente de goiaba favoreceu as propriedades fotocatalíticas, ou seja, as reações dos elétrons e lacunas com as espécies adsorvidas originando os radicais responsáveis pela degradação do reagente orgânico.

As reações redox internas ao catalisador aumentam o tempo de recombinação dos pares elétron lacuna, que ficam mais disponíveis para reagir com poluentes orgânicos, aumentando a degradação dos mesmos.

A Figura 2 mostra a descoloração da solução do azul de metileno em função do tempo de teste fotocatalítico. De um modo geral os materiais apresentaram desempenho significativamente superior ao da fotólise, destacando-se as amostras SG e FCGP2, atingindo 92% e 91% de descoloração, respectivamente, em 120 minutos.

**Figura 2.** Descoloração do corante Azul de Metileno



Ambas amostras apresentaram perfis de descoloração similar, com porcentagem de degradação acima de 90% após a reação. As amostras FCGP1 e SGP obtiveram desempenho abaixo de 90%, com 88 e 86% de descoloração respectivamente.



63º Congresso Brasileiro de Química  
05 a 08 de novembro de 2024

Salvador - BA

## Conclusões

Foram obtidos novos materiais por precipitação, em condições de síntese controladas e inserindo resíduos de semente de goiaba, após tratamento adequado. Os materiais apresentaram fases associadas à goetita e a material carbonáceo, e valores de *band gap* característicos de partículas com tamanho nanométrico. De um modo geral os materiais apresentaram desempenho na fotocatalise do propranolol significativamente superior ao da fotólise, destacando-se a amostra FCGP2, com conversão superior às demais, durante todo o tempo de teste, atingindo 88% em 120 minutos. Os compósitos mostraram-se ativos também na fotocatalise do azul de metileno, sendo o melhor desempenho da amostra SG, seguida do FCGP2, atingindo 91 e 92% de descoloração, respectivamente.

Pode-se inferir que as condições de síntese controladas, observando aspectos da sustentabilidade ambiental, utilizando KOH, como precipitante, e resíduo da semente de goiaba, favorece a obtenção de semicondutores com propriedades adequadas e bom desempenho na fotocatalise heterogênea de fármacos e corantes.

## Agradecimentos

A UNEB e PGQA pelo espaço concedido, à Capes e a Finep pelo apoio financeiro e ao Grupo de Pesquisa de Materiais e Catálise (GPMC) pelas discussões e contribuições.

## Referências

AL HAMED, F.H.; KANDHAN, K.; LIU, Y.; REN, M.; JALEEL, A.; ALYAFEI, M.A.M.: Waste water irrigation: A promising way for future sustainable agriculture and food security in the United Arab Emirates. *Water* 15, 2284 (2023).

CASTRO, L. M. F.; HUAMAN, N. R. C.; SOUZA, M. O. G. Solution combustion synthesis of new composites based on iron oxide and mango waste for heterogeneous photocatalysis with UV and solar radiation. *Waste and Biomass Valorization*, 2024.

CASTRO, L. M. F.; SOUZA, M. O. G. Effects of the addition of mango residue on solution combustion synthesis of iron oxides. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, p. 1-9, 2021.

SOUZA, M. O. G.; DOS SANTOS, M. V. R.; CASTRO, L. M. F.; DA SILVA, C. P. (2019). Production and in situ transformation of hematite into magnetite from the thermal decomposition of iron nitrate or goethite mixed with biomass. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 139(3), 1731–1739.

DE CASTRO, L. M. F. Obtenção de novos materiais baseados em Óxidos de ferro e resíduo de manga pelo método da combustão para Fotocatalise Heterogênea. Dissertação de Mestrado. Salvador, BA, Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade do Estado da Bahia, 2019.

DA SILVA, C. P.; SILVA, F. S.; SOUZA, M. O. G. IMPLICAÇÕES E APLICAÇÕES DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR IMPLICATIONS AND APPLICATIONS OF SUGARCANE BAGASSE. IMPLICAÇÕES E APLICAÇÕES DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR IMPLICATIONS AND APPLICATIONS OF SUGARCANE BAGASSE, p. 1-388–416, 2021.

DO NASCIMENTO, V. et al. RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS: UMA ALTERNATIVA PROMISSORA E SUSTENTÁVEL NA PRODUÇÃO DE ENZIMAS POR MICRORGANISMOS. Congresso Internacional da Agroindústria, 2020.



63º Congresso Brasileiro de Química  
05 a 08 de novembro de 2024

Salvador - BA

SOUZA, M. O. G. et al. Produção e transformação in situ de hematita em magnetita a partir da decomposição térmica de nitrato de ferro ou goethita em mistura com biomassa. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 139, n. 3, pág. 1731-1739, 2020.

SIMÃO, L.; HOTZA, D.; RAUPP-PEREIRA, F.; LABRINCHA, J. A.; MONTEDO, O. R. K. Wastes from pulp and paper mills - a review of generation and recycling alternatives. *Cerâmica*, São Paulo, v. 68, n. 383, p. 531-541, 2022.

SINAR MASHURI, Salma Izati et al. Photocatalysis for organic wastewater treatment: From the basis to current challenges for society. *Catalysts*, v. 10, n. 11, p. 1260, 2020.

PANG, Y. L. et al. Fotocatalisadores baseados em biomassa para aplicações ambientais. In: *Nanofotocatálise e Aplicações Ambientais*. Springer, Cham, 2020. p. 55-86.

ZHANG, Fan et al. Optimizing decolorization of methyl blue solution by two magnetic hydroxyapatite nanorods. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 65, p. 269-275, 2017.