

16º Congresso de Inovação, Ciência e Tecnologia do IFSP - 2025

FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA PARA REMOÇÃO DE CORANTES EM SISTEMAS AQUOSOS UTILIZANDO TiO_2 : UM ESTUDO EXPLORATÓRIO

PAULO H. E. FALSETTI¹, GABRIELLY B. DE O. SOARES², DOUGLAS M. DA S. D. DUQUE³,
VAGNER R. DE MENDONÇA⁴

¹ Doutorando em Ciência dos Materiais, Bolsista Capes, UFSCar, Campus Sorocaba, paulohefal7@gmail.com

² Estudante de Técnico em Eletromecânica concomitantemente ao Ensino Médio, Bolsista PIBIC, IFSP, Campus Itapetininga, soaresgabrielly97@gmail.com

³ Técnico de Laboratório de Química, Bolsista PIBIC – EM, IFSP, Campus Itapetininga, douglas.duque@ifsp.edu.br

⁴ Professor EBT, IFSP, Campus Itapetininga, vrm@ifsp.edu.br

Área de conhecimento (Tabela CNPq): 1.06.03.01-8 – Cinética Química e Catálise

RESUMO: A catálise heterogênea utilizando nanomateriais, especialmente semicondutores ativados por radiação, é denominada fotocatalise heterogênea, destacando-se pelo seu alto potencial de aplicação na remediação de poluentes em meio líquido. A fim de analisar o potencial dos materiais, corantes orgânicos como azul de metileno (MB) e rodamina B (RB) são amplamente utilizados como moléculas modelo em estudos de fotodegradação devido à facilidade de monitoramento por espectrofotometria. Entre os semicondutores, o dióxido de titânio (TiO_2) é o mais estudado, embora outros materiais também apresentem potencial. Desta forma, este trabalho teve como objetivo validar um sistema de fotoreação e comparar a atividade fotocatalítica do TiO_2 comercial e de amostras sintetizadas pelo método hidrotérmico. Os ensaios foram conduzidos no IFSP – Campus Itapetininga, empregando MB e RB como corantes modelo e monitorando a degradação por espectrofotometria UV-Vis. Os resultados mostraram que o TiO_2 comercial apresentou alta eficiência fotocatalítica, validando o sistema. Entre as amostras sintetizadas, o “ TiO_2 – Sobrenadante” demonstrou desempenho superior ao “ TiO_2 – Precipitado”, possivelmente devido ao menor tamanho de partícula. Conclui-se que as condições de síntese influenciam diretamente a atividade fotocatalítica, reforçando a importância do controle morfológico para o desenvolvimento de materiais mais eficazes na descontaminação de águas.

PALAVRAS-CHAVE: fotocatalise heterogênea; dióxido de titânio; nanomateriais; corantes orgânicos; síntese hidrotérmica; remediação de águas.

HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS FOR THE REMOVAL OF DYES IN AQUEOUS SYSTEMS USING TiO_2 : AN EXPLORATORY STUDY

ABSTRACT: Heterogeneous catalysis using nanomaterials, especially radiation-activated semiconductors, is referred to as heterogeneous photocatalysis, standing out for its high application potential in the remediation of pollutants in liquid media. In order to evaluate the potential of these materials, organic dyes such as methylene blue (MB) and rhodamine B (RB) are widely used as model molecules in photodegradation studies due to the ease of monitoring by spectrophotometry. Among semiconductors, titanium dioxide (TiO_2) is the most studied, although other materials also show potential. Thus, this work aimed to validate a photoreaction system and compare the photocatalytic activity of commercial TiO_2 and samples synthesized by the hydrothermal method. The experiments were carried out at IFSP – Campus Itapetininga, employing MB and RB as model dyes and monitoring degradation by UV-Vis

spectrophotometry. The results showed that commercial TiO_2 exhibited high photocatalytic efficiency, validating the system. Among the synthesized samples, “ TiO_2 – Supernatant” demonstrated superior performance compared to “ TiO_2 – Precipitate,” possibly due to smaller particle size. It is concluded that the synthesis conditions directly influence photocatalytic activity, reinforcing the importance of morphological control for the development of more efficient materials for water decontamination.

KEYWORDS: heterogeneous photocatalysis; titanium dioxide; nanomaterials; organic dyes; hydrothermal synthesis; water remediation.

INTRODUÇÃO

A utilização de nanomateriais sólidos em sistemas líquidos ou gasosos para que este acelere o curso de uma determinada reação química é chamada de catálise heterogênea, pois há duas diferentes fases da matéria no meio, configurando assim um sistema heterogêneo (Vogt e Weckhuysen, 2022). Quando as nanopartículas utilizadas são de materiais que necessitam de ativação por radiação para que promova a catálise, como os semicondutores, o processo é então denominado fotocatalise heterogênea (Freidmann, 2022). O principal fator que faz a utilização de materiais nanoestruturados em processos heterogêneos de interesse se deve ao fato de materiais nestas dimensões apresentarem maior razão Área/Volume (Roduner, 2006). A consequência disto é o fato de a mesma massa de um sólido na escala nanométrica apresentar maior área superficial do que esta mesma massa deste mesmo material, porém em menor escala.

Os corantes orgânicos são moléculas importantes no estudo da fotocatalise heterogênea por conta da simplicidade de acompanhamento do decaimento de suas concentrações. Duas importantes moléculas modelo são a rodamina B (RhB) e o azul de metileno (MB), devido ao seu comportamento distinto quando em solução aquosa. Enquanto que o MB é um corante com comportamento catiônico em meio aquoso, a RhB se comporta como um zwitterion, por conta da dissociação da carbonila (De Mendonca et al., 2014).

Diversos semicondutores tem sido utilizados em processos de fotocatalise heterogênea (Peiris et al., 2021). É fato que o TiO_2 , tanto por razões científicas quanto econômicas, é o mais estudado, entretanto, outros materiais tais como o ZnO , CuO e Nb_2O_5 também apresentam propriedades importantes e podem ser mais eficazes que o TiO_2 , a depender das condições aplicadas (Peiris et al., 2021). Desta forma, é importante estudos comparativos na eficiência de diferentes materiais em mesmo processo. Consequentemente, para se ter resultados confiáveis em estudos comparativos, é importante ter um sistema robusto para a fotoreação. Assim, este trabalho teve por objetivo analisar o sistema de fotoreação utilizando-se o dióxido de titânio e o azul de metileno como sistema modelo.

MATERIAL E MÉTODOS

Os ensaios de fotodegradação foram realizados no laboratório do IFSP – Campus Itapetininga, sendo divididos em duas etapas: (i) testes de validação do reator de fotodegradação e (ii) ensaios com amostras sintetizadas. Na etapa de validação (i), foi utilizado o TiO_2 comercial da Sigma-Aldrich (pureza de 99%), identificado como “ TiO_2 – Sigma”, na concentração de 250 mg/L, aplicado na fotodegradação do corante azul de metileno (MB), a 10 mg/L, em um volume de 20 mL, sob radiação de luz ultravioleta (UV). Como referência, uma amostra de 20 mL da solução de MB na mesma concentração foi utilizada como controle (identificada como “Branco”).

Na segunda etapa (ii), foram realizados ensaios com dois tipos de semicondutores: o TiO_2 comercial da Sigma-Aldrich (99%) e o TiO_2 sintetizado por meio do método hidrotérmico, ambos na concentração de 250 mg/L. Empregou-se a Rodamina B (RhB) como corante modelo para os ensaios, na concentração de 5 mg/L, sendo também preparada uma amostra controle (“Branco”). A síntese do TiO_2 foi realizada com base em uma adaptação do método proposto por Mendonça et al. (2011), a partir da degradação do peróxido titanato de amônio (PTA), com o pH ajustado para 12 por meio de soluções de KOH e HNO_3 . A mistura foi submetida a tratamento hidrotérmico a 200 °C por 4 horas, sob pressão de 14 bar. O processo de síntese foi conduzido em projetos paralelos do grupo. Após a síntese, as fases

sobrenadante e precipitada foram separadas, lavadas, centrifugadas e secas a 60 °C por 24 horas. O pó proveniente do sobrenadante foi identificado como “TiO₂ – Sobrenadante” e o da fase precipitada como “TiO₂ – Precipitado”.

Para os ensaios de fotodegradação, foram utilizadas seis lâmpadas UV (Philips, UVC, $\lambda = 254$ nm). A concentração do corante nas soluções foi monitorada por espectrofotometria UV-Vis (Femto 600 S), utilizando os comprimentos de onda de máxima absorção do corante: 665 nm para o azul de metileno (MB) (Mashkoor; Nasar, 2020; PubChem, [S.d.]) e 554 nm para a Rodamina B (RB) (ÜNER et al., 2017). Os ensaios foram conduzidos a temperatura controlada (25 °C), com agitação vigorosa em banho termostatzado. A cinética da reação foi monitorada ao longo da exposição à luz, com medições periódicas por espectrofotometria (Shimadzu UV-2600), aplicando a Lei de Beer-Lambert (Spencer Lima, 2013).

Por fim, os dados de absorbância obtidos ao longo do tempo foram organizados e analisados graficamente, possibilitando a avaliação da eficiência do sistema de fotodegradação e a comparação entre os diferentes materiais utilizados, conforme ilustrado na Figura 1.

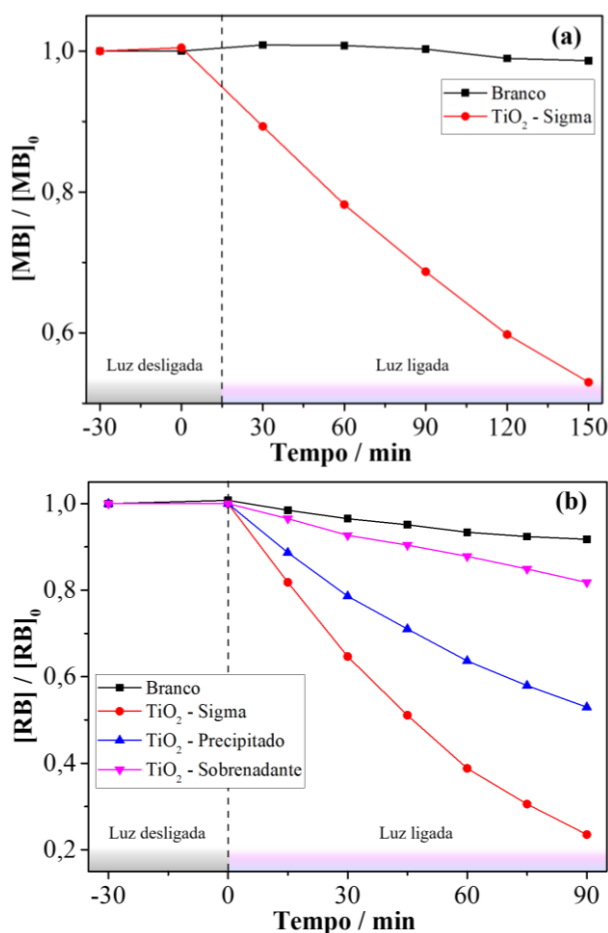
RESULTADOS E DISCUSSÃO

O gráfico apresentado na Figura 1(a) mostra os resultados obtidos na etapa (i) dos ensaios. Os dados indicam que a amostra “TiO₂ – Sigma” não apresentou capacidade significativa de adsorção do corante no intervalo anterior à irradiação (–30 a 0 min), período em que o sistema permaneceu com a luz desligada. A partir do instante em que a radiação UV foi acionada (tempo 0 min), observou-se uma elevada atividade fotocatalítica do “TiO₂ – Sigma”, evidenciada pela acentuada degradação do corante azul de metileno (MB). Esses resultados permitiram validar o sistema, demonstrando a eficácia das lâmpadas do fotoreator na fotodegradação de corantes em meio aquoso.

A Figura 1(b) apresenta os resultados obtidos na etapa (ii). Assim como na etapa anterior, nenhuma das amostras analisadas apresentou capacidade significativa de adsorção do corante no intervalo de luz desligada (–30 a 0 min). Com a ativação da radiação UV (tempo 0 min), foi possível observar que o “TiO₂ – Sigma” apresentou a maior atividade fotocatalítica em comparação às demais amostras. Destaca-se, ainda, uma diferença significativa entre as atividades fotocatalíticas das amostras “TiO₂ – Sobrenadante” e “TiO₂ – Precipitado”, sendo que a primeira apresentou desempenho superior. Esse resultado sugere que o sobrenadante proveniente do processo de síntese pode conter nanopartículas de menor tamanho em relação ao precipitado, o que contribui para o aumento da eficiência fotocatalítica.

Além disso, os resultados reforçam a importância de compreender os mecanismos reacionais e a influência dos parâmetros de síntese na obtenção dos materiais e em suas respectivas atividades fotocatalíticas. De maneira consistente com estudos anteriores na degradação do corante Rodamina B (RB), observou-se que diferentes fases cristalinas e características morfológicas do TiO₂ influenciam significativamente a eficiência da fotodegradação de corantes. Zhang et al. (2011) demonstraram que, embora a fase brookite apresente menor atividade fotocatalítica em termos absolutos de RhB degradado por hora, sua eficiência superficial é superior à de anatase e rutilo, evidenciando a relevância da área específica do catalisador. Natarajan et al. (2011) mostraram que a degradação de RhB pode ser otimizada controlando-se a carga de catalisador, pH e concentração do corante, enquanto De Mendonça e Ribeiro (2011) destacaram o papel da hidroxilação superficial e defeitos cristalinos, revelando que o equilíbrio entre esses fatores determina a fotoatividade máxima. De forma análoga, estudos sobre a degradação do azul de metileno (MB) indicam que a combinação de fases anatase-rutilo em P25 TiO₂ proporciona maior eficiência fotocatalítica (Tichapondwa et al., 2020; Xu et al., 2014), e que a redução do tamanho de partícula e aumento da superfície disponível, conforme observado por Dariani et al. (2016), aceleram a degradação do corante. Esses achados corroboram nossos resultados, mostrando que tanto os parâmetros de síntese quanto as propriedades físicas do material são determinantes para a performance fotocatalítica, e que o entendimento detalhado desses fatores é essencial para projetar catalisadores mais eficazes para aplicações ambientais.

FIGURA 1. (a) Cinética da degradação fotocatalítica do azul de metileno (MB) da etapa (i). (b) Cinética da degradação fotocatalítica da rodamina B (RB) da etapa (ii).



CONCLUSÕES

Os ensaios realizados permitiram validar o sistema de fotodegradação utilizado, comprovando a eficácia do fotoreator e das lâmpadas UV na degradação de corantes orgânicos em meio aquoso. O dióxido de titânio comercial (“TiO₂ – Sigma”) apresentou elevada atividade fotocatalítica, sendo eficaz na degradação tanto do azul de metileno (MB) quanto da rodamina B (RB). Nos ensaios com amostras sintetizadas, observou-se que o “TiO₂ – Sobrenadante” apresentou desempenho superior ao “TiO₂ – Precipitado”, indicando que diferenças morfológicas e de tamanho de partícula, resultantes das condições de síntese, influenciam diretamente na eficiência fotocatalítica. Esses resultados destacam a relevância do controle dos parâmetros sintéticos e da compreensão dos mecanismos reacionais para o desenvolvimento de materiais fotocatalíticos mais eficientes voltados à descontaminação de águas.

CONTRIBUIÇÕES DOS AUTORES

Paulo Henrique Eleuterio Falsetti: idealização e escrita do resumo; realização de experimentos; e análise de dados.

Gabrielly Bianca de Oliveira Soares: idealização e escrita do resumo; e realização de experimentos; e análise de dados.

Douglas M. Da S. D. Duque: realização de experimentos; e análise de dados.

Vagner Romito de Mendonça: idealização e escrita do resumo; e realização de experimentos; e análise de dados.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), ao Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) e ao IFSP pelo financiamento das bolsas (Nível Doutorado e PIBIC-EM).

REFERÊNCIAS

ADAK, Asok *et al.* Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by UV 253.7 and UV-H₂O₂: Reaction kinetics and effects of interfering substances. **Emerging Contaminants**, v. 5, p. 53–60, 1 jan. 2019.

BAIG, Nadeem; KAMMAKAKAM, Irshad; FALATH, Wail. Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. **Materials Advances**, v. 2, n. 6, p. 1821–1871, 2021.

DARIANI, R. S. *et al.* Photocatalytic reaction and degradation of methylene blue on TiO₂ nano-sized particles. **Optik**, Stuttgart, v. 127, n. 18, p. 7143–7154, 2016.

DE MENDONÇA, Vagner R. *et al.* The role of the relative dye/photocatalyst concentration in TiO₂ assisted photodegradation process. **Photochemistry and Photobiology**, v. 90, n. 1, p. 66–72, 2014.

DE MENDONÇA, Vagner Romito; RIBEIRO, Caue. Influence of TiO₂ morphological parameters in dye photodegradation: A comparative study in peroxo-based synthesis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 105, n. 3, p. 298–305, 22 jun. 2011.

DE MENDONÇA, Vagner Romito; RIBEIRO, Caue. Influence of TiO₂ morphological parameters in dye photodegradation: a comparative study in peroxo-based synthesis. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 105, n. 3-4, p. 298–305, 2011.

FRIEDMANN, Donia. A general overview of heterogeneous photocatalysis as a remediation technology for wastewaters containing pharmaceutical compounds. **Water**, v. 14, n. 21, p. 3588, 2022.

HOFFMANN, Michael R. *et al.* Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69–96, jan. 1995.

LI, Xin *et al.* Review on design and evaluation of environmental photocatalysts. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, v. 12, p. 1–32, 2018.

MASHKOOR, Fouzia; NASAR, Abu. Magsorbents: Potential candidates in wastewater treatment technology – A review on the removal of methylene blue dye. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 500, p. 166408, 15 abr. 2020.

MEHTA, Lyla. Water and Human Development. **World Development**, v. 59, p. 59–69, 1 jul. 2014.

MENG, Aiyun *et al.* Dual cocatalysts in TiO₂ photocatalysis. **Advanced Materials**, v. 31, n. 30, p. 1807660, 2019.

MORIN-CRINI, Nadia *et al.* Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 20, n. 4, p. 2311–2338, 2022.

MOTA, A. L. N. *et al.* Advanced oxidation processes and their application in the petroleum industry: a review. **Brazilian journal of petroleum and gas**, v. 2, n. 3, 2009.

NATARAJAN, Thillai Sivakumar *et al.* Study on UV-LED/TiO₂ process for degradation of Rhodamine B dye. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 169, n. 1-3, p. 126–134, 2011.

PEIRIS, Sasanka *et al.* Recent development and future prospects of TiO₂ photocatalysis. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 68, n. 5, p. 738–769, 2021.

PRIYADARSHINI, Monali *et al.* Advanced oxidation processes: Performance, advantages, and scale-up of emerging technologies. **Journal of Environmental Management**, v. 316, p. 115295, 15 ago. 2022.

PRIYADARSHINI, Monali et al. Application of microbial electrochemical technologies for the treatment of petrochemical wastewater with concomitant valuable recovery: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 41, p. 61783-61802, 2022.

PRIYADARSHINI, Monali; DAS, Indrasis; GHANGREKAR, M. M. Application of metal organic framework in wastewater treatment and detection of pollutants: Review. **J. Indian Chem. Soc.**, v. 97, 2020.

PUBCHEM. **Methylene Blue**. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6099>>. Acesso em: 16 abr. 2025.

RODUNER, Emil. Size matters: why nanomaterials are different. **Chemical society reviews**, v. 35, n. 7, p. 583–592, 2006.

SHERIF, Mohsen *et al.* Water resources availability, sustainability and challenges in the GCC countries: An overview. **Heliyon**, v. 9, n. 10, 1 out. 2023.

SPENCER LIMA, L. Lei de Lambert–Beer. **Revista de Ciência Elementar**, v. 47, 2013.

TICHAPONDWA, Shepherd Masimba; NEWMAN, J. P.; KUBHEKA, O. Effect of TiO₂ phase on the photocatalytic degradation of methylene blue dye. **Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C**, Amsterdam, v. 118, p. 102900, 2020.

TITCHOU, Fatima Ezzahra *et al.* Removal of organic pollutants from wastewater by advanced oxidation processes and its combination with membrane processes. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 169, p. 108631, 1 dez. 2021.

ÜNER, Osman et al. Adsorptive removal of rhodamine B with activated carbon obtained from okra wastes. **Chemical Engineering Communications**, v. 204, n. 7, p. 772-783, 2017.

VOGT, Charlotte; WECKHUYSEN, Bert M. The concept of active site in heterogeneous catalysis. **Nature Reviews Chemistry**, v. 6, n. 2, p. 89–111, 2022.

WANG, JIAN LONG; AND XU, LE JIN. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 3, p. 251–325, 1 fev. 2012.

WESTALL, Frances; BRACK, André. The Importance of Water for Life. **Space Science Reviews**, v. 214, n. 2, p. 50, 20 fev. 2018.

XU, Chen; RANGAIAH, G. P.; ZHAO, X. S. Photocatalytic degradation of methylene blue by titanium dioxide: experimental and modeling study. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 53, n. 38, p. 14641–14649, 2014.

ZHANG, Jing et al. Photocatalytic degradation of rhodamine B on anatase, rutile, and brookite TiO₂. **Chinese Journal of Catalysis**, Beijing, v. 32, n. 6-8, p. 983–991, 2011.

ZHANG, Jinlong *et al.* **Photocatalysis: Fundamentals, Materials and Applications**. Singapore: Springer, 2018. v. 100