

PREPARO DE CATALISADORES BIMETÁLICOS DE TiO_2 E $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ SUPOSTADOS EM CASCA DE PEQUI (*CARYOCAR BRASILIENSE CAMB*) PARA O ABATIMENTO DE AZUL DE METILENO POR MEIO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Data de submissão: 06/11/2023

Data de aceite: 01/12/2023

Mateus Lima Coutinho

Instituto Federal Baiano Guanambi – Bahia
<https://lattes.cnpq.br/7045357263711610>

Hilma Conceição Fonseca Santos

Instituto Federal Baiano
Catu-Bahia
<http://lattes.cnpq.br/8367020189590800>

Matheus dos Santos Rocha

Instituto Federal Baiano Guanambi –
Bahia
<https://lattes.cnpq.br/779992125633954>

Paulo Henrique Brito Figueiredo

Instituto Federal Baiano Guanambi-Bahia
<http://lattes.cnpq.br/1414902339840530>

RESUMO: A contaminação das águas por rejeitos industriais é um embate da sociedade moderna, pois muitas substâncias lançadas nos efluentes, como o corante azul de metileno, são tóxicas e prejudicam a realização de atividades vitais dos organismos. Em função desse impasse, busca-se por tecnologias sustentáveis para degradar essas espécies químicas, com destaque para o uso das biomassas, devido ao seu baixo custo e suas estruturas porosas que as confere boa eficiência adsorviva. Também enfatiza-se a utilização

de compósitos, materiais formados pela junção de características de espécies pioneiras a fim aperfeiçoar processos, nesse caso, a degradação de poluentes. Outra alternativa para essa finalidade é a fotocatalise heterogênea, caracterizada como um Processo Oxidativo Avançado, ela apresenta-se como um meio eficaz devido à capacidade de mineralizar as espécies prejudiciais por meio da irradiação de luz em um semiconductor. Esse trabalho formulou compósitos monometálicos de casca de pequi suportados com TiO_2 e bimetalicos com os mesmos materiais adicionando-se nitrato de cobre e submeteu-os à fotocatalise heterogênea para degradar o azul de metileno. Após os testes fotocatalíticos os materiais foram caracterizados por DRX, aonde foram encontradas as fases do TiO_2 rutila e anatase. No que se refere à degradação do corante, obteve-se como resultados 100% de degradação para o catalisador feito com a mistura de TiO_2 e biomassa (B:1/ TiO_2) e 92,14% para o formado pela mistura das mesmas substâncias acrescido de 10% de cobre (B:1/ TiO_2 -10Cu) esses dados podem ser considerados promissores, haja vista que o compósito (B:1/ TiO_2) obteve resultado mais eficiente do que o TiO_2 comercial.

PALAVRAS-CHAVE: Compósitos. Descontaminação. Fotocatalise. Pequi.

PREPARATION OF BIMETALLIC CATALYST OF TiO₂ AND Cu(NO₃)₂ SUPPORTED ON PEQUI PEEL (CARYOCAR BRASILIENSE CAMB) FOR THE ACHIEVEMENT OF METHYLENE BLUE BY MEANS OF HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS

ABSTRACT: Contamination of water by industrial waste is a major challenge for modern society, as many substances released into effluents, such as methylene blue dye (C₁₆H₁₈N₃S), are highly toxic and impair the performance of vital activities of living organisms. Due to this impasse, researches have been engaged in the search for sustainable technologies for the degradation of these harmful chemical species, with emphasis on the use of biomasses, due to their low cost and their porous structures that give them good adsorptive efficiency, has also gained space. The use of composites, materials formed by joining characteristics of pioneer species in order to improve processes, in this case, the degradation of pollutants. Another alternative is heterogeneous photocatalysis, an Advanced Oxidative Process. This work aims to formulate pequi bark composites (biomass) supported with copper nitrate and submit them to heterogeneous photocatalysis to degrade methylene blue. After the photocatalytic tests the materials were characterized by XRD, 100% of degradation was obtained for the catalyst made with the mixture of TiO₂ and biomass and 92.14% for the one formed by the mixture of the same substances plus 10% of copper these data can be considered promising, given that the composite TiO₂ and copper-free biomass obtained more efficient results than commercial TiO₂, which is the material most commonly used in photocatalysis today.

KEYWORDS: Composites. Decontamination. Photocatalysis. Pequi.

INTRODUÇÃO

A partir do processo de urbanização e industrialização a sociedade passou a enfrentar problemas referentes à contaminação ambiental, caracterizados pela poluição dos rios, morte de peixes e transmissão de doenças (ARRUDA *et al.*, 2017). Este cenário é intensificado pela deposição de compostos químicos nocivos, os quais são descartados no meio ambiente, sobretudo pela indústria têxtil, haja vista que seus rejeitos são tidos como um dos mais poluentes em termos de composição química porque afetam tanto os efeitos estéticos das águas, quanto influenciam também na disponibilidade de oxigênio para seres vivos (LALNUNHLIMI e KRISHNASWAMY, 2016; GANODERMAIERI *et al.*, 2005; KUNZ *et al.*, 2002; OLIVEIRA e SILVA, 2013).

Os métodos apontados na literatura para o tratamento de efluentes contaminados, tais como: oxidação, filtração, precipitação, floculação entre outros, no caso de moléculas de elevada estabilidade química, como os corantes, são pouco eficientes, além disso, têm um custo elevado (GOSCIANSKA *et al.*, 2015; SONWANI *et al.*, 2019).

Diante dessa situação, é necessário avaliar alternativas eficientes e pouco custosas para remover esses poluentes das águas, uma delas é a utilização de carvões ativadas oriundas de biomassa em função da alta área superficial e porosidade, com isso é possível que por meio do fenômeno de superfície adsorção haja a retirada do poluente da fase

aquosa. Após a adsorção, é necessário haver a degradação dos poluentes, tendo em vista a redução da toxicidade do composto. Para esse fim, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA's), eles ocorrem por intermédio de espécies com elevado poder oxidativo, como o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), capaz de interagir com moléculas orgânicas tóxicas e convertê-las em atóxicas (NOGUEIRA *et al.*, 2007; ARAÚJO *et al.*, 2016; FERREIRA e DANIEL, 2004).

Alguns dos POA's existentes incluem: Fenton, Ozonização e Fotocatálise heterogênea (JIMENEZ *et al.*, 2019). Entre estes, destaca-se a fotocatalise, ela é uma técnica baseada na produção de radicais hidroxila por meio da irradiação de luz em um semicondutor. Ela apresenta as vantagens de ser pouco custosa, de fácil operacionalização e alta eficiência na degradação de moléculas complexas (HAMEED *et al.*, 2009). mais espécies que, após serem unidas, apresentam melhor desempenho do que seus originários separadamente (VENTURA, 2009). Eles podem ser formados por meio de matrizes sintéticas ou naturais (CALEGARI e OLIVEIRA, 2016). Por isso, podem ser empregadas as biomassas como suportes para o semicondutor, apropriando-se assim do alto poder de retenção, de modo que será permitido associar ao compósito as propriedades adsorptivas, oriundas da biomassa, com a alta eficiência fotocatalítica dos semicondutores (CASTRO *et al.*, 2009). A utilização da casca de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb) como biomassa nessa pesquisa, justifica-se em função da possibilidade de dar utilidade e agregar valor a resíduos agrícolas que geralmente são descartados no meio ambiente (VILAPLANA *et al.*, 2010; VALDMAN, 2001). No caso do pequi, por exemplo, depois de consumido, cerca de 84% do fruto (correspondente à casca), é descartado na forma de resíduo, pois não apresenta valor comercial (MORAIS *et al.*, 2016).

Logo, a utilização desse material, por ter características de biomassa, apresenta vantagens de possuir: estruturas carbonáceas com elevada área superficial específica, grande quantidade de poros, estabilidade térmica e grupos reativos em sua estrutura o que facilita o processo de adsorção (FERREIRA e DANIEL, 2004). Tendo em vista as questões acima discutidas, este trabalho se justifica por apresentar uma alternativa eficiente, pouco custosa, tecnológica e de cunho sustentável, além de possibilitar a utilização de uma matéria prima abundante e cultivada nas regiões circunvizinhas, até então com pouca utilidade, para o preparo de compósitos de biomassa/TiO₂ e Biomassa/Cu(NO₃)₂ com o intuito de verificar sua eficácia para o processo fotocatalítico na degradação do corante industrial azul de metileno.

Nesta pesquisa, utilizou-se a casca do fruto do pequi suportada no TiO₂ para a produção e um catalisador e outro a partir da junção entre a biomassa, o TiO₂ e 10% de cobre originário do nitrato de cobre, Cu(NO₃)₂, a fim de se avaliar qual possui melhor eficiência na Fotocatálise.

DESENVOLVIMENTO

Utilização de corantes pelas indústrias têxteis

Os corantes podem ser considerados como um dos mais comuns e importantes poluentes, geralmente os mais utilizados têm grupamentos: azo (grupo $-N=N-$ ligado a um anel aromático), antraquinona (grupo $=C=O$ e $=C=C=$), tio (grupo $>C=S$) (FORGACS *et al.*, 2004). Ao serem aplicados em tecidos, por exemplo, eles precisam ser resistentes a potenciais agentes capazes de degradá-los ou descolori-los tais como: lavagem, água clorada e suor (GUPTA, 2009). Todavia, quando os corantes são descartados em meio aquoso, sua elevada estabilidade química e sua capacidade de se solubilizar em água os tornam resistentes à degradação (AHMAD *et al.*, 2020). Esses materiais são potencialmente perigosos para as espécies aquáticas, pois são capazes de provocar poluição às águas gerando eutrofização e subprodutos tóxicos vindos de oxidação, hidrólise ou outras reações químicas (PREVOT, 2001). É importante destacar o azul de metileno (AM), ele é um corante amplamente utilizado para tingimento de seda, algodão, madeira, papéis coloridos. É um corante catiônico, de fórmula molecular $C_{16}H_{18}N_3SCl$, e estrutura representada na figura 01, pertencente à classificação das tiazinas (DAVARNEJAD *et al.*, 2020).

Embora esse composto, em termos de toxicidade, não seja tão perigoso quanto os metais-traço a exposição excessiva a ele pode ocasionar alguns danos como: dores de cabeça intensas, náuseas, vômitos e necrose de tecidos ao indivíduo ou ser vivo em geral (OLIVEIRA, 2013).

Processos Oxidativos Avançados (POA's)

Para a degradação rápida e eficiente de poluentes orgânicos é importante destacar a utilização dos Processos Oxidativos Avançados ou simplesmente (POA's) como auxiliares no tratamento de efluentes contaminados. As moléculas que constituem os poluentes e corantes contaminantes detêm em sua estrutura química características que lhes conferem uma estabilidade extremamente elevada o que é um problema para técnicas de tratamento tradicionais. Nesse sentido, os POA's surgem como tecnologias importantes para degradá-los de maneira completa (MARCELINO, 2013). Seu uso no tratamento de águas residuais tem se firmado como uma alternativa altamente viável, isso porque eles são capazes de remover tanto poluentes orgânicos quanto inorgânicos, além de melhorarem a estética do efluente devido à descoloração e desodorização da água (IGUNNU, 2012). A completa oxidação dos contaminantes é uma grande vantagem da utilização dos POA's, condição essa que outros tratamentos, como o uso de carvões ativados industriais, não são potencialmente capazes de fazer, estes apenas conseguem que o poluente mude de fase o que não se configura como algo tão eficaz já que seriam necessárias outras etapas de tratamento para eliminar o corante de maneira definitiva (JIMÉNEZ *et al.*, 2019). Alguns

pontos negativos desses processos é que, devido à alta seletividade dos radicais hidroxilas é possível que além das moléculas alvo espécies inorgânicas presentes nos corpos d'água sejam indevidamente atacadas. Também, alguns desses necessitam de quantidade muito elevada de Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) para formar altos índices de radicais, fato esse que pode elevar os custos de produção (MARCELINO, 2013).

Fotocatálise heterogênea

A Fotocatálise tem se destacado no tratamento de água em função da sua capacidade significativa para o abatimento de poluentes, corantes e patógenos em águas residuais, bem como devido a seu baixo consumo energético e pela pouca utilização de produtos químicos (LIN *et al.*, 2019). Isso ocorre porque ao se irradiar luz sobre uma superfície metálica (semicondutor) são geradas lacunas com espécies altamente reativas e capazes de mineralizar completamente contaminantes orgânicos tais como: radicais hidroxilas e superóxidos (LIN *et al.*, 2019). Essa técnica se fundamenta na emissão de radiação ultravioleta (UV) e/ou visível (Vis) a um semicondutor, como o TiO_2 , para que se inicie o processo

fotocatalítico. Os semicondutores por natureza possuem a banda de valência (BV) de menor energia e a banda de condução (BC) de maior energia e, intermediária a essas, a banda proibida, conhecida como “*band gap*” (SCHALENBERGER *et al.*, 2018). O esquema de ativação fotocatalítica é apresentado na figura 01 abaixo:

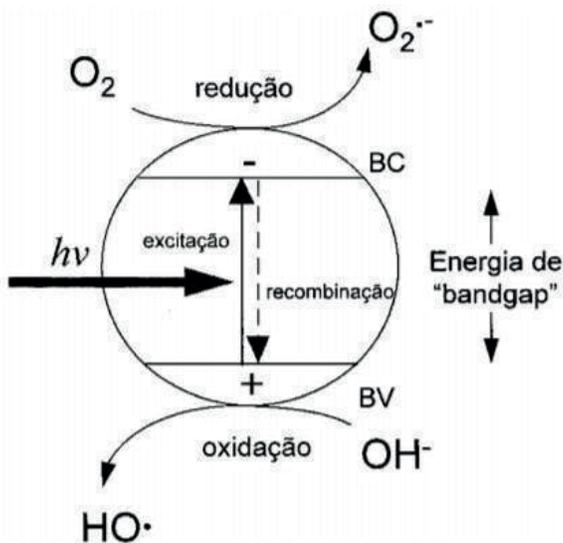


Figura 01: Esquema simplificado da ativação fotocatalítica do semicondutor

Fonte: NOGUEIRA E JARDIM, 1997.

O processo se inicia quando o metal absorve uma quantidade de energia ($h\nu$) maior do que a energia da band gap e tem seus elétrons da banda de valência (BV) excitados. Estes elétrons saem de seu estado fundamental e vão em direção à banda de condução (BC), ela fica com elevado potencial redutor devido a disponibilidade muito alta de elétrons em superfície, por isso é esperada uma elevada capacidade de redução de metais ou outras substâncias dissolvidas nessa localidade, a excitação eletrônica implica também na formação de uma vacância positiva na BV, também chamada de “buraco” (h^+), essa possui grande potencial oxidativo, capaz de propiciar a formação de íons ($\cdot OH$) que, tendo em vista sua baixa seletividade e elevada reatividade, mineralizam os contaminantes orgânicos (ARAÚJO *et al.*, 2016).

Utilização de Compósitos de biomassa/metal para o abatimento de corantes

A produção de compósitos é um método científico e tecnológico de grande importância e eficiência, devido à junção de características adsorptivas dos metais em superfície com as da biomassa (DA SILVA *et al.*, 2019). Uma das vantagens desse método é a pouca necessidade de materiais, o que elimina a utilização de certos equipamentos e torna o processo mais simplificado (CASTRO *et al.*, 2009; JEYAMURUGAN, *et al.*, 2014). Espera-se com o preparo desses materiais, resultados mais eficientes no tratamento do que seus constituintes usados separadamente (CALLISTER, 2002). Ainda, para Callister, os materiais compósitos exibem proporções significativas de suas espécies percussoras em fases distintas e isso facilita uma melhor combinação nas propriedades químicas e, conseqüentemente, na utilização para seu devido fim. Por exemplo, o melhoramento de atividades catalíticas de alguns materiais se dá em função de uma sinergia entre as fases, ou seja, há uma colaboração energética entre os materiais para favorecer o aprimoramento do processo (PINTO, 2018). O processo de sinergia pode se dar minimizando a energia necessária para a promoção eletrônica devido à sobreposição das camadas no compósito, aumento expressivo na área superficial do material e diminuição na recombinação elétron/buraco devido às alterações estruturais oriundas da modificação dos constituintes (PINTO, 2018).

METODOLOGIA

A proposta metodológica desse trabalho é uma adaptação dos estudos de Nascimento *et al.*, 2020, Da Rosa *et al.*, 2019 e Dalponte, 2015. Os reagentes usados para essa pesquisa foram: Casca de pequi, Dióxido de Titânio (Dinâmica), Azul de metileno (Dinâmica), água destilada, álcool étílico e Nitrato de Cobre tridratado.

Tratamento da biomassa casca de pequi

As cascas de pequi (*Caryocar brasiliense camb*) foram coletadas na cidade de Caculé-Ba. O material foi lavado diversas vezes em água deionizada a fim de que fossem eliminados possíveis interferentes. Posteriormente, foram secas em estufa por 24 horas em temperatura de 100 °C para eliminação da água residual. Por fim, a biomassa foi moída em moinho de facas, seca em dessecador por 24 horas e peneirada em peneirador automático até que se atinja partículas com mesh 60 e diâmetros médios (0,246 mm).

Preparação do compósito Casca de pequi- TiO₂

Após o tratamento da biomassa, foi iniciado o processo de preparo dos compósitos. Inicialmente, foram pesados 25 g de TiO₂, essa massa foi colocada em um balão de fundo chato e foi feita a dissolução com 140mL de solução alcoólica 70%(v/v) e 115 mL de água destilada, em seguida foram pesados e colocados na mistura 25g da biomassa tratada a fim de se formar uma pasta homogênea. O material foi levado ao rota- evaporador, a 80 rpm, em banho termostático à temperatura ambiente por 2 horas. Após esse tempo, a amostra foi posta em contato no banho por mais 1 hora em temperatura 70°C. A mistura resultante foi levada à estufa por mais 24 horas e em seguida macerada até que se obtivesse o pó. O material foi colocado em cadinhos de porcelana e calcinado em mufla por 2 horas a

400 °C em rampa de aquecimento 10°C.min⁻¹. Todo esse procedimento experimental foi repetido para outra amostra. Em seguida, uma delas será devidamente separada e rotulada (B:1/TiO₂) enquanto a outra será submetida ao processo de impregnação com cobre para que se obtivesse o compósito bimetálico. Para isso, a massa do material calcinado foi pesada e calculou-se 10% dela para se adicionar o cobre oriundo do Cu(NO₃)₂. Após pesada a massa deste reagente, foram feitas soluções de 100mL seguida da impregnação gota a gota em uma bureta e sob agitação no compósito por um período de 1 hora. Posteriormente, com a mistura já impregnada, o material seguiu para estufa (100°C por 24 horas) depois serão recalcinadas a 300°C em rampa 10°C.min⁻¹ por 1 hora. Por fim, o compósito foi rotulado de B:1/TiO₂-10Cu.

Fotocatálise Heterogênea

Para os testes fotocatalíticos, foi preparada uma solução de azul de metileno em concentração comum de 25mg.L⁻¹. Foi construída a curva de calibração com soluções de azul de metileno em para que se obtivesse o valor do coeficiente de correlação linear (r²) próximo de 0,999. Após isso, uma amostra do corante foi colocada no espectrofotômetro e obteve-se uma absorção máxima na faixa de 665 nm. Foi feita uma leitura do branco e na sequência foram colocados 100 mL da solução 25mg.L⁻¹ em um béquer e misturada a 0,2 g do catalisador B:1/TiO₂. A mistura foi levada ao reator fotocatalítico (Figura 04),

o qual foi montado a partir de uma adaptação tendo como base o trabalho de Dalponte e colaboradores (2015), e submetida à irradiação da luz de vapor de mercúrio e agitação magnética.

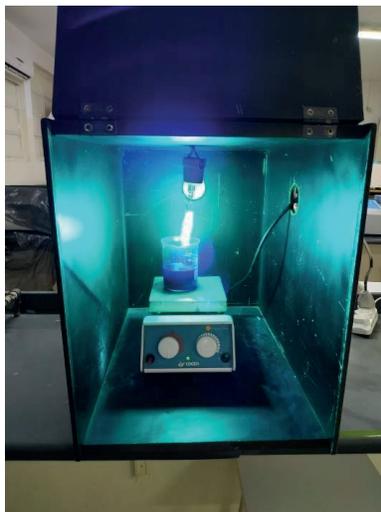


Figura 04: Reator fotocatalítico confeccionado com materiais de baixo custo

Fonte: Autores, 2021

Foram retiradas alíquotas e feitas as leituras no espectrofotômetro UV-Vis a cada 15 minutos para a primeira hora e a cada 30 minutos para a segunda. Todos esses processos foram repetidos para o catalisador de B:1/TiO₂-10Cu, bem como TiO₂ comercial e um teste de fotólise para que fosse possível avaliar a eficiência fotocatalítica dos dois compósitos e compará-los com esses outros dois parâmetros.

Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados por técnicas estabelecidas em função do material e da reação. De modo geral, foram empregadas: Difração de raios X; a qual foi realizada no IFBaiano *campus* Catu. Foram também realizadas análises por meio da decomposição da matéria orgânica da biomassa em mufla para a determinação do teor de cinzas (método ASTM E-1755); e determinação do teor de umidade (método ASTM-E 1756) da casca de pequi no IFBaiano *campus* Guanambi.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Análise do teor de umidade e teor de cinzas da casca de pequi *in natura*

Os resultados do teor de cinzas e o teor de umidade estão descritos na tabela 01 abaixo:

Biomassa	% de teor de umidade	% de teor de cinzas
Casca de pequi	5,28%	4,32%

Tabela 01: Resultados para os testes de teor de umidade e cinzas para a biomassa casca de pequi

Fonte: Autores, 2022.

De acordo com os resultados obtidos em relação ao referido teor presente na casca de pequi, verifica-se que a biomassa possui um valor baixo de teor de umidade (5,28%), logo constata-se que houve uma baixa perda de massa nesse material. No que tange ao percentual de teor de cinzas, a biomassa em estudo também obteve um baixo valor (4,32%), esse parâmetro traz informações importantes acerca da característica adsorptiva de biomassas, haja vista que elevados teores de cinzas podem alterar as características químicas e afetar negativamente o processo adsorptivo das biomassas (SILVA, 2014).

Análise Qualitativa da DRX

O difratograma de raio X 01 abaixo representa os perfis cristalográficos dos compósitos B:1-TiO₂B:1-TiO₂-10Cu e do TiO₂ comercial :

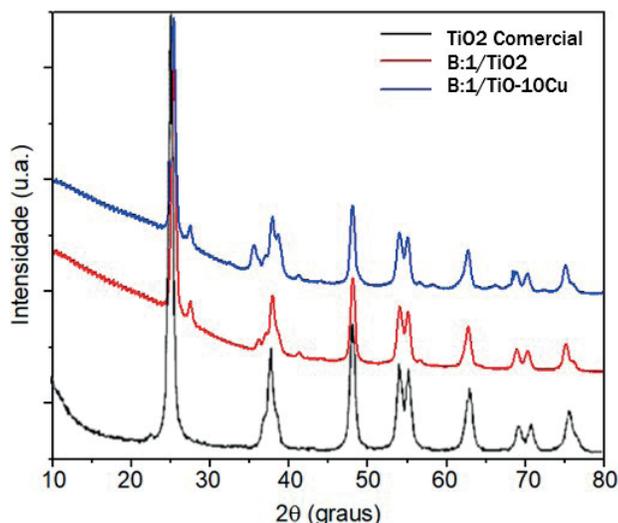


Gráfico 01: Difratograma de raios X para os compósitos B:1/TiO₂, B:1/TiO₂-10Cu e TiO₂ Comercial

Fonte: Autores, 2022

De acordo com as fichas cristalográficas para o TiO₂ comercial retiradas do banco de dados JCPDS 21-1276 (rutila) e JCPDS 89-4921 (anatase), é possível fazer algumas comparações com os perfis cristalográficos obtidos para os compósitos produzidos. O gráfico que representa o TiO₂ comercial, foi adaptado do trabalho de Stropha e colaboradores (2016). Conforme Nascimento (2020), os picos de difração para o TiO₂ apresentaram reflexões com valores em Bragg 2θ igual a: 25,35°, 37,81°, 48,07°, 54,04°, 55,21°, 68,83, 70,39° e 75,03° valores esses correspondentes à fase anatase. Os valores encontrados para ambos os compósitos produzidos foram de: 25,35°, 37,99°, 47,95°, 53,99°, 55,12°, 68,86°, 70,41°, e 75,04°. Os valores de 27,38°, 35,99°, e 62,72° de acordo com a ficha JCPDS 21-1276 são alguns dos valores que correspondem à fase rutila. Nos materiais produzidos, por sua vez, os ângulos encontrados foram de: 27,54°, 36,91° e 62,73°. Diante disso, embora haja algumas pequenas oscilações dos valores padrão das fichas, é possível inferir que as fases anatase e rutila estão presentes em ambos os compósitos. Em termos qualitativos e conforme a análise do difratograma acima representado, é possível observar que a fase anatase está mais presente nos compósitos produzidos. A fase broquita não foi identificada nesse estudo.

As principais diferenças entre as três fases do TiO₂ dizem respeito às distintas orientações espaciais, tamanhos e ângulos das ligações entre o titânio e o oxigênio (DIEBOLD, 2003). No que se refere aos aspectos ligados à fotocatalise, a fase anatase é a mais ativa, a literatura aponta que essa fase possui uma maior área superficial específica, maior tempo de vida útil dos elétrons em estado de fotoexcitação e maior valor de band gap 3,2 eV (MONTANHERA et., al, 2016; OHAMA, 2011). De acordo com Eskandarloo e colaboradores (2015) a ausência de reflexões características para o cobre pode ter ocorrido devido a sua pouca quantidade na amostra (10%) ou devido a sua dispersão ao longo da superfície do óxido, esse mesmo comportamento foi observado no estudo de Santos (2017), no qual a presença de cobre em baixos percentuais não provocou a presença de picos característicos nos difratogramas.

Teste fotocatalítico

O gráfico 03 mostrado abaixo sintetiza os resultados em termos de degradação do corante azul de metileno quando submetido à fotocatalise heterogênea com os diferentes catalisadores utilizados: B:1/TiO₂, B:1/TiO₂-10Cu, TiO₂-Comercial, os quais representam respectivamente os compósitos de casca de pequi e TiO₂ em proporções massa/massa 1:1 isento de cobre; compósitos de casca de pequi e TiO₂ em proporções massa/massa 1:1 com 10% de cobre em sua massa total; e o dióxido de titânio comercial da marca Degussa; também foi feito o estudo do teste de fotólise, isso é, a solução de (AM) submetida a radiação no reator sem a presença dos catalisadores.

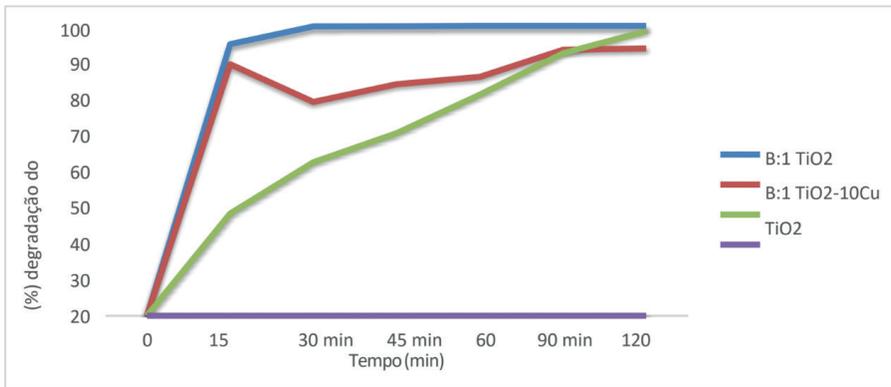


Gráfico 02: Percentual de degradação de azul de metileno por fotocatalise por meio dos compósitos produzidos, TiO₂ comercial e por fotólise.

Fonte: Autores, 2022.

A partir do gráfico é possível identificar que todos os dois compósitos produzidos obtiveram elevados percentuais de degradação logo nos 15 primeiros minutos de reação. Nota-se também que ao se considerar todo o intervalo de tempo no qual o corante azul de metileno é submetido à degradação fotocatalítica, o compósito mais efetivo para essa finalidade foi o B:1/TiO₂. Ao comparar esse catalisador e o B:1 TiO₂-10Cu, a maior eficiência na degradação no primeiro (100%) em relação ao segundo (92,24%) durante os 120 minutos de reação pode ser explicada devido a probabilidade do composto químico Cu(NO₃)₂, utilizado como fonte provedora dos íons de cobre no compósito, dificultar a formação dos radicais hidroxilas. Conforme Ferreira (2005), a presença de algumas substâncias inorgânicas como: fosfatos, nitratos, cloretos, sulfatos entre outras pode prejudicar a atividade catalítica do TiO₂ devido a afinidade desses íons por esse óxido e a consequente competição pelos sítios ativos do catalisador, além disso a presença de outras espécies químicas, como o cobre, pode atuar como competidor com o TiO₂ pela luz irradiada e isso pode minimizar os efeitos de fotocatalise.

Cabe ressaltar que o teste de fotólise realizado não obteve efeito no intervalo de tempo estudado e no reator utilizado. O TiO₂ comercial, descrito na literatura como o semiconductor mais utilizado para a fotocatalise, obteve 98,16% de degradação após 2 horas de reação, valor muito próximo ao catalisador B:1/TiO₂, todavia, o tempo para que tal patamar de degradação seja atingido é muito superior ao compósito produzido, já que ele nos 30 primeiros minutos degrada cerca de 99,83% do corante. Na literatura, outros estudos corroboram com este no que refere a degradação de corantes. Nascimento e colaboradores estudaram o efeito da degradação de alaranjado de metila usando compósitos em proporção 1:1 e 1:2 de TiO₂ e semente de manga, o primeiro obteve 96% de degradação e o segundo 86% em 90 minutos de reação, Costa 2018, por sua vez,

conseguiu 80% de descoloração da Rodamina B usando compósito de biomassa de coco-ariri com FeCl₃.

CONCLUSÃO

Conclui-se a partir desse trabalho que o resíduo agrícola casca de pequi quando misturado com o TiO₂ potencializou suas características enquanto fotocatalisador nos compósitos produzidos, uma vez que o tempo para a integral degradação do azul de metileno foi reduzido em aproximadamente 60 minutos no caso do B:1/ TiO₂. Os testes de teores de cinzas e de umidade indicam que a casca de pequi pode ser vista como uma biomassa promissora para estudos subsequentes com esse material como matéria prima para adsorventes ou fotocatalisadores, já que há poucos estudos na literatura na área de cinética e catálise.

REFERÊNCIAS

AHMAD, A.; JINI, D.; ARAVIND, M.; PARVATHIRAJA, C.; ALID, R.; KIYANIE, M. Z.;

ALOTHMAN, A. **A novel study on synthesis of egg shell based activated carbon for degradation of methylene blue via photocatalysis.** *Arabian Journal of Chemistry*, v. 13, p.8717–8722, 2020..

ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; POINTER, G. R.

P. **Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais.** *Revista Ambiente & Água*, v.11, n. 2, p. 387-401, 2016.

ARRUDA, V. C. M.; CIRILO, J. A.; DE PAULO SILVA, V.; TAVARES, R. G. **Production and Perception of Agricultural Reuse in a Rural Community.** *Revista Geama*, v. 3, n. 3, p.163-167, 2017.

CALLISTER, William D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução.** Rio de Janeiro: LTC, p. 389, 2002.

CASTRO, C. S.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L. C.; GONÇALVES, M. **Remoção de compostos orgânicos em água empregando carvão ativado impregnado com óxido de ferro: ação combinada de adsorção e oxidação em presença de H₂O₂.** *Química Nova*, v. 32, no. 6, p.1561–1565, 2009.

DA SILVA, C. P.; SOUZA, M. O. G.; SANTOS, W. N. L.; SILVA, L. O. B. **Otimização dos Parâmetros de Produção de Compósitos de Bagaço de Cana e Sais de Ferro para Uso na Adsorção de Corantes.** *The Scientific World Journal*, vol. 2019.

DALPONTE, I. **Degradação fotocatalítica de tartrazina com TiO₂ imobilizado em esferas de alginato.** 2015. Dissertação (Mestrado em em Meio ambiente Urbano e Industrial)- Departamento de Tecnologia. Universidade Federal do Paraná, 2015.

- DAVARNEJAD, R.; AFSHAR, S.; ETEHADFAR, P. **Activated carbon blended with grapestalks powder: Properties modification and its application in a dye adsorption.** *Arabian Journal of Chemistry* v.13, p.5463–5473, 2020.
- DIEBOLD, U. **The Surface science of titanium dioxide.** *Surface Science Reports*, v.48,p.53-229, 2003.
- FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. **Removal of synthetic dyes from wastewaters:areview.** *Environment International* v.30, p. 953-971, 2004.
- GANODERMAIERI, G.; CENNAME, G.; SANNIA, G. **Remazol Brilliant Blue R Decolourisation by the Fungus *Pleurotus ostreatus* and Its Oxidative Enzymatic System.** *Enzymeand Microbial Technology*, p. 17-24, 2005.
- GOSCIANSKA, J.; PTASZKOWSKA, M.; PIETRZAK, R. **Equilibrium and kinetic studies ofchromotrope 2R adsorption onto ordered mesoporous carbons modified with lanthanum.** *Chemical Engineering Journal*, v.270, p. 140–149, 2015.
- GUPTA, V.K. Application of low-cost adsorbents for dye removal – a review. *J. Environ. Manage.* v.90, p. 2313–2342, 2009.
- IGUNNU, E.T.; CHEN, G.Z. **Produced water treatment technologies.** *Int. J. LowCarbonTechnol*, v.9, p.157–177, 2012.
- JIMÉNEZ, S.; ANDREOZZI, M.; MICÓ, M.M.; ÁLVAREZ, M.G.; CONTRERAS, S. **Produced water treatment by advanced oxidation processes.** *Sci. Total Environ*, v. 666,p.12–21, 2019.
- KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. **Novas tendências notratamentode efluentes têxteis.** *Química Nova*, v.25, p.78-82, 2002.
- MARCELINO, R. B. P; FRADE, P. R.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. **Tendências e Desafios na aplicação de Tecnologias avançadas para o tratamento de efluentes industriais não biodegradáveis:** Atuação do Grupo de Pesquisa POA Control da UFMG. *RevistaUFMG*, v. 20, n. 2, p. 358-383, 2013
- MONTANHERA, M. A; PEREIRA, E. A; SPADA, E. R; PAULA, F.R. **Influência percentual de fase anatase/ rutilo na eficiência fotocatalítica do TiO2 sintetizado quimicamente.** *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*. Natal,Rio Grande do Norte, 2016.
- NASCIMENTO,S.S.;SILVA,S.F.;SANTOS,A.V.;SOUZA, M.O.G. Síntese e caracterização de compósitos de dióxido de titânio e semente de manga para fotocatalise.*Brazilian Journal of Development*. Curitiba, v. 6, n.12, p.99210- 99222, 2020.
- NOGUEIRA, R. P. F.; JARDIM, W. F. **A fotocatalise heterogênea e a sua aplicação ambiental.** *Química Nova*, v. 21, 1997.
- OHAMA, Yoshihiko *et al.* Application of Titanium **Dioxide Photocatalysis to Construction Materials.** New York: *Springer*, 2011.
- OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R. **Avaliação da Capacidade de Adsorção doCorante Azul de Metileno em Soluções Aquosas em Caulinita Natural e Intercalada com Acetato de Potássio.** *Cerâmica*, v. 59, p. 338-344, 2013.

PINTO, C. S. **Processo de obtenção, caracterização e aplicação em fotocatalise heterogêneos compósitos MgO-CeO₂**. 2018. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2018.

PREVOT, C. B.; BRUSSINO, M. C.; PRAMAURO, V.; SAVARINO, P.; AUGUGLIARO, V.; MARCI, G.; PALMISANO, L. **Photocatalytic Degradation of Acid Blue 80 in Aqueous Solutions Containing TiO₂ Suspensions**. *Environment Science and Technology*, v.35, p.971-976, 2001.

SCHALENBERGER, S.M.; NASCIMENTO, M. S.; LOURENÇO, J. B.; SANTOS, C.; BRUM, L. F. W.; SANTOS, J. H. Z.; SILVA, W. L.; POSSANI, G. **Synthesis, characterization and photocatalytic activity of doped photocatalysts for the degradation of rhodamine b dye** *Disciplinarum. Scientia*. Série: Naturais e Tecnológicas, Santa Maria, v. 19, n. 2, p. 249- 266, 2018.

SILVA, C. M. A. **Metabólitos secundários de plantas do semi-árido de pernambuco – umainovação no controle de fitopatógenos**. 2013. Dissertação (Mestrado em Bioquímica e Fisiologia), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.

SILVA, L. A. **Avaliação catalítica de ferro sobre carvão ativado oriundo da casca de amendoim na degradação do azul de metileno**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica, 125 f. Salvador, 2014.

SONWANI, R. K.; SWAIN, G.; GIRI, B. S.; SINGH, R. S.; RAI, B. N. **A novel comparative study of modified carriers in moving bed biofilm reactor for the treatment of wastewater: Process optimization and kinetic study**. *Bioresource Technology* v. 281, p.335–342, 2019.

STROPA, M. J.; HERRERO, A. S.; CAVALHEIRO, SANTOS, S. A. L.; MACHULEK, A.; OLIVEIRA, L. C. S. **Membranas de boracha natural crua utilizados como suporte para partículas de Dióxido de titânio: Síntese, caracterização e avaliação térmica por TG-DTG e DSC**. *Brazilian Journal of Thermal Analysis*. Vol 5.N.1, 2016.

VALDMAN, E.; ERIJMAN, L.; PESSOA, F.L.P.; LEITE, S.G.F. **Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomass Sargassum sp**. *Process Biochemistry*, v.36,n.8-9, p.869-873, 2001.

VENTURA, A. **Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas**. *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, 2009.

VILAPLANA, F.; STRÖMBERG, E.; KARLSSON, S. **Environmental and resource aspects of sustaina-blebio composites**. *Polymer Degradation and Stability*, v.95, p. 2147-2161, 2010.