

## SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE FOTOCATALISADORES DOPADOS NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE RODAMINA B<sup>1</sup>

*SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF DOPED PHOTOCATALYSTS FOR THE DEGRADATION OF RHODAMINE B DYE*

Matheus Severo Schalenberger<sup>2</sup>, Mariéle Schaedler Nascimento<sup>2</sup>,  
Joana Bratz Lourenço<sup>3</sup>, Cristiane dos Santos<sup>4</sup>, Luís Fernando Wentz Brum<sup>5</sup>,  
João Henrique Zimnoch dos Santos<sup>6</sup>, William Leonardo da Silva<sup>7</sup> e Germano Possani<sup>8</sup>

### RESUMO

O gerenciamento dos resíduos de biomassa da fibra de média densidade (MDF) e porongo (*Langenatia siceraria*) é uma questão essencial na gestão ambiental, visto que, na sua maioria, esses resíduos não são reaproveitados ou têm um destino final incorreto, tornando-os um passivo ambiental. Assim, no presente trabalho, tem-se por objetivo apresentar uma alternativa ecotecnológica para o aproveitamento desses resíduos, como na preparação de catalisadores para aplicação em fotocatalise heterogênea para degradação de poluentes orgânicos. As amostras sintetizadas foram caracterizadas por espectroscopia de reflectância difusa (DRS), porosimetria de nitrogênio, potencial zeta (PZ), análise elementar (CHN), poder calorífico superior e análise antimicrobiana. Para avaliar a atividade fotocatalítica, foram realizados experimentos em um reator batelada agitado, com fotocatalisador em suspensão, sob radiação ultravioleta e, como molécula-alvo, foi escolhido o corante Rodamina B (RhB). Entre os sistemas testados, o catalisador dopado Fe-MDF apresentou melhor atividade fotocatalítica, com uma degradação de RhB de 53,79% ( $k = 0,0064 \text{ min}^{-1}$ , sob radiação ultravioleta) após 120 min de reação, enquanto o catalisador TiO<sub>2</sub> comercial obteve uma degradação de 50,02% ( $k = 0,0057 \text{ min}^{-1}$ ) nas mesmas condições. Destaca-se que todas as amostras não apresentam atividade antimicrobiana frente ao crescimento dos microorganismos desafiados (*Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*). Assim, a dopagem com Fe<sup>+3</sup> promoveu alterações nas propriedades estruturais, texturais e catalíticas das amostras sintetizadas, como a diminuição na energia de *band gap* (Eg), aumento na área superficial (S<sub>BET</sub>) e melhor desempenho fotocatalítico.

**Palavras-chave:** biomassa, fotocatalisadores suportados, fotocatalise heterogênea.

### ABSTRACT

*The management of biomass residues of medium density fiber (MDF) and porongo (*Langenatia siceraria*) is an essential issue in environmental management, since most of these residues are not reused or have an incorrect final destination, making them an environmental liability. Thus, the present work aims to present an ecotechnological alternative for the use of these residues, as in the preparation of catalysts for the application in heterogeneous*

<sup>1</sup> Trabalho de Pesquisa Científica - Iniciação Tecnológica e Inovação.

<sup>2</sup> Acadêmicos do curso de Engenharia Química - UFN. E-mails: matheus\_severo7@hotmail.com; mariele.sn@hotmail.com

<sup>3</sup> Coautora. Professora M.<sup>a</sup> do curso de Engenharia Química - UFN. E-mail: joanab\_lourenco@hotmail.com

<sup>4</sup> Colaboradora. Doutoranda em Ciência dos Materiais (PGCIMAT) - UFRGS. E-mail: cristiane.engbio@gmail.com

<sup>5</sup> Colaborador. Doutorando em Ciência e Tecnologia de Alimentos (PPGCTA) - UFRGS. E-mail: luisfbrum.engenheiro@gmail.com

<sup>6</sup> Colaborador. Docente do curso de Química - UFRGS. E-mail: 00009428@ufrgs.br

<sup>7</sup> Orientador. Docente do curso de Engenharia Química - UFN. E-mail: w.silva@ufn.edu.br

<sup>8</sup> Coordenador. Docente do curso de Engenharia Química - UFN. E-mail: germano@ufn.edu.br

*photocatalysis for the degradation of organic pollutants. The synthesized samples were characterized by diffuse reflectance spectroscopy (DRS), nitrogen porosimetry, zeta potential (ZP), elemental analysis (CHN), higher calorific value and antimicrobial analysis. To evaluate the photocatalytic activity, some experiments were carried out with a stirred batch reactor; with the photocatalyst in suspension, under ultraviolet radiation and, as a target molecule, the Rhodamine B dye (RhB) was chosen. Among the systems tested, the doped catalyst (Fe-MDF) showed the best photocatalytic activity as a degradation of the RhB dye of 53.79% ( $k = 0.0064 \text{ min}^{-1}$ , under ultraviolet radiation) after 120 minutes of reaction, while under the same conditions, the commercial catalyst (TiO<sub>2</sub>) obtained a degradation of 50.02% ( $k = 0.0057 \text{ min}^{-1}$ ). In addition, all samples did not have antimicrobial activity against the growth of the challenged microorganisms (*Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*). Therefore, the doping with Fe<sup>+3</sup> promoted changes in the structural, textural and catalytic properties of the synthesized samples, such as band gap energy (E<sub>g</sub>), surface area increase (SBET) and a better photocatalytic performance.*

*Keywords: biomass, supported photocatalysts, heterogeneous photocatalysis.*

## INTRODUÇÃO

O descarte inapropriado de resíduos industriais no meio ambiente tem causado uma preocupação na resolução de problemas ambientais, visto que estes se caracterizam pela diversidade na sua composição química, como compostos inorgânicos, polímeros e produtos orgânicos, e por conter poluentes tóxicos e resistentes (recalcitrantes) aos sistemas convencionais de tratamento, além de fatores como toxicidade crônica, bioacumulação e carcinogenicidade, que demonstram a periculosidade dos efluentes industriais (VILELA-RIBEIRO et al., 2009; PACHECO; PERALBA-ZAMORA, 2004).

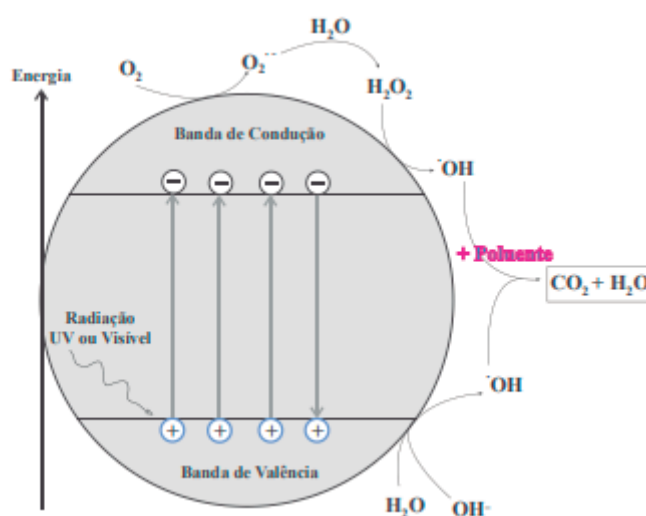
As indústrias encaram o gerenciamento dos resíduos como refugos de produção e encontram problemas para sua destinação final correta visto que, normalmente, estes são acumulados e depositados em áreas inapropriadas, causando passivos ambientais (LANGE et al., 2006; OLIVEIRA; PASQUAL, 2004). Essa situação ocorre para a Fibra de Média Densidade (MDF) e para o porongo (*Lagenaria siceraria*), oriundos das indústrias moveleiras e de processamento de cuias, respectivamente.

Assim, a fim de preservar os recursos naturais, bem como atender às normas e a legislação sobre padrões de emissão de efluentes, busca-se minimizar e/ou evitar a poluição por meio de diferentes tecnologias avançadas de tratamento (DANTAS, 2005). Entre estas, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), tecnologias com potencial de oxidar/reduzir uma grande variedade de compostos orgânicos complexos (ARAÚJO et al., 2016). Esses métodos baseiam-se na ação de uma espécie altamente oxidante (o radical hidroxila, •OH), o qual reage com os diversos compostos orgânicos, mineralizando-os em formas não tóxicas, como dióxido de carbono e água (NOGUEIRA et al., 2007; ANDREOZZI et al., 1999). Entre os POAs, destaca-se a fotocatalise heterogênea, processo que envolve reações redox induzidas pela radiação na superfície de semicondutores minerais (catalisadores).

Esses semicondutores caracterizam-se por apresentar duas regiões de energia: uma de mais baixa energia, denominada a banda de valência (bv) e outra de maior energia, chamada banda de condução (bc), e a região existente entre essas bandas é chamada banda proibida (*band gap*). Assim, o processo de

fotocatálise heterogênea inicia-se quando, na superfície do material do semicondutor, ocorre a absorção de fótons com energia igual ou superior à energia de *band gap*, promovendo a absorção desses fótons e a excitação dos elétrons da banda de valência (bv) para a banda de condução (bc), formando vacâncias positivas na banda de valência ( $h^+_{bv}$ ). Desse modo, as espécies portadoras de cargas geradas ( $e^-_{bc}$  e  $h^+_{bv}$ ) formam sítios redutores e oxidantes que serão responsáveis pelas reações com as espécies aceptoras/doadoras de elétrons adsorvidas no semicondutor ou presentes na interface sólido-líquido (dupla camada elétrica), promovendo a degradação dos poluentes orgânicos (ZIOILLI; JARDIM, 1999), conforme a figura 1.

Figura 1 - Mecanismo simplificado para fotoativação do semicondutor.



Fonte: Bürger (2016).

Paralelamente, a dopagem com íons metálicos tem grande influência sobre a atividade fotocatalítica nos catalisadores, visto que a incorporação destes na matriz cristalina introduz níveis de *band gap* próximos da banda de valência, permitindo que sejam absorvidos fótons com energias menores que o UV na região de 400 nm a 650 nm (CAEP et al., 2004; NOWOTNY et al., 2008). Ligado a isso, a dopagem de metais e não metais é estudada como alternativa para aprimorar as características elétricas e óticas simultaneamente e propiciar uma melhora na eficiência fotocatalítica dos catalisadores (DOONG et al., 2009; GARCÍA-SERRANO et al., 2009; LONG et al., 2009; WU et al., 2010; HAN et al., 2011; LIN et al., 2011; ZHANG et al., 2012; ABED et al., 2015; DA SILVA et al., 2016).

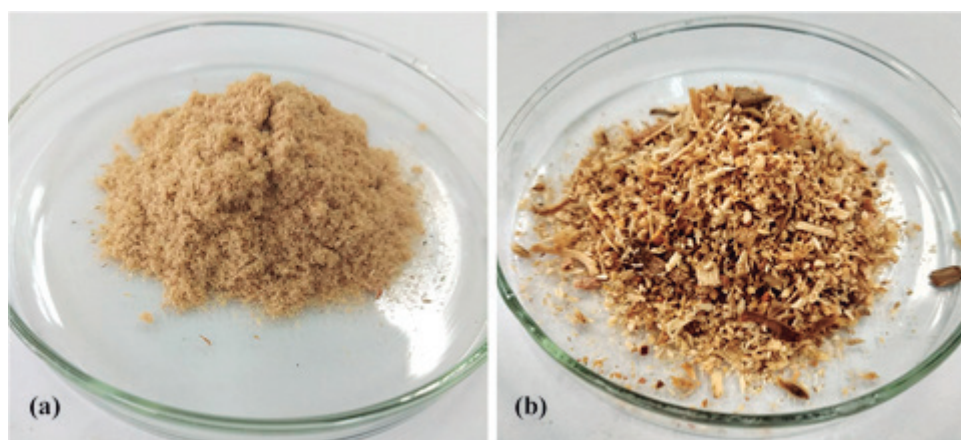
Nesse contexto, no presente trabalho, tem-se por objetivo avaliar a potencialidade e aplicabilidade de fotocatalisadores heterogêneos preparados a partir do MDF e porongo, avaliando o efeito da dopagem com  $FeCl_3$  ( $Fe^{+3}$ ) na fotodegradação do corante Rodamina B (RhB) como molécula-alvo sobre a radiação ultravioleta. Além disso, correlacionar a atividade fotocatalítica com as propriedades elementares, estruturais e texturais das amostras sintetizadas. Destaca-se que esse corante foi selecionado visto que é uma classe de corante utilizado industrialmente, principalmente no ramo têxtil, por exemplo, e seu descarte incorreto no meio ambiente deriva alta nocividade à saúde pública. Para fins de comparação, titânio comercial (Evonil Aeroxide P25) foi utilizado.

## MATERIAL E MÉTODOS

### AMOSTRAGEM DAS BIOMASSAS

Inicialmente, fez-se a amostragem das biomassas residuais, para a qual se seguiu a normativa da Associação Brasileira de Normas Técnicas (BRASIL, 2004), NBR 10007. Os resíduos consistem na maravalha de MDF e porongo, conforme a figura 2. Destaca-se que não ocorreu nenhum pré-tratamento das biomassas (como secagem), a fim de preservar suas propriedades.

**Figura 2** - Amostras das biomassas residuais (a) maravalha de MDF e (b) porongo.



Fonte: própria.

### SÍNTESE DOS FOTOCATALISADORES DOPADOS

Os fotocatalisadores dopados foram preparados por meio da impregnação da biomassa residual com o precursor de metal fotoativo, no caso  $\text{FeCl}_3$  (Vetec, P.A.), conforme adaptação da literatura (DA SILVA et al., 2016). Assim, para a dopagem com  $\text{Fe}^{+3}$ , prepararam-se soluções aquosas misturando as biomassas residuais com cloreto férrico na concentração de 25% em peso em relação ao  $\text{Fe}^{+3}$ /biomassa. Cada solução foi colocada em agitação contínua em temperatura ambiente durante 90 min e calcinada a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  (taxa de aquecimento  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) por 4 horas. Em seguida, fez-se moagem e peneiramento (#12) para uniformizar a granulometria e posterior caracterização. As nomenclaturas das amostras dopadas e *in natura* estão descritas na tabela 1.

**Tabela 1** - Fotocatalisadores dopados e *in natura*.

Amostra.	Nomenclatura
Biomassa MDF (Maravalha)	MDF
Biomassa Porongo	Porongo
Biomassa MDF + $\text{FeCl}_3$ (25 % m/m)	Fe- MDF
Biomassa Porongo + $\text{FeCl}_3$ (25 % m/m)	Fe-porongo

## TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)

As amostras de biomassa residual e dos catalisadores dopados foram analisadas por espectroscopia molecular no ultravioleta-visível no estado sólido, em que uma pequena quantidade de amostra (cerca de 0,05 g) foi dispersa sobre uma célula com janela de quartzo confeccionada para análise de DRS. Essas amostras foram analisadas em espectrofotômetro Varian (Cary 100 Scan, UV-Vis Spectrophotometers, Estados Unidos) com acessório DRA-CA-301 (Labsphere, Estados Unidos) acoplado para a análise em modo de reflectância difusa. Os espectros foram obtidos em temperatura ambiente, sendo utilizado o sal BaSO<sub>4</sub> como referência, e a faixa espectral estudada foi de 200 a 600 nm. No processo, as amostras não sofreram nenhum pré-tratamento. Além disso, o espectro proveniente do DRS pode ser utilizado para o cálculo da energia de *band gap* (E<sub>g</sub>) do material. Para isso, o espectro obtido (absorbância versus comprimento de onda) é transformado em função de Kubelka-Munk e, a partir da equação 1, encontra-se o valor da *band gap*:

$$E = h.c.\lambda^{-1} \quad (1)$$

em que  $h$  é a Constante de Planck ( $4,136 \times 10^{-15}$  eV s);  $c$  a velocidade da luz ( $2,998 \times 10^{17}$  nm s<sup>-1</sup>);  $\lambda$  o comprimento de onda característico da amostra (em nm) obtido pela extrapolação da parte linear da curva absorbância *versus* comprimento de onda.

### Porosimetria de nitrogênio

As amostras (100-200 mg) foram previamente desgaseificadas (10<sup>-2</sup> mbar) a 120 °C por 24 horas. As isotermas de absorção e dessorção de nitrogênio (grau ultrapuro 99,99 %, White Martins) foram medidas a -196 °C em um equipamento Gemini 2375 Micromeritics (Micromeritics Gemini VII 2375 Series, Estados Unidos). As áreas específicas (S<sub>BET</sub>) foram determinadas pela equação de Brunauer-Emmett-Teller (método BET) na faixa de P/P<sub>o</sub> = 0,05 a 0,35. Os tamanhos e volume de poros foram calculados utilizando a equação de Barret-Joyner-Halenda (método BJH).

### Potencial Zeta (PZ)

Utilizou-se o equipamento da marca Malvern-Zetasizer® modelo nanoZS (ZEN3600, Reino Unido) com células capilares fechadas (DTS 1060) (Malvern Instruments, Reino Unido), com um laser He-Ne de 4 mW (633 nm) para medir os valores do potencial zeta das amostras sintetizadas.

Nele, é possível medir a mobilidade eletroforética das partículas dispersas em água, via difração laser, transformando o valor em potencial eletrocinético, e assim determinar a carga superficial das amostras.

### **Análise elementar (CHN)**

Para determinar a composição química elementar das amostras com relação aos teores de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N), utilizou-se o analisador Perkin Elmer M-CHNS/O modelo 2400 (Wellesley, MA, Estados Unidos). As análises foram realizadas em triplicatas com uma massa de cerca de 2 mg.

### **Poder Calorífico Superior (PCS)**

O poder Calorífico Superior refere-se à quantidade de energia térmica liberada por um material em sua combustão completa quando este se encontra seco, ou seja, com seu teor de umidade igual a zero. Quanto maior for esse parâmetro, maior será a energia contida no combustível (BRITO, 1986). Desse modo, a sua determinação baseou-se na análise elementar das amostras, ou seja, por meio da composição de carbono, hidrogênio e nitrogênio, conforme a equação (2) (TILLMANN, 1978):

$$PCS = 437,288.C - 305,869 \quad (2)$$

sendo: PCS o poder calorífico superior ( $\text{MJkg}^{-1}$ ) e C, a composição de carbono (%).

### **Análise antimicrobiana**

A fim de verificar uma possível aplicabilidade sustentável das biomassas residuais e das amostras dopadas, como a síntese de filmes antimicrobianos para acondicionamento de vegetais minimamente processados, foi realizada a análise antimicrobiana com uma espécie Gram-positivas (*Staphylococcus aureus* ATCC 25923) e uma Gram-negativa (*Escherichia coli* ATCC 25992), adquiridas do Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (ICTA/UFRGS), pelo método *Clinical and Laboratory Standards Institute* (BRASIL, 2005) modificado. Assim, o microrganismo foi desafiado contra uma substância biologicamente ativa, em meio de cultura sólido, e relacionou-se o tamanho da zona de inibição de crescimento do microrganismo desafiado com a concentração da substância ensaiada.

## SISTEMA FOTOCATALÍTICO

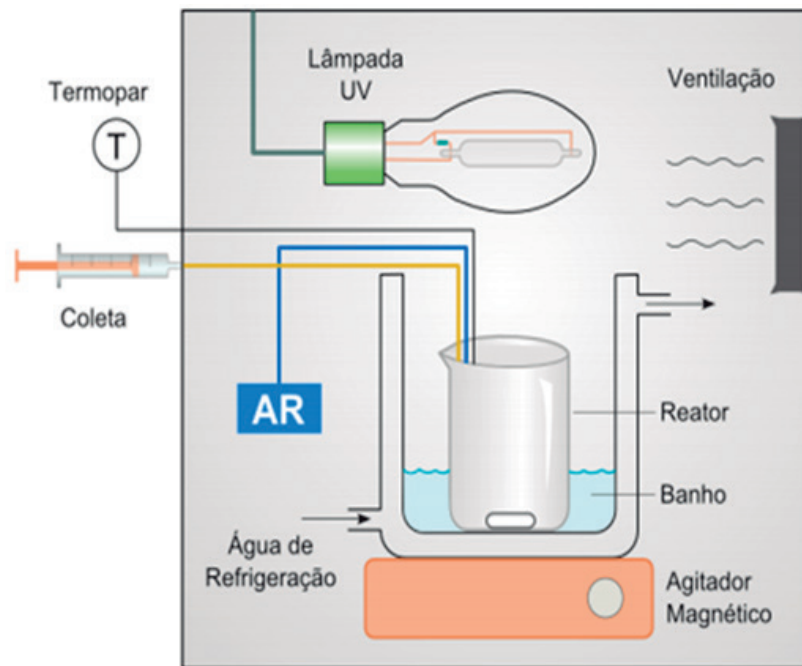
Para avaliação da atividade fotocatalítica, utilizou-se um reator batelada encamisado, com o fotocatalisador em suspensão (*slurry*), conforme adaptação da literatura (DA SILVA et al., 2016). Assim, para os ensaios fotocatalíticos, o fotocatalisador ( $0,7 \text{ g L}^{-1}$ ) foi adicionado em 50 mL da solução contendo a molécula-alvo ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ). Esses ensaios foram realizados em duas etapas. A primeira, chamada de etapa de escuro, foi realizada na ausência de radiação, em que ocorre o equilíbrio adsorção/dessorção da molécula-alvo sobre a superfície do catalisador com duração de 60 min. A segunda etapa consistiu na reação fotocatalítica com presença de radiação (UV), com duração de 120 min. O acompanhamento da fotodegradação foi realizado por meio de amostragem, utilizando-se um sistema seringa/cateter acoplado ao reator. Foram coletadas amostras de 1 mL, armazenadas em Eppendorfs<sup>®</sup>, nos tempos de 0,5, 15, 30, 45, 60, 75, 90 e 120 min. Em seguida, as amostras foram centrifugadas (centrífuga refrigerada de banca digital, Cientec CT-5000R, Brasil) por 20 min com rotação de 5.000 rpm, temperatura de 25 °C e 1 min de aceleração/desaceleração. Ao final, as amostras foram diluídas (0,5 mL da amostra em 5 mL de água destilada) em um frasco de vidro âmbar.

Para o avanço da reação, foram feitas as medidas de absorbância das soluções coletadas ao longo da reação. A leitura da absorbância foi efetuada num espectrofotômetro de feixe duplo (Varian, Cary 100, Estados Unidos) dotado de lâmpada halogênica, no comprimento de onda de 553 nm, característico da Rodamina B. Para determinação da absorbância, foram utilizadas duas cubetas de quartzo, das quais uma foi preenchida com água destilada (cubeta de referência) e a outra preenchida com a amostra a ser analisada (cubeta de amostra). A absorbância (Abs) foi relacionada à concentração por meio de uma curva de calibração, conforme a equação (3):

$$\text{Abs} = 0,0168.C \text{ (mg L}^{-1}\text{)} \quad (3)$$

Todos os ensaios fotocatalíticos foram realizados em duplicata (com erro menor que 5 %), e a radiação ajustada para  $61,8 \text{ W m}^{-2}$  para ultravioleta (Radiômetro Cole-Parmer Instrument, Radiometer Series 9811, Estados Unidos). Um esquema do reator fotocatalítico utilizado é ilustrado na figura 3.

Figura 3 - Reator fotocatalítico utilizado nos ensaios de degradação.



Fonte: Hermes (2014).

## CINÉTICA HETEROGÊNEA DA FOTODEGRADAÇÃO

Resultados experimentais indicam que a oxidação fotocatalítica de degradação de contaminantes se ajusta ao modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H) para reações unimoleculares (KONSTANTINOU; ALBANIS, 2003; GAYA; ABDULLAH, 2008). O modelo de L-H identifica três etapas principais de uma reação heterogênea: adsorção do reagente na superfície do catalisador, reação superficial e dessorção dos produtos, sendo a etapa de reação superficial mais lenta e responsável pela cinética de reação. A equação 4, proposta por L-H, modela um mecanismo de reação em que coexistem dois parâmetros: pré-equilíbrio de adsorção e reação superficial lenta. Matematicamente, a taxa de reação observada apresenta uma dependência com as concentrações do soluto pela expressão (equação 4).

$$-r_i = - \frac{dC_i}{dt} = \frac{K_s \cdot K \cdot C_i}{1 + K \cdot C_i} \quad (4)$$

em que  $-r_i$  = taxa da reação;  $k_s$  = velocidade específica da reação superficial;  $C_i$  = concentração do reagente;  $K$  = constante de adsorção do reagente na superfície do catalisador.

Para sistemas em que o reagente encontra-se suficientemente diluído, o termo  $K C_i$  no denominador da equação (4), é muito menor que 1, podendo ser desprezado. Dessa maneira, obtêm-se a equação (5) que, quando integrada gera a equação (6):



$$-r_i = - \frac{dC_i}{dt} = K K_s . K . C_i \quad (5)$$

$$\ln\left(\frac{C_{i0}}{C_i}\right) = K_s . K . t = K . t \text{ ou } C_i = C_{i0} . e^{-Kt} \quad (6)$$

Na equação 5, as constantes de reação superficial ( $k_s$ ) e de equilíbrio de adsorção ( $K$ ) são contidas em uma única constante  $k$ , denominada de constante cinética aparente da reação. Cabe ressaltar que o gráfico de  $\ln C_{i0} C_i^{-1}$  versus o tempo representa uma linha reta, sendo  $k$  dado pelo coeficiente angular.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS RESIDUAIS E AMOSTRAS PREPARADAS

As medidas de potencial zeta (PZ) foram utilizadas para verificar a estabilidade das suspensões das biomassas residuais e dos catalisadores dopadas, bem como a sua carga superficial, a fim de determinar sua influência sobre a adsorção de corante de Rodamina B (RhB). Na tabela 2, apresentam-se os respectivos valores de potencial zeta (PZ) de cada amostra preparada, enquanto a figura 4 mostra a curva do potencial zeta das amostras dopadas. Para fins comparativos, o valor de PZ do catalisador comercial ( $TiO_2$ ) foi também determinado.

**Tabela 2** - Potencial zeta (PZ) das biomassas residuais e catalisadores dopados.

Amostra.	PZ (mV)
$TiO_2$	$-24,0 \pm 0,20$
MDF	$-3,09 \pm 0,21$
Porongo	$13,8 \pm 0,35$
Fe- MDF	$-21,10 \pm 0,91$
Fe-porongo	$-6,90 \pm 0,26$

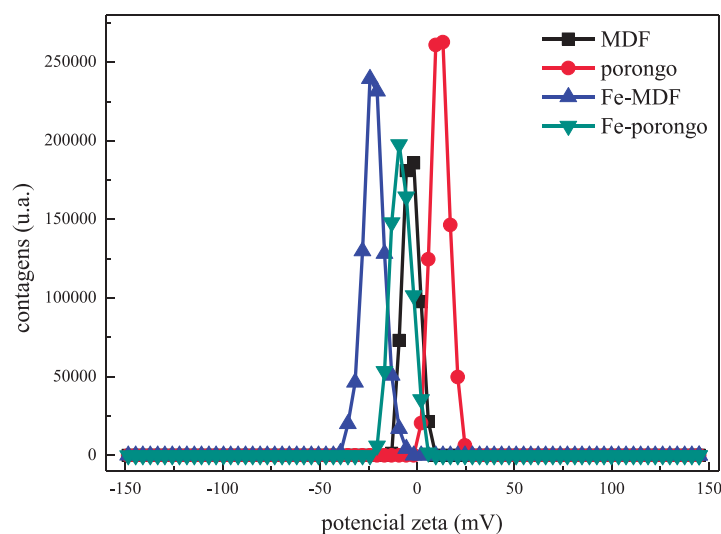
Fonte: própria.

Conforme apresentado na tabela 2, as amostras da biomassa de MDF *in natura* e dopados apresentaram carga superficial negativa na faixa de  $-3,09$  até  $-21,10$  mV, enquanto somente a biomassa de porongo apresentou carga superficial positiva ( $+13,8$  mV). Destaca-se que a amostra de MDF dopada com  $Fe^{+3}$  (Fe-MDF) apresentou o maior valor de PZ, indicando uma maior dispersão das partículas, podendo apresentar maior atividade fotocatalítica, caso houver compatibilidade entre o potencial de superfície e a carga da molécula a ser degradada (HIEMENZ; RAJAGOPALAN, 1997).

Ligado a isso, a molécula de RhB caracteriza-se por apresentar uma carga positiva, ou seja, uma natureza catiônica (HUNGER, 2003; DEBRASSI et al., 2011; SALLEH et al., 2011). Assim o corante RhB tende a adsorver sobre a superfície catalítica dos catalisadores por meio das forças eletrostáticas atrativas, permitindo a degradação do poluente orgânico. Geralmente, os catalisadores que apresentam

PZ na faixa de -30 a +30 mV caracterizam-se por formarem suspensões mais estáveis, visto que a carga superficial não permite a formação de aglomeração de partículas (MOHANRAJ; CHEN, 2006).

**Figura 4** - Potencial zeta das biomassas residuais e catalisadores dopados sintetizados.



Fonte: própria.

A energia de *band gap* ( $E_g$ ) é um parâmetro relevante para o processo fotocatalítico heterogêneo, visto que, quanto menor o valor de  $E_g$ , menor a quantidade de energia necessária para a fotoativação do catalisador (MCEVOY et al., 2013). Na tabela 3, apresentam-se os valores  $E_g$  das biomassas residuais e amostras dopadas sintetizadas, bem como do catalisador comercial ( $\text{TiO}_2$ ).

**Tabela 3** - Energia de *band gap* ( $E_g$ ) das biomassas residuais e catalisadores dopados com os respectivos comprimentos de onda.

Amostra.	$E_g$ (eV)	$\lambda$ (nm)
$\text{TiO}_2$	3,34	371,25
MDF	-	-
porongo	-	-
Fe- MDF	2,80	442,86
Fe-porongo	3,05	406,56

Fonte: própria.

De acordo com os dados da tabela 3, os valores de  $E_g$  variaram de 2,80 a 3,05 eV entre as biomassas residuais e os seus respectivos catalisadores sintetizados. Além disso, a amostra Fe-MDF apresentou o menor valor de  $E_g$  (2,80 eV) entre os catalisadores e não foi possível a determinação do valor de  $E_g$  nas biomassas residuais, pois não houve a aplicação da função Kubelka-Munk para determinar a característica do comprimento de onda devido à não uniformidade do espectro UV de reflectância.

Comparando com o catalisador comercial ( $\text{TiO}_2$ ), as amostras dopadas apresentaram menores valores de  $E_g$ , visto o efeito do íon dopante ( $\text{Fe}^{+3}$ ), que promove uma redução sobre  $E_g$ , ocasionando um deslocamento para a absorção de luz no intervalo visível (400-700 nm), o que interfere direta-

te na atividade fotocatalítica (DA SILVA et al., 2013). Isso acontece, possivelmente, devido ao fato que, com a dopagem de ferro ( $\text{Fe}^{+3}$ ), ocorre uma alteração nas bandas de condução e nos níveis da banda de valência, promovendo uma redução no intervalo de banda de energia dos fotocatalisadores (VADIVEL; RAJARAJAN, 2015).

Na tabela 4, constam os valores da composição química e os respectivos valores de poder calorífico superior das amostras de biomassa *in natura* e dos catalisadores dopados. Os dados relativos ao poder calorífico superior foram obtidos, experimentalmente, por bomba calorimétrica e a partir da equação 2, a qual considera o teor de carbono (%C) da análise elementar.

**Tabela 4** - Parâmetros obtidos da análise elementar e poder calorífico das biomassas residuais e catalisadores dopados.

Amostra	C (%)	H (%)	N (%)	PC <sub>s</sub> (MJ·kg <sup>-1</sup> )
MDF	44,775	5,99	3,525	19,2737
Porongo	46,86	5,98	0,16	20,19
Fe-MDF	5,7	0,84	0,525	2,1866
Fe-porongo	-	-	-	-

Fonte: própria.

Conforme apresentado na tabela 4, verifica-se uma diferença entre o poder calorífico superior das biomassas residuais (19,27MJkg<sup>-1</sup> - MDF e 20,19 MJ kg<sup>-1</sup>- porongo), enquanto o Fe-MDF foi de 2,19 MJ kg<sup>-1</sup> e Fe-porongo apresentou resultados inferiores aos limites de detecção. Além disso, o poder calorífico superior de biomassas, em geral, deve estar na faixa de 14 MJ kg<sup>-1</sup> a 21 MJ kg<sup>-1</sup>, o que confirma o bom rendimento em relação a esse parâmetro frente à biomassa *in natura* (DEMIRBAS, 2004).

A área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ), diâmetro de poros ( $D_p$ ) e volume de poros ( $V_p$ ) das amostras sintetizadas foram obtidos por meio dos métodos BET/BJH e encontram-se ilustradas na tabela 5, e as isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  das amostras dopadas estão apresentadas na figura 5. Para fins comparativos, os dados do catalisador comercial P25 ( $\text{TiO}_2$ ) foram também incluídos.

**Tabela 5** - Área superficial, diâmetro de poros e volume de poros das biomassas residuais e catalisadores dopados.

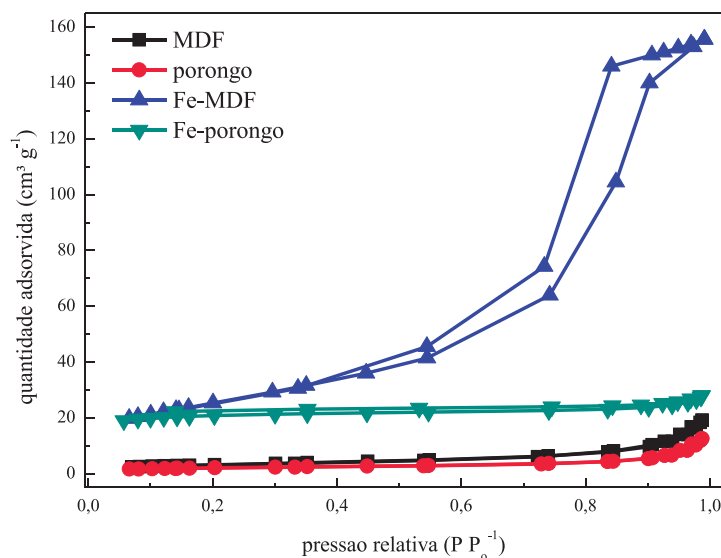
Amostra	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$D_p$ (nm)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
TiO <sub>2</sub>	56	4,8	0,07
MDF	11,67	9,47	0,030
porongo	7,33	10,96	0,020
Fe-MDF.	91,15	8,01	0,243
Fe-porongo	70,80	5,40	0,017

Fonte: própria.

Conforme dados da tabela 5, a dopagem com  $\text{Fe}^{+3}$  proporcionou um aumento na área superficial, destacando a amostra Fe-MDF que apresentou maior área (91,15 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Esse aumento pode ser associado com a interação do  $\text{FeCl}_3$  com a respectiva biomassa residual, o que evita a aglomeração entre as partículas do catalisador e afeta, portanto, a característica textural dos sistemas. Para foto-

catálise heterogênea, o ideal é que o fotocatalisador apresente uma área superficial elevada para promover uma maior adsorção do poluente a ser degradado, visto uma maior quantidade de sítios ativos disponíveis para reação (WANG et al., 2008). Além disso, as isotermas são de tipo IV com curvas de histerese H3, de acordo com a classificação de Brunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT), e a distribuição do diâmetro dos poros sugere estruturas mesoporosas (2-50 nm), conforme a União Internacional de Química Aplicada (IUPAC).

**Figura 5** - Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para as amostras de biomassas residuais e dopadas com Fe<sup>+3</sup>.



Fonte: própria.

Por fim, as amostras testadas demonstraram ineficácia da ação da análise antimicrobiana frente aos microrganismos desafiados (*Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*). Assim, as amostras de biomassas residuais e dopadas não apresentam características bacteriostáticas para esses microrganismos.

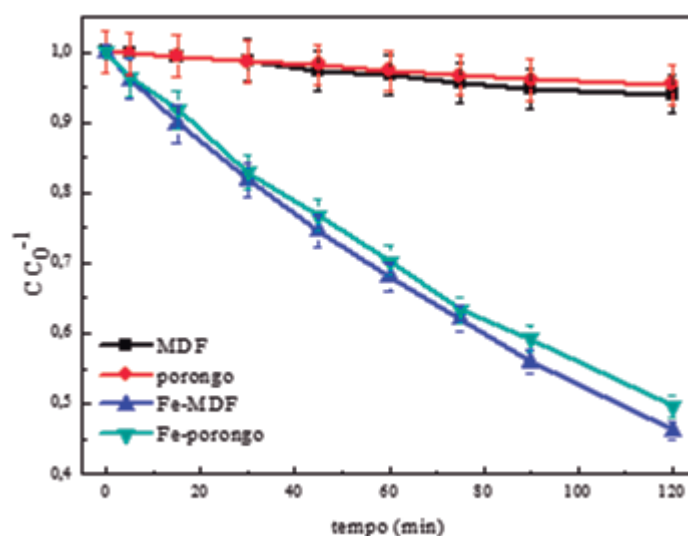
## ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

A atividade fotocatalítica das biomassas residuais e catalisadores dopados foi avaliada por meio da fotodegradação do corante Rodamina B, sob radiação UV. As condições reacionais foram pré-determinadas em outros estudos catalíticos realizados (DA SILVA et al., 2016; DA SILVA et al., 2013). Na figura 6, consta a atividade fotocatalítica de degradação da RhB e as respectivas velocidades específicas da reação (k) sob a radiação ultravioleta e após 120 min de reação. Na tabela 6, são apresentados os valores de velocidade específica (k), obtidos conforme a equação 6.

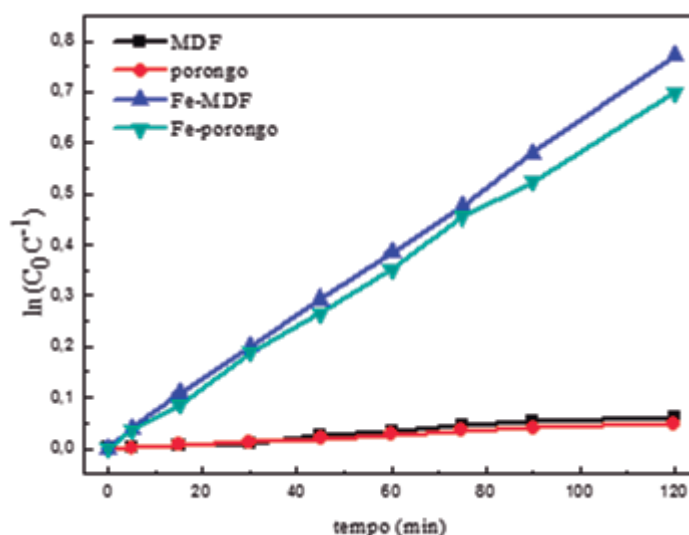
Sob a radiação ultravioleta (Figura 6 e Tabela 6), a fotólise da RhB representa cerca de 14% da degradação (DA SILVA et al., 2013), e a amostra Fe-MDF (53,79 %) apresentou a maior degradação, fato que pode ser justificado pelas suas características texturais e estruturais, como maior área superficial ( $S_{BET}$ ), menor energia da *band gap* ( $E_g$ ) e maior carga superficial (PZ, em módulo),

proporcionando uma melhor transferência de massa e difusão das moléculas de RhB e, assim, uma melhor atividade fotocatalítica. Além disso, observa-se que todas as amostras dopadas apresentaram um aumento significativo na degradação em relação às suas biomassas residuais. Em relação ao catalisador comercial ( $\text{TiO}_2$ ), as amostras Fe-MDF e Fe-porongo obtiveram um desempenho catalítico superior, ou seja, enquanto o  $\text{TiO}_2$  apresentou uma degradação de 50,02 % após 120 min de reação, as amostras apresentaram 53,79 % e 50,33 %, respectivamente, nas mesmas condições.

**Figura 6 - (a)** Atividade fotocatalítica e **(b)** velocidade específica da reação de degradação corante RhB das biomassas residuais e catalisadores dopados sob radiação UV após 120 minutos de reação ( $C_{\text{cat}} = 0,7 \text{ g L}^{-1}$ ,  $C_{\text{RhB}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ , pH natural e intensidade de radiação UV de  $61,8 \text{ W m}^{-2}$ ).



(a)



(b)

Fonte: própria.

Tabela 6 - Velocidades específicas de reação (k) dos ensaios com RhB sob radiação UV.

Amostra	% degradação (UV)	$k_{UV}$ (min <sup>-1</sup> )
TiO <sub>2</sub>	50,02	0,0057
MDF.	5,98	0,0006
porongo	4,65	0,0004
Fe-MDF	53,79	0,0064
Fe-porongo	50,33	0,0059

Fonte: própria.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Pode-se concluir que a cinética de fotodegradação do corante Rodamina B pode ser aproximada para um modelo de pseudoprimeira ordem e que a dopagem com FeCl<sub>3</sub> (Fe<sup>+3</sup>) proporcionou alterações nas propriedades texturais e estruturais, em relação às amostras não dopadas, como redução na energia de *band gap* (E<sub>g</sub>), aumento na área superficial (S<sub>BET</sub>), aumento da carga superficial (PZ) e aumento na atividade fotocatalítica, sob a radiação UV. Assim, os resultados sugerem o efeito positivo do ferro como dopante, visto que é capaz de gerar uma energia de *band gap* intermediária entre as bandas de condução e valência da amostra não dopada, capaz de promover a absorção de fóton e gerar mais pares elétrons/vacâncias (e<sub>BC</sub><sup>-</sup> e h<sub>BV</sub><sup>+</sup>), proporcionando uma maior formação do radical hidroxila (•OH). Por conseguinte, fotocatalisadores dopados com ferro a partir das biomassas de MDF e porongo são promissores para utilização na degradação de poluentes orgânicos, via fotocatalise heterogênea.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade Franciscana (UFN) pela disponibilidade de materiais e ambiente, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) pelo apoio financeiro concedido para realização do presente estudo. Agradecem, também, à Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) pela disponibilidade do Laboratório de Catálise e Polímeros (K106) e pelo suporte e auxílio para a realização do presente trabalho.

## REFERÊNCIAS

ABED, C. et al. Mg doping induced high structural quality of sol-gel ZnO nanocrystals: application in photocatalysis. **Applied Surface Science**, v. 349, n. 1, p. 855-863, 2015.

ANDREOZZI, R. et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 51-59, 1999.

ARAÚJO, K. S. et al. 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.

BRASIL. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10007**: amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. Disponível em: <<https://bit.ly/2zm7XYX>>. Acesso em: fev. 2018.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Metodologia dos Testes de Sensibilidade a Agentes Antimicrobianos por Diluição para Bactéria de Crescimento Aeróbico**: Norma Aprovada. 6. ed. São Paulo: NCCLS, 2005.

BRITO, J. O. Madeira para energia: a verdadeira realidade do uso de recursos florestais. **Silvicultura**, v. 11, n. 41, p. 188-193, 1986.

BÜRGER, T. S. **Desenvolvimentos de filmes de ZnO para aplicação em fotocatalise**. 2016. 93p. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

CAEP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, n. 1-2, p. 33-177, 2004.

DA SILVA, W. L. et al. Photocatalytic degradation of rhodamine B, paracetamol and diclofenac sodium by supported titania-based catalysts from petrochemical residue: effect of doping with magnesium. **Water Science and Technology**, v. 74, n. 10, p. 2370-2383, 2016.

DA SILVA, W. L.; LANSARIN, M. A.; MORO, C. C. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO<sub>2</sub> dopados com metais. **Química Nova**, v. 36, n. 3, p. 382-386, 2013.

DANTAS, T. L. P. **Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente Fenton modificado**. 2005. 120p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

DEBRASSI, A. et al. Removal of cationic dye from aqueous solution using N-benzyl-O-carboxymethylchitosan magnetic nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, n. 1, p. 284-293, 2011.

DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 20, n. 2, p. 219-230, 2004.

DOONG, R.; CHANG, P.; HUANG, C. Microstructural and photocatalytic properties of sol-gel-derived vanadium-doped mesoporous titanium dioxide nanoparticles. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 355, n. 1, p. 2302-2308, 2009.

GARCÍA-SERRANO, J. et al. Effect of Ag doping on the crystallization and phase transition of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Current Applied Physics**, v. 9, n. 1, p. 1097-1105, 2009.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, n. 1, p. 1-12, 2008.

HAN, C. et al. Innovative visible light activated sulfur doped TiO<sub>2</sub> films for water treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 107, n. 1, p. 77-87, 2011.

HERMES, N. A. **Oxidação fotocatalítica do glicerol sobre catalisadores de ZnO**. 2014. 170p. Tese de doutorado (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

HIEMENZ, P. C.; RAJAGOPALAN, R. **Principles of Colloid and Surface Chemistry**. 3. ed. Estados Unidos: CRC Press, 1997.

HUNGER, K. **Industrial dyes: chemistry, properties, applications**. 3. ed. Weinheim: Wiley-Vch, 2003.

KONSTANTINOOU, L.; ALBANIS, T. Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 42, n. 4, p. 319-335, 2003.

LANGE, L. C. et al. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente fenton. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, n. 2, p. 175-183, 2006.

LIN, X. et al. Carbon-doped mesoporous TiO<sub>2</sub> film and its photocatalytic activity. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 142, n. 1, p. 276-281, 2011.



LONG, Y. et al. Effect of C60 on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanorods. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 31, p. 13899-13905, 2009.

MCEVOY, J. G.; CUI, W.; ZHANG, Z. Degradative and disinfective properties of carbon-doped anatase-rutile TiO<sub>2</sub> mixtures under visible light irradiation. **Catalysis Today**, v. 207, n. 1, p. 191-199, 2013.

MOHANRAJ, V. J.; CHEN, Y. Nanoparticles - a review. **Tropical Journal of Pharmaceutical Research**, v. 5, n. 1, p. 561-573, 2006.

NOGUEIRA, R. F. et al. Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos de Fenton e Foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-4008, 2007.

NOWOTNY, M. K. et al. Defect Chemistry of Titanium Dioxide. Application of Defect Engineering in Processing of TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysts. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 14, p. 5275-5300, 2008.

OLIVEIRA, S.; PASQUAL, A. Avaliação de parâmetros indicadores de poluição por efluente líquido de um aterro sanitário. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 9, n. 3, p. 240-249, 2004.

PACHECO, J. R.; PERALBA-ZAMORA, P. G. Integração de processos físicos químicos e oxidativos avançados para remediação de percolado de aterro sanitário (chorume). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 9, n. 4, p. 306-311, 2004.

SALLEH, M. A. M. et al. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural and solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, n. 1-3, p. 1-13, 2011.

TILLMAN, D. A. **Wood as an energy resource**. Nova Iorque: Academic Press, 1978.

VADIVEL, S.; RAJARAJAN, C. Effect of Mg doping on structural, optical and photocatalytic activity of SnO<sub>2</sub> nanostructure thin films. **Journal of Material Science: Materials in Electronics**, v. 26, n. 9, p. 3155-3162, 2015.

VILELA-RIBEIRO, E. B. et al. H. Uma abordagem normativa dos resíduos sólidos de saúde e a questão ambiental. **Revista Eletrônica do Mestrado em Educação Ambiental**, v. 22, n. 1, p. 168-176, 2009.

WANG, M. et al. Direct hydrothermal synthesis and magnetic property of titanate nanotubes doped magnetic metal ions. **Journal of University of Science and Technology Beijing**, v. 15, n. 15, p. 644-648, 2008.

WU, D. et al. Low temperature hydrothermal synthesis of N-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst with high visible-light activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 502, n. 2, p. 289-294, 2010.

ZHANG, H. et al. Defect-mediated formation of Ag cluster-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles for efficient photodegradation of pentachlorophenol. **Langmuir**, v. 28, n. 8, p. 3938-3944, 2012.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>. **Química Nova**, v. 21, p. 319-325, 1999.