

Eixo Temático: Inovação e Sustentabilidade

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS HÍBRIDAS DE
TiO₂/MELANINA PARA ADSORÇÃO/DEGRADAÇÃO DE POLUENTES**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYBRID NANOPARTICLES OF
TiO₂/MELANIN FOR ADSORPTION / DEGRADATION OF POLLUTANTS**

Siara Silvestri

RESUMO

Há uma crescente demanda por materiais capazes de degradar ou adsorver poluentes, visto que a poluição ambiental é um problema em crescimento ascendente. Dentre vários estudos, o uso de melanina mostrou-se bastante promissor para a adsorção de corantes, enquanto que o TiO₂ apresenta-se como um material com excelente potencial fotocatalítico, quando ativado por radiação UV. Neste foco, um material híbrido foi sintetizado pela heterojunção de TiO₂ e melanina. O material obtido foi caracterizado por DRX, MEV-EDS e FTIR e foi avaliada a capacidade de adsorção e fotocatalise do corante azul de metileno pelo material híbrido em relação aos materiais puros. Tanto a capacidade de adsorção como a fotocatalise do material híbrido foram melhoradas, mostrando que o material tem grande potencial para ser utilizado tanto como adsorvente quanto fotocatalisador de corantes, para ambas aplicações, o material tornou a solução incolor em 60 minutos, sob irradiação de lâmpada UV.

Palavras-chave: fotocatalise, adsorção, TiO₂/Melanina, material híbrido.

ABSTRACT

There is a growing demand for materials capable of degrading or adsorbing pollutants, as environmental pollution is a growing problem. Among several studies, the use of melanin has shown to be very promising for the adsorption of dyes, whereas TiO₂ presents as an excellent photocatalytic potential when activated by UV radiation. In this focus, a hydride material was synthesized by heterojunction of TiO₂ and melanin. The obtained material was characterized by DRX, MEV-EDS and FTIR and the adsorption and photocatalysis capacity of the methylene blue dye was evaluated by the hydride material in relation to the pure materials. Both the adsorption capacity and the photocatalysis of the hybrid material were improved, showing that the material has great potential to be used as both adsorbent and photocatalyst for both applications, the material made the solution colorless in 60 minutes under lamp irradiation UV.

Keywords: photocatalysis, adsorption, TiO₂/Melanina, hybrid material.

1 INTRODUÇÃO

A poluição ambiental, seja hídrica, atmosférica ou do solo tem aumentado exponencialmente com o aumento populacional, assim sendo, muitas pesquisas são desenvolvidas com a finalidade de degradar poluentes ambientais. Materiais híbridos (inorgânicos – orgânicos) tem apresentado grande potencial, devido à sua capacidade para expor a funcionalidade de ambos os componentes orgânicos e inorgânicos (LARREA; MESA; ARRIORTUA, 2011).

Dióxido de titânio (TiO_2) é um material barato, não tóxico e fotoestável, apresenta alto desempenho como um fotocatalisador para água e ar, degradando os poluentes orgânicos.. Devido às propriedades únicas, o TiO_2 nanométrico representa uma pesquisa promissora para vários campos modernos da ciência e tecnologia, incluindo microbiologia, nanotecnologia, medicina fundamental, meio ambiente, entre outras (HANAOR; SORRELL, 2011; ISMAGILOV *et al.*, 2009; KIM; BRUGGEN, VAN DER, 2010).

Melaninas são pigmentos de alto peso molecular que são onipresentes na natureza e também podem ser sintetizados no laboratório através de uma variedade de precursores. Pigmentos de melanina são encontrados em muitos organismos e são produzidos pela oxidação catalisada por tirosinase em uma síntese de várias etapas através de 5,6-dihidroindol (DHI) e 5,6 dihidroindol-2-carboxílico (DHICA). A polimerização oxidativa destes indóis dá origem à variedade de biopolímeros de melanina castanho-preto: as eumelaninas (PROTA, 1992). Melaninas possuem numerosas características físico-químicas interessantes, incluindo propriedades de absorção de corantes e capacidade de quelar metais (SZPOGANICZ *et al.*, 2002). Melaninas podem executar sua atividade biológica (fotoproteção e avançada reatividade química à luz) sob a forma de agregados porosos, na qual íons e moléculas neutras podem ser adsorvidas. Por esta razão, a fotoquímica de melaninas naturais e sintéticas deve ser investigada no âmbito da teoria físico-químicas da teoria de reações heterogêneas.

As propriedades de compósitos de polímero dependem do tipo de nanopartículas incorporadas, seu tamanho e forma, sua concentração e interações com a matriz do polímero. A funcionalização do material inorgânico – TiO_2 (capaz de degradar poluentes por reações fotocatalíticas) com as moléculas orgânicas - melanina (capazes de adsorverem os poluentes) apresentam grande potencial como agentes redutores de poluição (PEZZELLA *et al.*, 2013).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Adicionou-se 6 ml de solução de isopropóxido de titânio (TTiP) em 18 ml de isopropanol, sob agitação constante até obtenção de um precipitado branco. Adicionou-se então, gota a gota, trietilamina (TEA) e DHICA à solução coloidal de TiO_2 até pH 7. A suspensão de precipitado branco obtida foi então selada dentro de um autoclave de Teflon (o volume de líquido correspondente a 60% da totalidade), mantido a 120 °C durante 24 h. O TiO_2 obtido foi separado da solução por centrifugação e lavado 3 vezes com água destilada. Em seguida, o precipitado obtido (80 mg) foi ressuspenso em solução tampão fosfato (1 ml) e indol (5 mg). O material híbrido foi secado em estufa a 75 °C por 3 h.

O material híbrido foi caracterizado por difração de raios-X (DRX - Philips X'Pert) com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\alpha = 0,15418$ nm), microscopia eletrônica de varredura (MEV - Philips XL 30) seguida de EDS (espectroscopia de energia dispersiva de raios-X) para determinação da composição elementar e as vibrações dos grupos funcionais foram detectadas com pastilhas de KBr que contêm a amostra, no espectrômetro de infravermelho de transformação de Fourier (FTIR) (Nicolet Magna 550).

Para avaliar a eficiência fotocatalítica do TiO₂/DHICA na descoloração do corante azul de metileno, foi utilizada uma lâmpada negra de irradiação UV, 15 W (F15 / GE), 100 ml de solução de corante 14 ppm, 1g L⁻¹ de material, mantidos sob agitação magnética. Todos os testes foram realizados nas mesmas condições: irradiação UV de 380 W m⁻², emitindo sob a placa de Petri contendo as amostras, a 10 cm da placa de Petri; temperatura de 25 ± 5 °C. Alíquotas (3 mL) foram retiradas a cada 15 minutos para a medição da absorvância usando um espectrofotômetro (BEL photonics 1105). A eficiência de descoloração (ξ) do corante foi calculada usando a Eq. 1:

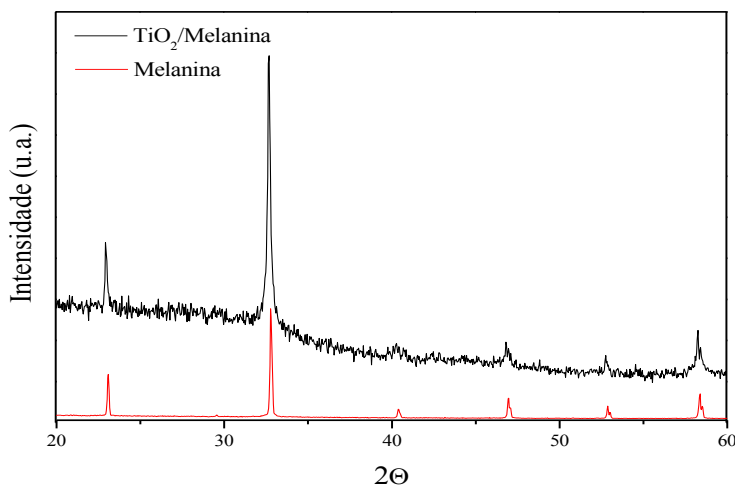
$$\xi (\%) = [(A_o - A_f) / A_o] \times 100 \quad (1)$$

Onde A_o é a absorvância inicial e A_f é a absorvância após exposição à radiação, a λ_{\max} = 664 nm (“Determination of photocatalytic activity of surface in an aqueous medium by degradations of methylene blue.”, 2010). Além disso, a eficiência da adsorção foi testada na ausência de irradiação, mantendo as mesmas condições.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A cristalinidade do material foi identificada por difração de raios-X (**Fig.1**).

Fig.1: Padrões de difração de raios-X de nanopartículas híbridas de TiO₂ revestidas com melanina.



Através da análise de DRX observa-se que o material híbrido possui maior cristalinidade que o material puro (melanina), mas apresenta a mesma fase cristalina, indicando que não houve a formação de um novo composto, apenas a heterojunção dos materiais.

Através da análise microscópica das amostras (**Fig.2**) foi possível observar que a morfologia da superfície da melanina modificada com TiO₂ (**Fig. 2a**) apresenta nanopartículas recobrando a superfície da melanina (**Fig. 2 b**).

A presença do TiO₂ foi confirmada por EDS (**Fig.3**) acoplado ao microscópio eletrônico de varredura.

Fig.2: Micrografias de (a) TiO₂/Melanina e (b) Melanina.

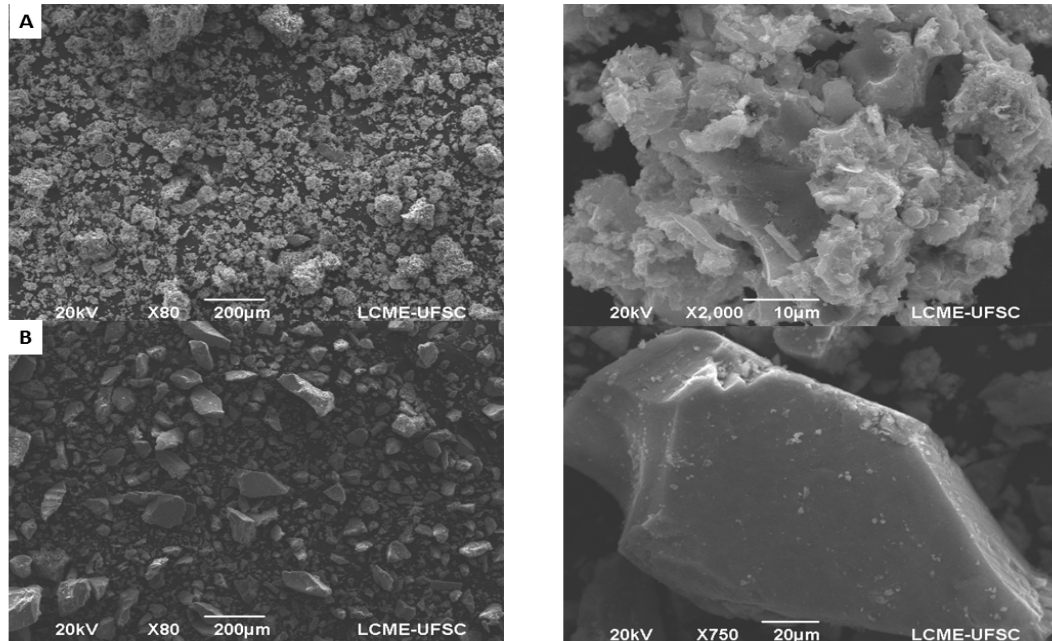
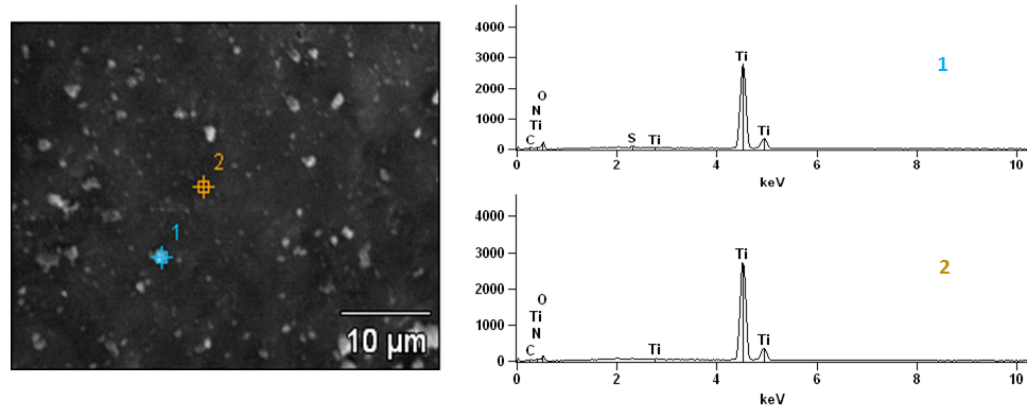


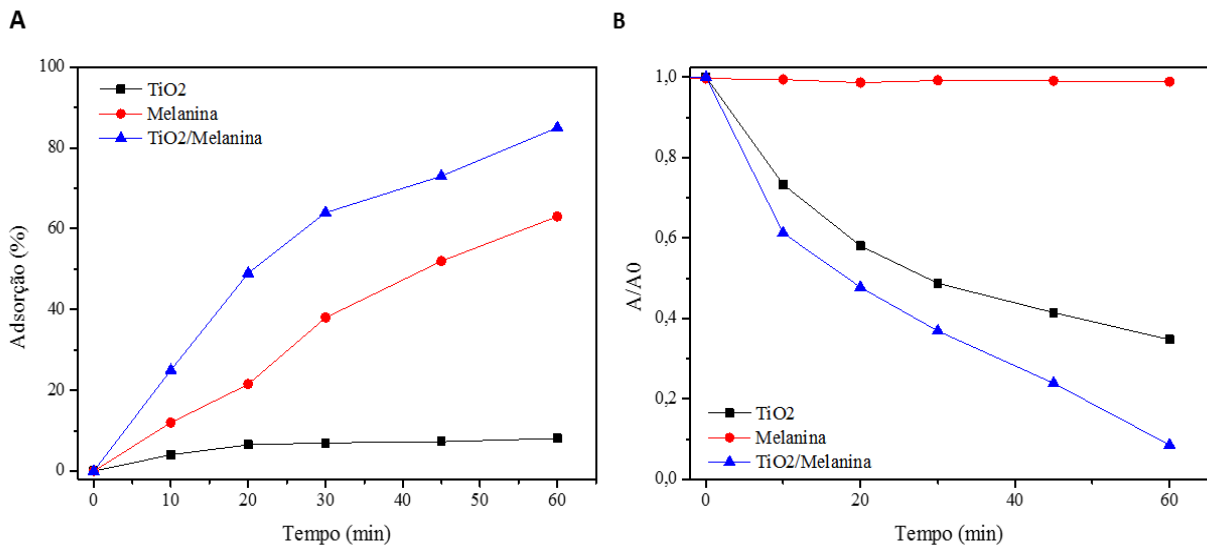
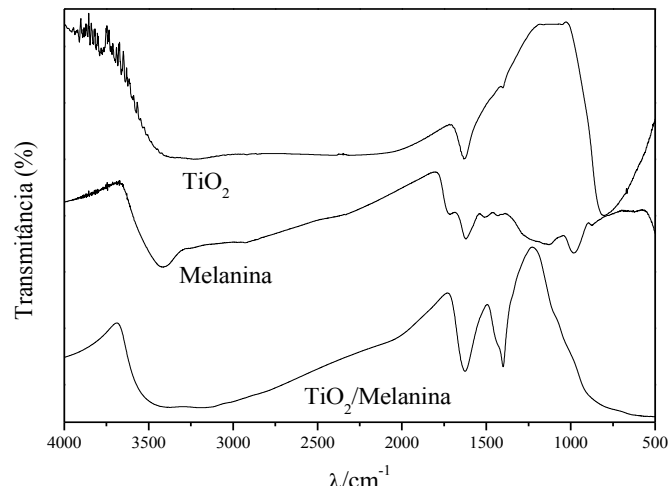
Fig. 3: Composição química pontual de TiO₂/Melanina.



No que diz respeito ao espectro FT-IR de melanina (**Fig. 4**), a banda a 1700 cm⁻¹ pode ser atribuída ao alongamento da ligação C=O no grupo carboxila. Aqueles em 1616 cm⁻¹ e 1401 cm⁻¹ podem ser atribuídos à vibrações aromáticas, bem como vibrações COO⁻ de estiramento antissimétricas e simétricas, respectivamente (PEZZELLA *et al.*, 2013).

A região da impressão digital compreende vários picos muito largos que são difíceis de distinguir devido ao caráter polimérico da amostra. De qualquer forma, a banda larga centrada em 1173 cm⁻¹ é devido a vários modos de vibração, incluindo o estiramento de ligações C-N e C-C, O-H, N-H e C-H, vibrações de flexão, bem como a vibração do anel indol. As bandas em 1625, 1530, 1454 e 1414 cm⁻¹ podem ser atribuídas a vibrações de alongamento de COO⁻ no complexo quelante de Ti (IV) bidentado. De fato, o espectro FT-IR de melanina e de TiO₂ se complementam quando os materiais são unidos, apresentando bandas de um composto híbrido.

Fig. 4: Frequências numéricas observadas no FTIR das amostras.



A capacidade de adsorção e degradação do corante azul de metileno foi avaliada (Fig.5)

Fig.5: (A) Adsorção e degradação (B) do corante azul de metileno.

A amostra de melanina apresentou-se melhor adsorvente que o TiO₂, e quando há heterojunção dos materiais, a adsorção é melhorada, chegando a 85% em 60 minutos. Para fins de degradação do corante, o TiO₂ foi capaz de degradar o corante mais efetivamente que a melanina, porém quando há a heterojunção dos materiais, a degradação é melhorada, tornando a solução incolor em 60 min. Para ambos ensaios, a melanina dopada com TiO₂ (TiO₂/melanina) melhorou a capacidade adsorvente e fotocatalítica em relação aos materiais puros.

4 CONCLUSÃO

O material híbrido apresentou características de ambos materiais formadores, tornando-o um material potencialmente aplicável tanto para adsorção como fotocatalise do corante azul de metileno. Testes com outros corantes e outros poluentes são perspectivas de trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS

Determination of photocatalytic activity of surface in an aqueous mediaum by degradations of methylene blue. **International Organization For Standardization. ISO 10678.**, 2010. p. 17.

HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal Of Materials Science**, 2011. v. 46, p. 855–874.

ISMAGILOV, Z. R. *et al.* Synthesis and stabilization of nano-sized titanium dioxide. **Russian Chemical Reviews**, set. 2009. v. 78, n. 9, p. 873–885.

KIM, J.; BRUGGEN, B. VAN DER. The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment. **Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)**, jul. 2010. v. 158, n. 7, p. 2335–49.

LARREA, E. S.; MESA, J. L.; ARRIORTUA, M. I. Hydrothermal synthesis and study of an inorganic–organic hybrid vanadate of a nickel(II) coordination complex with pyrazine, Ni₃(C₄H₄N₂)₃(V₈O₂₃). **Materials Research Bulletin**, jun. 2011. v. 46, n. 6, p. 845–849.

PEZZELLA, A. *et al.* Towards the development of a novel bioinspired functional material: Synthesis and characterization of hybrid TiO₂/DHICA-melanin nanoparticles. **Materials Science and Engineering: C**, jan. 2013. v. 33, n. 1, p. 347–355.

PROTA, G. **Melanins and Melanogenesis**. San Diego, Califórnia: Academic Press Limited, 1992.

SZPOGANICZ, B. *et al.* Metal binding by melanins: studies of colloidal dihydroxyindole-melanin, and its complexation by Cu(II) and Zn(II) ions. **Journal of inorganic biochemistry**, abr. 2002. v. 89, n. 1–2, p. 45–53.