



SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE MANGANÊS (MnO_2) UTILIZANDO EXTRATO DE FOLHA DE ACEROLA (*Malpighia emarginata*) E APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE PARA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO

Silva, J. D. O.^{a*}, Santos, H. C.^a, Oliveira, J. F. R.^a, Melo, H. O.^b, Abud, A. K. S.^c,
Gimenez, I. F.^a

^a Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (P²CEM).
49107-230. São Cristóvão, SE, Brasil.

^b Departamento de Química (DQI), 49107-230. São Cristóvão, SE, Brasil.

^c Departamento de Tecnologia de Alimentos (DTA), 49107-230. São Cristóvão, SE,
Brasil.

*e-mail: jeffdaviduchiha@gmail.com

RESUMO

A fotocatálise é reportada como uma das técnicas mais eficientes para a remoção de contaminantes em rejeitos líquidos. Nanopartículas de dióxido de manganês atraem cada vez mais atenção como material fotocatalisador devido às suas propriedades únicas. Para a sua obtenção, a síntese verde se destaca como um método simples e rápido. Este trabalho investigou a utilização de nanopartículas de MnO_2 produzidas com extrato de folha de acerola, na fotodegradação do corante azul de metileno. O material obtido apresentou estrutura mesoporosa e alta área superficial ($40,298 \text{ m}^2/\text{g}$). A influência da massa de fotocatalisador foi analisada e verificou-se que a atividade fotocatalítica era maior conforme se aumentava a massa. Foi alcançado um percentual de degradação de 98,8% em 60 min, utilizando-se 50 mg de material, o que evidencia a eficácia do MnO_2 na remoção do corante e confirma o potencial do método para tratamento de efluentes com contaminantes orgânicos.

PALAVRAS-CHAVE: nanomateriais, síntese verde, dióxido de manganês, fotocatálise.

1. INTRODUÇÃO

A escassez de água potável é um tema crucial nas discussões sobre sustentabilidade ambiental, especialmente com o crescimento populacional e a intensificação das atividades agroindustriais [1]. O uso de água em processos industriais gera grandes volumes de efluentes com poluentes que podem prejudicar ecossistemas e a saúde humana se não forem tratados adequadamente. Portanto, a proteção e o gerenciamento dos recursos hídricos, além do tratamento eficaz e econômico dos rejeitos líquidos, são essenciais para garantir a gestão sustentável da água disponível [2].

Entre os diversos tipos de compostos poluentes, os corantes orgânicos são comumente empregados em vários processos industriais, particularmente na indústria têxtil, e seu uso gera uma quantidade significativa de águas residuais contaminadas [3]. Essas substâncias são potencialmente tóxicas para a vida aquática, e seu descarte inadequado também pode reduzir a penetração da luz solar na água, prejudicando a fotossíntese e impactando negativamente o ecossistema [4].

Diferentes técnicas são tradicionalmente empregadas no tratamento destes efluentes, tais como processos biológicos, adsorção, filtração com membranas e a fotocatalise [5]. O processo fotocatalítico vem sendo reportado como uma técnica eficaz para degradar corantes orgânicos utilizando-se óxidos metálicos nanométricos, ativados por energia luminosa [6].

Neste contexto, o dióxido de manganês (MnO_2) possui atributos físico-químicos interessantes para ser utilizado em fotocatalise, tais como alta área de superfície, excelente estabilidade química, ampla banda de absorção de luz visível e forte capacidade de oxidação e adsorção, com capacidade de gerar espécies reativas de oxigênio sob irradiação e sendo assim prospectado como uma alternativa vantajosa para a degradação de poluentes [7].

Diversas rotas de síntese podem ser empregadas para a produção do MnO_2 , dentre os quais se evidenciam os métodos hidrotérmicos, coprecipitação e sol-gel [8]. Entretanto, estes métodos tipicamente envolvem o uso de agentes redutores que podem ser tóxicos à saúde humana e ao meio ambiente, além de muitas vezes exigirem altas temperaturas e pressões, aumentando o custo [9].

A busca por métodos mais sustentáveis para a produção de nanomateriais tem se tornado cada vez mais atraente, e a síntese verde utilizando extratos vegetais se

destaca como uma rota rápida, barata e acessível, pois evita-se o uso de produtos químicos redutores e estabilizadores potencialmente nocivos e as condições de reação são mais amenas [10]. Os extratos vegetais possuem compostos fitoquímicos que atuam na redução dos sais metálicos precursores, e estabilizam as nanopartículas formadas. A escolha dos parâmetros reacionais e a influência destes em características superficiais e morfológicas, são tópicos importantes a serem pesquisados.

Em trabalho recente de nosso grupo de pesquisa [11], foi estudada a produção de dióxido de manganês utilizando-se extrato de folha de acerola (*Malpighia emarginata*), um fruto com importância comercial. A fase cristalina obtida com estrutura mesoporosa e morfologia esférica, foi identificada como α -MnO₂. Investigou-se como os parâmetros de síntese (pH e concentração do extrato), afetaram a morfologia e as propriedades de superfície do material, onde foi evidenciado que pH 11 e 30 g/L de extrato, favoreceu maior área superficial (40,298 m²/g) e menor tamanho de partícula (49 ± 16 nm).

Abuzeid *et al.* [6] sintetizaram nanopartículas de dióxido de manganês utilizando extrato vegetal de folha da moringa. Os pesquisadores reportaram a formação da fase cristalina α -MnO₂ e morfologia semelhante à do ouriço com nanofios interconectados de diâmetro entre 4-10 nm e eficiência de degradação fotocatalítica do azul de metileno de aproximadamente 90% em 140 min de irradiação luminosa.

Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficácia da aplicação do dióxido de manganês sintetizado com o extrato de folha de acerola, como um material fotocatalisador para a degradação do corante azul de metileno, com vistas a explorar o potencial sustentável dessa abordagem no tratamento de efluentes industriais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. MATERIAIS E REAGENTES

Para a síntese do nanomaterial, todos os reagentes utilizados possuem grau analítico: permanganato de potássio (KMnO₄) e hidróxido de sódio (NaOH), ambos fornecidos pela Sigma-Aldrich com uma pureza > 99,9%. Para os experimentos de fotocatalise, o azul de metileno hidratado (C₁₆H₁₈ClN₃S·3H₂O), também foi fornecido pela Sigma-Aldrich, com pureza > 95%. Água destilada foi utilizada para a preparação do extrato vegetal de folha e as soluções de azul metileno.

2.2. MÉTODOS

2.2.1. PREPARAÇÃO DO EXTRATO VEGETAL

As folhas de acerola foram inicialmente lavadas com água destilada para a remoção de quaisquer sujidades, e secas em desidratador à 50 °C durante 24 h. Posteriormente, as folhas foram trituradas em moinho de facas do tipo Willey, para a obtenção de um pó homogêneo. Em seguida, o extrato vegetal foi preparado a partir da adição de 4,5 g de biomassa em 150 mL de água destilada na temperatura de 70 °C, sendo a mistura agitada magneticamente e mantendo-se o aquecimento por 1 h, resultando em uma concentração de 30 g/L. O sobrenadante foi então filtrado e estocado em frasco de vidro âmbar para sua subsequente utilização.

2.2.2. SÍNTESE VERDE DO DIÓXIDO DE MANGANÊS

Para a síntese, foram adicionados 100 mL de uma solução de KMnO_4 0,1 mol/L em um béquer e submetidos à agitação magnética (400 rpm) em temperatura ambiente (~26 °C). O ajuste de pH foi realizado utilizando uma solução diluída de hidróxido de sódio. Em seguida, 30 mL do extrato aquoso de folhas foram introduzidos gota a gota à uma taxa constante de 2,5 mL/min, mantendo a agitação contínua da mistura por 12 horas. Após o término da reação, a suspensão foi centrifugada a 5000 rpm durante 5 minutos (centrífuga Eppendorf, modelo 5804 R). O precipitado preto obtido foi lavado duas vezes com água destilada e posteriormente com etanol mais duas vezes, até atingir pH neutro. O sólido resultante foi seco em estufa a 60 °C por 24 horas, seguido de moagem em almofariz e calcinação a 450 °C por 2 horas. O material final foi armazenado em recipientes plásticos.

2.2.3. CARACTERIZAÇÃO

A caracterização detalhada do óxido metálico obtido pode ser encontrada em trabalho do nosso grupo de pesquisa, recentemente publicado [11]. Em resumo, foram utilizadas as seguintes técnicas para a obtenção de dados acerca das propriedades cristalinas, superficiais e morfológicas do material: difração de raios X (DRX), adsorção e dessorção de N_2 , espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TG/DTG) e análise elementar.

2.2.4. ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

A atividade fotocatalítica das nanopartículas de MnO₂ foi analisada pelo estudo de degradação do corante azul de metileno, utilizando-se irradiação luminosa fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio com potência de 125 W. Foram avaliadas o emprego de três quantidades em massa de fotocatalisador sintetizado: 10, 30 e 50 mg. A massa foi adicionada em 50 mL de solução do corante contida em um béquer, com uma concentração de 10 mg/L, que estava sob agitação magnética. O pH foi mantido como o natural da solução, em aproximadamente 4,5. Este sistema foi disposto no interior de uma caixa de cor preta, onde estava acoplada a lâmpada, com uma distância de aproximadamente 10 cm do aparato reacional.

O béquer encamisado permitiu a manutenção da temperatura constante, através da recirculação de água, em aproximadamente 23 °C. Os experimentos foram realizados em um tempo total de irradiação igual a 60 min, sendo que para a determinação da concentração residual de corante, alíquotas foram coletadas da seguinte forma: inicialmente após os primeiros 30 s, de 1 em 1 min até 5 min, de 5 em 5 min até 30 min e de 10 em 10 min até o tempo total de 60 min. De modo semelhante, foram executadas reproduções experimentais na ausência de luz (escuro) e na ausência de fotocatalisador (fotólise), afim de obterem-se dados confiáveis relativos à atividade fotocatalítica. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

A concentração de corante das alíquotas foi determinada através da leitura de absorbância em espectrofotômetro UV-Vis ($\lambda = 664$ nm), do fabricante *LGI Scientific*, modelo LGI-VS-721N. Antes da leitura, as alíquotas foram submetidas à centrifugação para a separação do material sólido. A eficiência de degradação foi calculada usando a Equação 1:

$$\%Degradação = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

onde C_0 é a concentração inicial da solução de corante no tempo $t = 0$ e C_t é a concentração da solução de corante no tempo t (min).

A cinética de fotodegradação foi avaliada pelo modelo de pseudo-primeira ordem, de acordo com a Equação 2:

$$\frac{C_t}{C_0} = -kt \quad \text{Eq. 2}$$

onde k é a constante cinética do modelo de pseudo-primeira ordem, que foi calculada através de um procedimento de linearização.

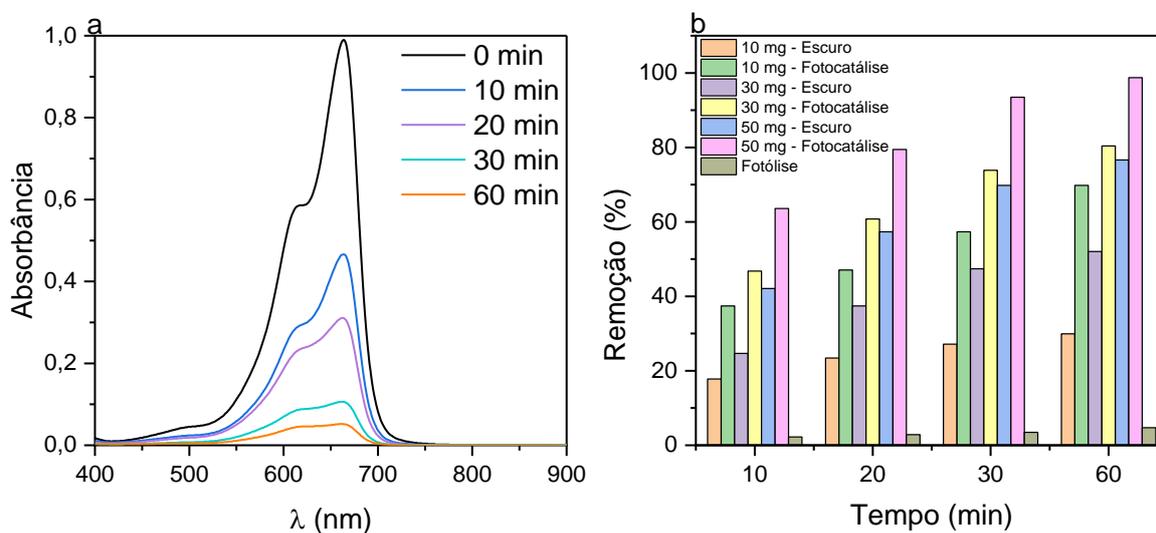
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O óxido sintetizado apresentou fase cristalina α - MnO_2 , com ausência de outras fases cristalográficas, indicando sua alta pureza e confirmando o sucesso da síntese verde [11]. O caráter mesoporoso observado para o material obtido pode favorecer sua aplicação em processos fotocatalíticos devido à facilidade do acesso das moléculas de corante à estrutura dos sítios ativos disponíveis, aumentando a área de contato efetiva e otimizando mecanismos de transporte interno de massa e mobilidade de carga [12]. A área superficial da amostra produzida foi igual a $40,298 \text{ m}^2/\text{g}$, enquanto a morfologia do material foi identificada como agregados de partículas esféricas, com diâmetro de aproximadamente $49 \pm 16 \text{ nm}$.

A Figura 1a mostra a mudança no pico máximo de absorbância (664 nm) do corante azul de metileno na presença de 50 mg de MnO_2 sob irradiação de luz durante 60 min . Verifica-se que a intensidade da absorbância do corante diminui significativamente ao final do tempo total de reação, evidenciando a eficiência da atividade fotocatalítica do nanomaterial na degradação do poluente estudado.

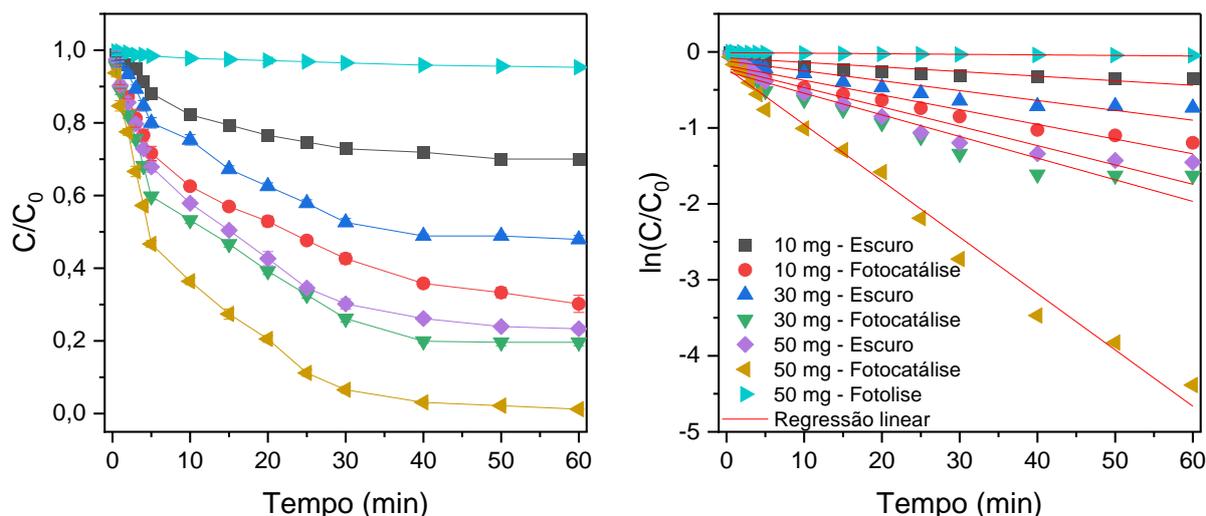
Este comportamento confirma a decomposição do poluente, com a diminuição da concentração do corante na solução, reforçando o potencial do MnO_2 como fotocatalisador eficiente para a remediação de efluentes contendo compostos orgânicos.

Figura 1: a) Espectros de absorção das soluções corante de azul de metileno e b) Eficiência de degradação do corante em função do tempo.



Já na Figura 2, pode-se observar as curvas cinéticas de fotodegradação do corante. Os ensaios também foram realizados na ausência de luz (escuro), com o objetivo de se examinar a contribuição da adsorção na remoção do azul de metileno. De maneira análoga, foram reproduzidos experimentos na ausência de fotocatalisador, afim de se excluir do cálculo de degradação o efeito da fotólise, que se refere à decomposição do corante pela ação direta da luz.

Figura 2: Cinética de fotodegradação do corante azul de metileno



Os resultados indicam que, com 50 mg de MnO_2 , o material apresentou um percentual considerável de remoção do poluente, aproximadamente 76,7%, apenas por adsorção. Este desempenho pode ser atribuído à estrutura mesoporosa e à alta área superficial do MnO_2 , juntamente com a presença do grupo funcional Mn-O, que provavelmente contribui para a adsorção através de atração eletrostática e interações π - π entre a superfície do óxido e as moléculas de azul de metileno [13]. Em contraste, a fotólise da solução contribuiu com apenas cerca de 4,7% na decomposição do corante.

Com a incidência de irradiação luminosa na suspensão, o percentual de degradação aumentou para 98,8%. Este dado confirma a propriedade do material em absorver luz e formar pares de carga elétron-buraco que atuam na geração de espécies reativas de oxigênio, sendo que estas funcionam como os agentes que efetivamente atuam na deterioração do contaminante orgânico, através de reações de oxidação e redução [14].

Adicionalmente, com o auxílio da Figura 1b, que mostra os percentuais de degradação relativos à quantidade de massa aplicada, é possível notar que a massa

de nanopartículas utilizada influencia diretamente no processo fotocatalítico. Ao se empregar 30 mg, a contribuição por adsorção na remoção do corante cai para 52,1%, enquanto no processo fotocatalítico, a taxa diminui pra 80,4%. Já quando se utiliza 10 mg de nanopartículas de MnO₂, a parcela relativa à adsorção no escuro cai pra 30%, e a fotocatalise responde por cerca de 69,8% de fotodegradação.

Desta forma, constata-se que, uma maior quantidade de massa favorece uma remoção mais eficaz do corante. Aumentar a quantidade de fotocatalisador geralmente amplia a área de superfície disponível para adsorção e aumenta a quantidade de sítios ativos para a geração de espécies reativas de oxigênio, devido ao incremento da capacidade de absorção de fótons [8].

A Tabela 1 apresenta os valores das constantes cinéticas obtidas para os ensaios realizados, através da aplicação do modelo de pseudo-primeira ordem.

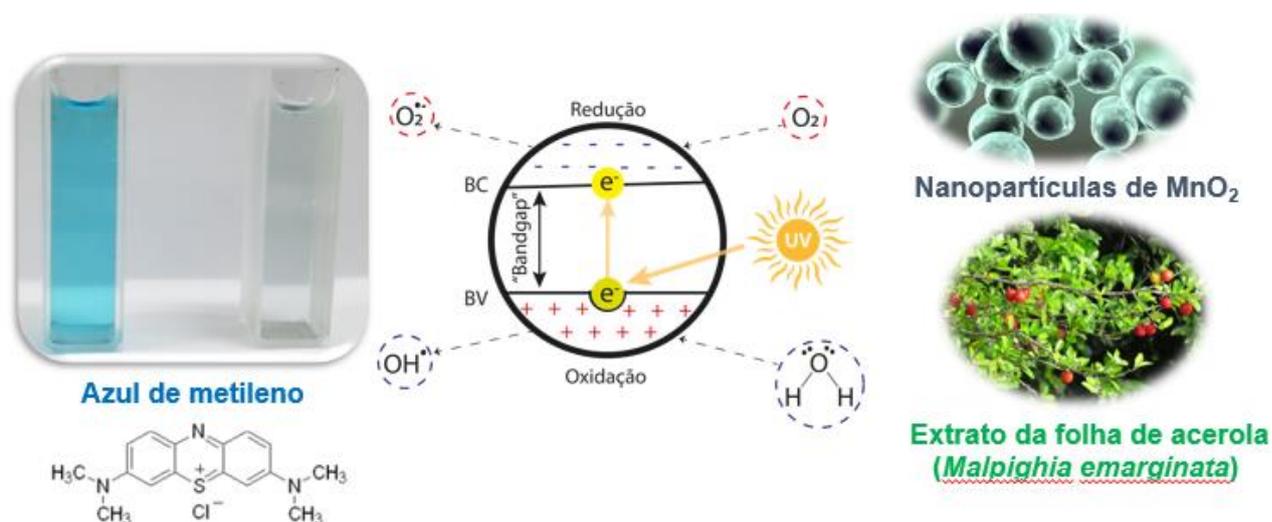
Tabela 1: Constantes cinéticas obtidas nas diferentes condições experimentais.

Massa	Condição	k	R²
-	Fotólise	-0,0007	0,91
10 mg	Escuro	-0,0060	0,82
	Fotocatálise	-0,0193	0,94
30 mg	Escuro	-0,0129	0,89
	Fotocatálise	-0,0285	0,92
50 mg	Escuro	-0,0254	0,92
	Fotocatálise	-0,0741	0,99

As constantes cinéticas de fotodegradação foram maiores para a massa de 50 mg. Isso indica que o aumento anteriormente mencionado na disponibilidade de sítios ativos, potencializa a geração de espécies reativas de oxigênio, resultando em uma velocidade de degradação mais rápida do poluente.

O mecanismo de fotocatalise, representado no esquema disposto na Figura 3, envolve a excitação eletrônica de elétrons da banda de valência para a banda de condução do dióxido de manganês, gerando pares elétron-buraco (e^- , h^+). Esses pares de cargas geram radicais altamente reativos, como o radical hidroxila (OH•) e o radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$), através de reações de oxidação e redução com o ar e água presentes no meio [14]. Estes radicais são extremamente eficazes na degradação de poluentes, como o corante azul de metileno, promovendo reações que quebram as moléculas do corante e facilitam sua mineralização.

Figura 3: Mecanismo de degradação fotocatalítica do corante azul de metileno



4. CONCLUSÕES

Neste estudo, nanopartículas de dióxido de manganês produzidas através de síntese verde com o extrato de folha da acerola, foram avaliadas como material fotocatalisador para a degradação do corante azul de metileno. Os resultados confirmam que o MnO₂ sintetizado é um fotocatalisador eficiente, alcançando um percentual de degradação de aproximadamente 98,8% ao final de 60 min, quando utilizada a massa de 50 mg. A eficiência de degradação aumentou com a quantidade de fotocatalisador, com melhores resultados para 50 mg, destacando a importância da disponibilidade de sítios ativos na aceleração do processo, que envolve a geração de radicais oxigenados que atuam na quebra das moléculas de corante.

AGRADECIMENTOS

Esta pesquisa utilizou as instalações do Condomínio de Laboratórios Multiusuários do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais da UFS sob o número de proposta 062025P008. Ao Departamento de Tecnologia de Alimentos (DTA) pelos reagentes disponibilizados e todo apoio à pesquisa. Ao Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM) pela disponibilização do UV-Vis.

REFERÊNCIAS

- [1] G.Z. Kyzas, A.C. Mitropoulos, Nanomaterials and Nanotechnology in Wastewater Treatment, *Nanomaterials*. 11 (2021) 1539. <https://doi.org/10.3390/nano11061539>.

- [2] P. Punia, M. Naagar, S. Chalia, R. Dhar, B. Ravelo, P. Thakur, A. Thakur, Recent advances in synthesis, characterization, and applications of nanoparticles for contaminated water treatment- A review, *Ceram. Int.* 47 (2021) 1526–1550. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.050>.
- [3] G. Ravindiran, R.M. Jeyaraju, G. Nandipati, S. Seerangagounder, N. Al-Zaqri, A. Boshala, G. Hayder, Prevention of groundwater contamination from the pollutants released from dyeing industries using biochar produced from palm shell, *Urban Clim.* 49 (2023) 101515. <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2023.101515>.
- [4] L. Li, F. Liu, H. Duan, X. Wang, J. Li, Y. Wang, C. Luo, The preparation of novel adsorbent materials with efficient adsorption performance for both chromium and methylene blue, *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 141 (2016) 253–259. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2015.06.023>.
- [5] T. Do Minh, J. Song, A. Deb, L. Cha, V. Srivastava, M. Sillanpää, Biochar based catalysts for the abatement of emerging pollutants: A review, *Chem. Eng. J.* 394 (2020) 124856. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124856>.
- [6] H.M. Abuzeid, A.M. Youssef, S.M. Yakout, A.M. Elnahrawy, A.M. Hashem, Green Synthesized α -MnO₂ As a Photocatalytic Reagent for Methylene Blue and Congo Red Degradation, *J. Electron. Mater.* 50 (2021) 2171–2181. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08683-w>.
- [7] D. Borah, J. Rout, D. Gogoi, N. Nath Ghosh, C.R. Bhattacharjee, Composition controllable green synthesis of manganese dioxide nanoparticles using an edible freshwater red alga and its photocatalytic activity towards water soluble toxic dyes, *Inorg. Chem. Commun.* 138 (2022) 109312. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109312>.
- [8] X. Zhang, A. Sathiyaseelan, K.V. Naveen, Y. Lu, M.-H. Wang, Research progress in green synthesis of manganese and manganese oxide nanoparticles in biomedical and environmental applications – A review, *Chemosphere.* 337 (2023) 139312. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139312>.
- [9] V. Hoseinpour, N. Ghaemi, Green synthesis of manganese nanoparticles: Applications and future perspective—A review, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 189 (2018) 234–243. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2018.10.022>.
- [10] A. Terefe, S. Balakrishnan, Manganese dioxide nanoparticles green synthesis using lemon and curcumin extracts and evaluation of photocatalytic activity,

- Mater. Today Proc. 62 (2022) 434–441.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.563>.
- [11] J.D. Oliveira da Silva, H.C. dos Santos, G.S. Bento, J.F.R. Oliveira, A.K. de Souza Abud, I. de F. Gimenez, Green synthesis of manganese dioxide (MnO₂) nanoparticles produced with acerola (*Malpighia emarginata*) leaf extract, Mater. Chem. Phys. 315 (2024) 128963.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.128963>.
- [12] K. Lan, D. Zhao, Functional Ordered Mesoporous Materials: Present and Future, Nano Lett. 22 (2022) 3177–3179. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.2c00902>.
- [13] T. Patra, A. Mohanty, L. Singh, S. Muduli, P.K. Parhi, T.R. Sahoo, Effect of calcination temperature on morphology and phase transformation of MnO₂ nanoparticles: A step towards green synthesis for reactive dye adsorption, Chemosphere. 288 (2022) 132472.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132472>.
- [14] P. Karthik, P.A. Jose, A. Chellakannu, S. Gurusamy, P. Ananthappan, R. Karupathevan, V.S. Vasantha, J. Rajesh, S. Ravichandran, M. Sankarganesh, Green synthesis of MnO₂ nanoparticles from *Psidium guajava* leaf extract: Morphological characterization, photocatalytic and DNA/BSA interaction studies, Int. J. Biol. Macromol. 258 (2024) 128869.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.128869>.

**GREEN SYNTHESIS OF MANGANESE DIOXIDE (MnO₂) NANOPARTICLES
USING ACEROLA LEAF EXTRACT (*Malpighia emarginata*) AND THEIR
APPLICATION IN PHOTOCATALYSIS FOR METHYLENE BLUE DYE REMOVAL**

ABSTRACT

Photocatalysis is reported as one of the most effective techniques for the removal of contaminants from liquid waste. Manganese dioxide nanoparticles are increasingly gaining attention as a photocatalytic material due to their unique properties. Green synthesis stands out as a simple and rapid method for their preparation. This study investigated the use of MnO₂ nanoparticles produced with acerola leaf extract in the photodegradation of methylene blue dye. The obtained material exhibited a mesoporous structure and a high surface area (40.298 m²/g). The influence of photocatalyst mass was analyzed, and it was found that photocatalytic activity increased with greater mass. A degradation percentage of 98.8% was achieved in 60 minutes using 50 mg of material, demonstrating the effectiveness of MnO₂ in dye removal and confirming the potential of this method for treating effluents containing organic contaminants.

KEYWORDS: nanomaterials, green synthesis, manganese dioxide, photocatalysis.