



ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA (LUZ UV ARTIFICIAL E SOLAR) DE NANOPARTÍCULAS DE P25 E ÓXIDOS DE FERRO

Lucas M F Castro^{1*}, Paulo S Santana², Noemi R C Huaman³, Marluce O G Souza², Soraia Brandão¹

1 Federal University of Bahia, Chemistry Institute, Zip Code 40170-115, Ondina, Salvador, Bahia, Brazil.

2 Exact and Earth Sciences Department, Universidade do Estado da Bahia, Zip Code 41.195.001, Cabula, Salvador, Bahia, Brazil.

3 Brazilian Center for Physics Research, R. Dr. Xavier Sigaud 150, 22290-180, Rio de Janeiro-RJ, Brazil.

*lmalone12@hotmail.com

Palavras-Chave: Compósitos, fotocatalisador, tratamento de efluentes, luz natural.

Introdução

A contaminação ambiental vem sendo um problema crescente na sociedade atual, sendo alvo de investigação técnica/científica intensa. A contaminação dos corpos d'água por resíduos sólidos, especialmente aqueles não recicláveis, e o despejo de resíduo industrial, agropecuário e doméstico são problemas os quais são aplicados os diversos tipos de manejo para remediação(UNESCO; UN-WATER, 2020a, 2020b).

Estima-se que em 2050, 1/5 da população humana viverá em ambiente expostos a um alto risco de deterioração na qualidade da água, devido à alta Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)(MICHAEL; KONCAGUL; CONNOR, 2016) proveniente de contaminantes orgânicos, o que faz necessário o uso de processos que remediem essa contaminação. Tratamentos como a fotocatalise heterogênea são aplicados, por serem efetivos para uma grande quantidade de substâncias orgânicas e inorgânicas, sendo tal fenômeno caracterizado pela irradiação de um semicondutor por uma radiação eletromagnética, gerando elétrons (e⁻) e lacunas (h⁺), que reagem com espécies contaminantes, inativando-as (SINAR MASHURI et al., 2020). Entretanto, tal técnica oferece limitações quanto as variáveis de processo e principalmente pelo catalisador utilizado, comumente o dióxido de titânio, cujas limitações impedem o uso em larga escala.

Como limitação, pode-se destacar o largo Band Gap, por volta de 3,2 eV, o que corresponde a absorção majoritária de radiação em regiões de comprimento de onda do UV(TRUPPI et al., 2017). Tal característica dificulta o uso com radiação na região do visível, majoritária no uso de energia solar, o que impossibilita a expansão do seu uso em amplo senso. Outro aspecto é a separação do meio aquoso, que é dificultada pela baixa densidade do material. Uma alternativa ao dióxido de titânio é o óxido de ferro, nos seus diversos polimorfos, que tem Band Gap entre 1,4 e 2,2 eV, além da atividade magnética de algumas dessas espécies, que são separadas mais facilmente do meio aquoso (PANG et al., 2016). Todavia, o óxido de ferro tem uma velocidade de recombinação eletrônica alta, o que reflete o baixo rendimento quântico do óxido de ferro. Uma alternativa que possibilitaria diminuir ou acabar com tais limitações seria unir as características dos dois materiais é uma estratégia interessante(WANG et al., 2013).

Para isso, faz-se necessário a síntese e aplicação de novos materiais que auxiliem no processo de descontaminação, os quais devem poder ser utilizados em uma grande variedade de poluentes, desde corantes, a medicamentos e microorganismos patogênicos.

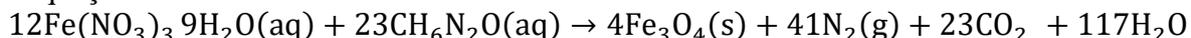
Assim, este trabalho visa obter novos materiais baseados em óxido de ferro, dióxido de titânio (P25), estudando suas propriedades e desempenho frente a sistemas modelo.

Material e Métodos

Síntese dos compósitos de dióxido de titânio e óxido de ferro

Foram feitos compósitos de óxidos de ferro e dióxido de titânio comercial (P25, Evonik), aplicando proporções de 1/1, 1/2 e 2/1, utilizando o método da combustão em solução (IANOŞ et al., 2018) segundo a estequiometria da reação de obtenção do óxido de ferro (Equação 1) com 300% de excesso de ureia.

Equação 1:



Após a dissolução, foi adicionado 1g de dióxido de titânio (P25) à solução, e tal mistura foi levada a uma lavadora ultrassônica, na frequência de 20 kHz, por 30 minutos. A síntese foi feita em um balão de fundo redondo de 500 mL, onde foi colocado o volume de 100 mL da dispersão sonicada. A saída do balão foi tampada com uma rolha acoplada a uma mangueira com saída imersa em um béquer com água. O sistema foi aquecido por meio de uma manta aquecedora, na temperatura máxima (300 °C segundo o fabricante), até a ignição e mantido sob aquecimento por mais 10 minutos. O sólido formado foi retirado, triturado em gral e pistilo e tamisado a 120 mesh.

Foram feitas as seguintes caracterizações: Análise Térmica (TG/DTG e DTA); Difração de Raios X (DRX); Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR); Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET); Área superficial específica (BET); Espectroscopia UV-Vis com Reflectância Difusa;

Atividade fotocatalítica

Os testes fotocatalíticos foram feitos, com as amostras sintetizadas, em um reator personalizado, encamisado, com lâmpada de Mercúrio de 125 W. Os reagentes utilizados foram corantes têxteis usualmente estudados (azul de metileno (70 mg L⁻¹), cristal de violeta (100 mg L⁻¹) e alaranjado de metila (50 mg L⁻¹)). As leituras foram feitas num espectrofotômetro UV-Vis nos comprimentos de onda máximos de cada uma das moléculas modelo, com a concentração dos compósitos fixada em 0,8g L⁻¹. O fotocatalisador foi disperso na solução sob agitação e mantido no escuro por 30 minutos para atingir o equilíbrio de adsorção-dessorção. Após esse período, foi retirada, uma alíquota, posteriormente analisada quanto à absorbância em espectrofotômetro Shimadzu UV-2450 UV-Vis. As amostras foram iluminadas por um total de 120 minutos, e alíquotas de 5 mL da dispersão foram retiradas periodicamente e analisadas por espectrofotometria.

Para analisar a atividade dos compósitos sob a luz solar, 10 mg L⁻¹ das soluções modelo foram utilizadas com a mesma concentração de fotocatalisadores. O teste foi realizado no local - 12.951614 lat, -38.458997 long, às 10h. A suspensão foi mantida sob agitação em um erlenmeyer de 250 mL irradiado com luz solar por um total de 5 horas, após 30 minutos sob agitação na orelha para atingir o equilíbrio de adsorção-dessorção. A medição das concentrações foi feita aplicando-se a lei de Lambert-Berr. A degradação fotocatalítica foi calculada usando a equação 4.

Equação 4

$$\text{Descoloração}(\%) = ((C - C_0)/C_0) \times 100$$

Resultados e Discussão

Análise Térmica

Foi efetuada a análise térmica dos precursores em suspensão aquosa, com massa de cerca de 5 a 10 mg para cada uma das análises. Observou-se que o perfil de perda de massa é parecido nas 3 amostras, alcançando a estabilidade térmica por volta de 250 °C, onde se encerra o evento de combustão, como visto na figura 1.

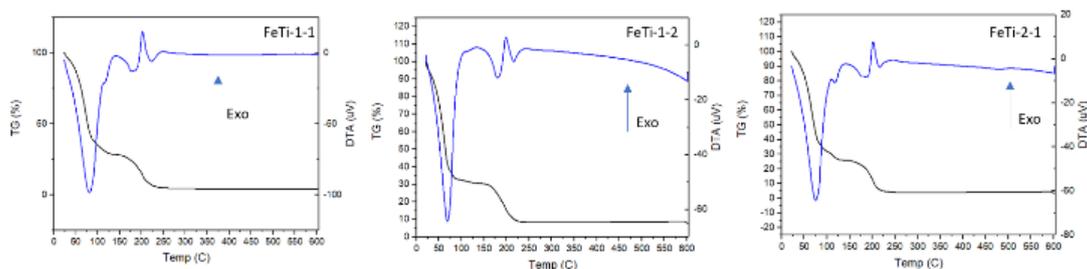


Figura 1: Perfis termogravimétricos dos precursores dos nanomateriais sintetizados.

Os eventos de perda de massa e temperaturas dos mesmos estão descritos na tabela 1. Observa-se que com uma maior quantidade de P25 há uma atenuação do evento de combustão, o que pode estar associado a estabilização térmica que o mesmo traz pra o processo de combustão da ureia em atmosfera de NOx. O evento de maior perda de massa corresponde ao primeiro evento, onde ocorrem as desidratações e saída de outros voláteis, o que corrobora com os artigos sobre o método de combustão, onde a quantidade de água é fator importante nas características dos materiais sintetizados(WANG et al., 2018).

Tabela 1: Eventos térmicos observados.

	FeTi-1-1	FeTi-1-2	FeTi-2-1
1º evento faixa/%massa/ t max	25- 100°C/80,42%/81°C	22- 106°C/65,5%/69°C	24- 100°C/67,5%/75°C
2º evento faixa/%massa/ t max	100- 135°C/2,58%/123°C	140- 250°C/22,17%/198° C	100- 140°C/6,04%/117°C
3º evento faixa/%massa/ t max	135- 250°C/15,43%/202° C	-	140- 270°C/21,97%/202° C
4º evento faixa/%massa/ t max	230-262°C/- /250°C	-	217-260°C/- /246°C
massa residual	0,0124 g	0,544 g	0,2802 g

Difração de Raios-X dos nanomateriais

Nas amostras sintetizadas, pôde-se notar a manutenção da proporção entre ferro e titânio proposta na síntese (Figura 2). A formação de hematita, majoritariamente nesses materiais como principal óxido de ferro, pode estar relacionado ao efeito de estabilização estrutural proporcionado pelo TiO₂ adicionado à síntese por combustão, visto que o mesmo é adicionado a mistura precursora. Em tal situação, sem a presença de um agente estabilizador estrutural, se verificaria o polimorfismo nos óxidos de ferro, como já visto em trabalhos anteriores (FERREIRA DE CASTRO; DA GUARDA SOUZA, 2021).

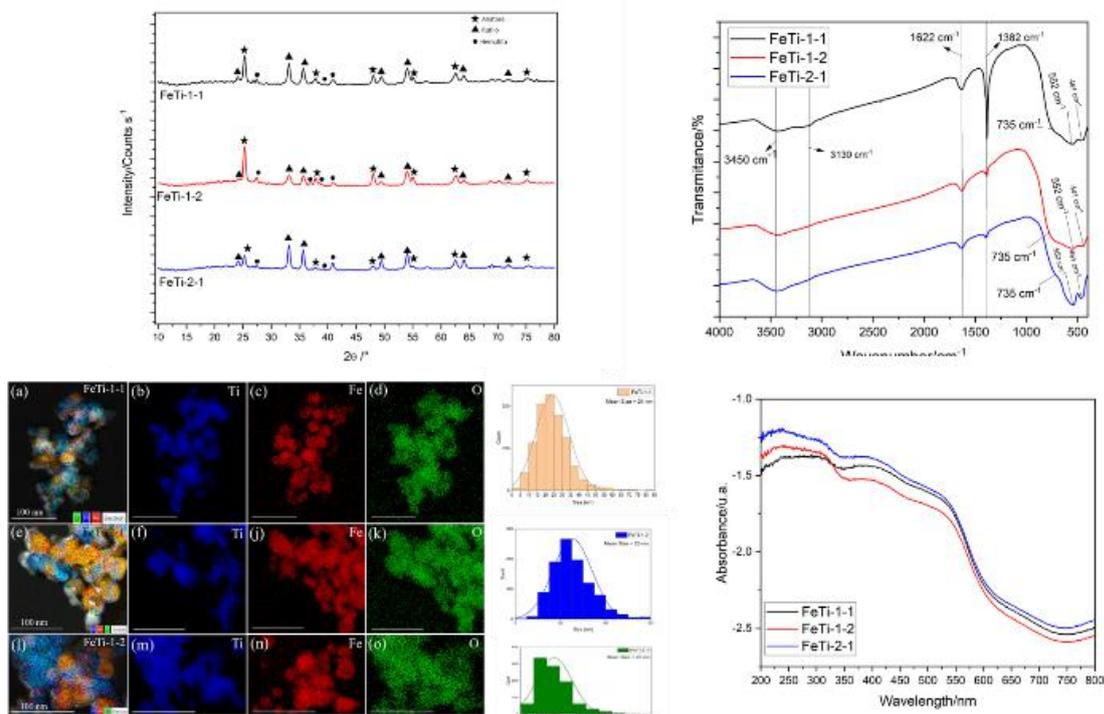


Figura 2: DRX, FTIR, mapa de distribuição e Espectro UV-Vis dos nanomateriais.

Os íons Fe^{3+} do nitrato de ferro são adsorvidos a superfície do dióxido de titânio, como um efeito de “âncora”, e posteriormente formando os centros octaédricos da hematita (NASIRIAN; BUSTILLO-LECOMPTÉ; MEHRVAR, 2017).

Já no material FeTi-1-2, a maior quantidade do TiO_2 adicionada a atmosfera e ao calor gerado pela combustão faz com que o Fe^{3+} seja reduzido a Fe^{2+} e, posteriormente, adicionado a estrutura do bulk do TiO_2 , distorcendo a estrutura tetragonal por efeito Jahn-Teller.(ALSALKA et al., 2019), podendo vir a formar a estrutura da ilmenita. Entretanto, os valores encontrados no refinamento para a ilmenita são negligenciáveis.

O tamanho de cristalito foi calculado por meio da equação de Scherrer, tanto para o pico referente ao Titânio quanto aos óxidos de ferro e estão registrados na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados das caracterizações e testes com os nanomateriais.

Propriedades	Amostras		
	Fe Ti-1-1	Fe Ti-1-2	FeTi-2-1
Tam. de cristalito Fe/Ti (nm)	23/ 51	17/ 57	3 3/38
E_g (eV)	2,5 0	2,4 8	2 ,53
Tam. de partícula (nm)	24	25	2 6
Área superficial (m^2/g)	12	45	3 2
Descoloração(%)/ K_{ap} UV/AZ	99/ 40,5	77/ 13,4	6 0/8,6

Descoloração o(%)K_{ap} – UV/CV	85/ 18,2	39/ 4,5	3 5/3,9
Descoloração o(%)K_{ap} – UV/AM	81/ 16,9	80/ 15,8	3 2/3,4
Descoloração o(%)K_{ap} – UV/AZ+CV +AM	45/ 3,1	51/ 6,2	4 6/5,1
Descoloração o(%)K_{ap} – Solar/AZ	67/ 10,5	98/ 13,3	8 7/7,2
Descoloração o/K_{ap} – Solar/CV	16/ 2,0	0/0 ,006	1 /0,001
Descoloração o(%)K_{ap} – Solar/AM	4/0 ,009	1/0 ,003	0 /0,000 6
Descoloração o(%)K_{ap} – Solar/AZ+C V+AM	77/ 5,3	25/ 1,1	4 9/2,4

Espectroscopia FTIR

Os espectros de FTIR obtidos demonstram perfis semelhantes entre as amostras sintetizadas e corroboram com as informações obtidas por DRX. Observa-se em todos os espectros uma banda larga, por volta de 3600 cm^{-1} , referente a vibração da ligação O-H de moléculas de água adsorvidas na superfície dos materiais, bem como um sinal em aproximadamente $1650\text{--}1700$, referente a deformação axial da ligação O-H de água. Por volta de 800 cm^{-1} observa-se uma banda larga e forte referente ao estiramento das ligações Ti-O em óxidos de titânio, o que pode estar associado a anatase ao rutilo presente nas amostras. Em todas as amostras percebe-se uma banda em torno de $1350\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ e uma banda fraca e larga em torno de 3150 cm^{-1} . Ambas as bandas são referentes a grupos amino; a primeira, referente à deformação da ligação N-H em aminas e amidas, e a segunda ao alongamento das ligações N-H de amidas. Tais bandas são referentes a queima incompleta do combustível utilizado, a ureia. Abaixo de 650 cm^{-1} observa-se também bandas referentes ao alongamento das ligações Fe-O de hematita (dubleto em $550\text{--}470\text{ cm}^{-1}$).

Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens de microscopia obtidas demonstram a formação dos compósitos com distribuição uniforme dos elementos de cada óxido presente bem como um tamanho médio de partículas abaixo de 30 nm, como evidenciado na figura 2 e na tabela 2. As imagens de EDX com colorimetria elementar também demonstram a manutenção da proporção de óxido de ferro/dióxido de titânio proposta na síntese.

Espectroscopia UV-Vis

Os espectros de UV-Vis das amostras demonstraram absorção máxima nas regiões entre 200-350 nm, em todas as amostras, referentes às transferências de carga entre metal e ligante (Ti-O e Fe-O)(MOHAMMADIKISH, 2014) e, 375-550 nm, referentes às transferências de carga entre os metais(BHAVANI et al., 2017), em especial nos óxidos de ferro. Os resultados estão na tabela 2.

Área superficial específica

Nota-se que proporções amostra FeTi-1-1, a área superficial é pequena, o que pode indicar a obstrução dos poros do dióxido de titânio pelos óxidos de ferro bem como a sinterização do

material devido às altas temperaturas alcançadas na combustão. Nos outros dois materiais, a segregação pode ter ocorrido, especialmente no Fe-Ti-2-1, onde a maior presença de óxidos de ferro, entretanto, o efeito de sinterização pode não ter influência.

Testes fotocatalíticos

Nos testes utilizando luz UV de alta potência ficou evidenciado a maior atividade para o nanomaterial FeTi-1-1, o que pode ser associado a combinação da dos dois principais componentes deste (hematita e anatase) numa proporção ótima, potencializando sua atividade (SADEGHI-NIARAKI et al., 2019). Tal resultado pode estar relacionado a organização das bandas de valência e condução de ambos os semicondutores, que forma uma “armadilha” para os elétrons que saem da banda de condução, aumentando o tempo de recombinação. Além disso, o próprio efeito sinérgico da amostra com o corante azul de metileno pode ter um efeito potencializador da geração dos radicais livres (ABBAS et al., 2016).

No caso dos testes com luz solar natural houve uma seletividade para o sistema com azul de metileno em relação aos outros, sendo que as atividades fotocatalíticas dos outros sistemas em relação a fotólise praticamente irrelevantes. Isso pode também estar relacionado ao efeito sinérgico do azul de metileno com as amostras sintetizadas (MOHAMED et al., 2019) e a maior reatividade do corante frente a luz natural. Isso se refletiu também nos resultados dos nanomateriais com a mistura dos três corantes, onde o resultado foi muito mais significativo.

Conclusões

A atividade fotocatalítica, com iluminação de luz UV, associada a degradação de corantes foi apreciável na amostra FeTi-1-1, o que pode ser associada a menor energia de Band Gap bem como ao efeito menor da sinterização do dióxido de titânio, o que aumenta a absorção de energia pelas amostras, disponibilizando mais elétrons e lacunas para a reação de degradação.

Agradecimentos

A Universidade Federal da Bahia e a Universidade do Estado da Bahia pela infraestrutura e a FAPESB pelo fomento à pesquisa.

Referências

- ABBAS, N. et al. Sol-gel synthesis of TiO₂-Fe₂O₃ systems: Effects of Fe₂O₃ content and their photocatalytic properties. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 39, p. 112–120, 2016.
- ALSALKA, Y. et al. Iron-based photocatalytic and photoelectrocatalytic nano-structures: Facts, perspectives, and expectations. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 244, p. 1065–1095, maio 2019.
- BHAVANI, P. et al. Manipulation over Phase Transformation in Iron Oxide Nanoparticles via Calcination Temperature and Their Effect on Magnetic and Dielectric Properties. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 53, n. 9, 2017.
- FERREIRA DE CASTRO, L. M.; DA GUARDA SOUZA, M. O. Effects of the addition of mango residue on solution combustion synthesis of iron oxides. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, n. 0123456789, 12 set. 2021.
- IANOŞ, R. et al. Combustion synthesis of iron oxide/carbon nanocomposites, efficient adsorbents for anionic and cationic dyes removal from wastewaters. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 741, p. 1235–1246, abr. 2018.

MICHAEL, T.; KONCAGUL, E.; CONNOR, R. **Água e Emprego: Fatos e números Relatório Mundial das Nações Unidas sobre Desenvolvimento de Recursos Hídricos 2016**. Brasília: [s.n.].

MOHAMED, H. H. et al. Eco-friendly synthesized α -Fe₂O₃/TiO₂ heterojunction with enhanced visible light photocatalytic activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 382, n. June, p. 111951, 2019.

MOHAMMADIKISH, M. Hydrothermal synthesis, characterization and optical properties of ellipsoid shape α -Fe₂O₃ nanocrystals. **Ceramics International**, v. 40, n. 1 PART B, p. 1351–1358, 2014.

NASIRIAN, M.; BUSTILLO-LECOMPTE, C. F.; MEHRVAR, M. Photocatalytic efficiency of Fe₂O₃/TiO₂ for the degradation of typical dyes in textile industries: Effects of calcination temperature and UV-assisted thermal synthesis. **Journal of Environmental Management**, v. 196, p. 487–498, 2017.

PANG, Y. L. et al. Synthesis, characteristics and sonocatalytic activities of calcined γ -Fe₂O₃ and TiO₂ nanotubes/ γ -Fe₂O₃ magnetic catalysts in the degradation of Orange G. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 29, p. 317–327, 2016.

SADEGHI-NIARAKI, S. et al. Nanostructured Fe₂O₃@TiO₂ pigments with improved NIR reflectance and photocatalytic ability. **Materials Chemistry and Physics**, v. 235, n. June, p. 121769, set. 2019.

SINAR MASHURI, S. I. et al. Photocatalysis for Organic Wastewater Treatment: From the Basis to Current Challenges for Society. **Catalysts**, v. 10, n. 11, p. 1260, 30 out. 2020.

TRUPPI, A. et al. Visible-Light-Active TiO₂-Based Hybrid Nanocatalysts for Environmental Applications. **Catalysts**, v. 7, n. 12, p. 100, 25 mar. 2017.

UNESCO; UN-WATER. **Água E Mudança Climática: Resumo Executivo Relatório Mundial das Nações Unidas sobre Desenvolvimento dos Recursos Hídricos**. [s.l.: s.n.].

UNESCO; UN-WATER. **United Nations World Water Development Report 2020: Water and Climate Change** United Nations World Water Development Report 2020: Water and Climate Change. Paris: [s.n.].

WANG, X. et al. Solution combustion synthesis of nanostructured iron oxides with controllable morphology, composition and electrochemical performance. **Ceramics International**, v. 44, n. 4, p. 4237–4247, mar. 2018.

WANG, Y. et al. Visible light driven type II heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: a review. **Nanoscale**, v. 5, n. 18, p. 8326, 2013.
