

Fotodegradação de poluentes com $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -KIT-6 em meio ácido

Pedro V. F. Soares, Johnatan de O. Soares, Tiago P. Braga¹

¹pedro.soares.111@ufrn.edu.br, Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59078-970, Natal, RN, Brasil.¹

Resumo/Abstract (Helvética, tam. 12)

RESUMO - Cada vez mais torna-se necessário desenvolver novas metodologias capazes de degradar poluentes em estações de tratamento, como os poluentes orgânicos persistentes (POPs), ou fármacos dos *Pharmaceuticals and Personal Care Products* (PCCPs), que possuem propriedades que dificultam sua remoção. Neste trabalho, foi-se utilizado o catalisador $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -KIT-6 para a degradação do acetaminofeno (ACT) e corante industrial vermelho remazol (CIVR) em um sistema fotocatalítico no meio ácido. A caracterização do $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -KIT-6 foi realizada com Difração de Raios-X (DRX), potencial zeta, espectrofotometria de UV-Vis e magnetômetro de amostra vibratória. As caracterizações se mostraram eficazes e correspondentes ao esperado pela literatura. A degradação foi determinada através de um espectrômetro de UV-Vis e conseguiu degradar o CIVR em 100% em um intervalo de 1 hora com 5 ciclos de reuso, os quais mantiveram o desempenho de 100% de degradação, enquanto degradou o ACT em 8,2%, porém convertendo-o em um intermediário durante a reação.

Palavras-chave: CoFe_2O_4 , TiO_2 , Óxidos, Poluentes, Fotocatálise.

ABSTRACT - It is increasingly necessary to develop new methodologies capable of degrading pollutants in treatment plants, such as persistent organic pollutants (POPs) or drugs from Pharmaceutical and Personal Care Products (PCCPs), which have properties that make their removal difficult. In this work, the $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -KIT-6 catalyst was used for the degradation of acetaminophen (ACT) and industrial dye remazol red (CIVR) in a photocatalytic system in an acidic medium. The characterization of $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -KIT-6 was performed with X-ray Diffraction (XRD), zeta potential, UV-Vis spectrophotometry and vibrating sample magnetometer. The characterizations were effective and corresponded to what was expected in the literature. The degradation was determined through a UV-Vis spectrometer and managed to degrade the CIVR by 100% in a 1-hour interval with 5 reuse cycles, which maintained the 100% degradation performance, while degrading the ACT by 8.2%, however converting it into an intermediate during the reaction.

Keywords: CoFe_2O_4 , TiO_2 , Oxides, Pollutants, Photocatalysis.

Introdução

O avanço da globalização, cada vez mais tornou necessário a produção acelerada de diferentes produtos nos mais diversos setores da sociedade. Consequentemente, associado ao dinamismo dos meios de produção, a variedade de substâncias capazes de intensificar tal geração tornou-se muito maior. Posteriormente, algumas dessas moléculas que apresentavam grupos funcionais capazes de conferir propriedades recalcitrantes, dificultando sua remoção do meio ambiente, ficariam conhecidas como Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), dentre essas, destacam-se os pesticidas e corantes industriais (1,2,3).

Além dos POPs, o avanço farmacêutico favoreceu a fabricação de medicamentos capazes de tratar sintomas comuns, porém, graças a disponibilidade elevada, estas substâncias passaram a ser consumidas em larga escala formando o grupo conhecido do inglês como *Pharmaceuticals and Personal Care Products* (PCCPs). Em virtude do corpo humano não conseguir metabolizar completamente os PCCPs, eles podem se acumular em

estações de tratamento e serem levadas ao contato constante com o ser humano, causando, por exemplo, doenças hepáticas (4,5,6).

Nesse âmbito, a fotocatalise é uma alternativa viável para a remoção dos POPs e PCCPs, graças a seu custo operacional menor e catalisadores com *band gap* em faixas de menor energia para a produção de espécies oxidantes. Como exemplo, destacam-se trabalhos recentes como o de Tartachuk et al. (2021) que usando dióxido de titânio (TiO_2) conseguiu realizar a degradação de 99,7% do corante industrial laranja de metila em 20 min, mas também chama-se atenção para o trabalho de Ibrahim et al. (2022) que conseguiu realizar a degradação da tetraciclina, um fármaco poluente, utilizando uma ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), a qual confere propriedades magnéticas capazes de facilitar a remoção do catalisador do meio reacional, combinada ao TiO_2 e obteve uma degradação de 50,4% em 180 min.

Sendo assim, este trabalho teve como objetivo sintetizar um catalisador de $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -KIT-6, uma ferrita de espinélio com TiO_2 sendo a combinação destas a fase ativa,

suportadas em uma KIT-6, a fim de avaliar seu desempenho na fotodegradação de dois poluentes, acetaminofeno (ACT) e corante industrial vermelho remazol (CIVR) em meio ácido. Além disso, foi avaliada as propriedades magnéticas do material para conseguir realizar uma separação mais efetiva do catalisador do meio reacional.

Experimental

Síntese do $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -KIT-6.

Para realizar a síntese do $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -KIT-6, inicialmente realizou a síntese da KIT-6 segundo a metodologia padrão proposta por Kleitz et al., 2003. Obtendo-se uma sílica mesoporosa que foi impregnada através da metodologia de impregnação incipiente dissolvendo os sais de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Êxodo Científico/98%) e $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Dinâmica/98%) e gotejando até atingir o ponto úmido, com posterior secagem do material em estufa durante 15 min e calcinação a 700°C , com rampa de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ em um tempo de 2 h, para obter 20% da fase de CoFe_2O_4 presente no catalisador.

Em seguida, o TiO_2 foi impregnado seguindo a mesma metodologia de impregnação incipiente, na qual o precursor de titânio, neste caso isopropóxido de titânio IV (ISO), foi disperso em etanol, a fim de evitar polimerização, e gotejado até atingir o ponto úmido, com posterior secagem do material em estufa durante 15 minutos e calcinação a 570°C , com rampa de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ em um tempo de 3 h, para obter 10% da fase de TiO_2 presente no catalisador final.

Caracterizações

O $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -KIT-6 foi caracterizado através da técnica de difração de raios-x (DRX) verificou-se as fases presentes no material com um difratômetro Bruker D2 Phaser aplicando uma radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54\text{\AA}$) com um filtro de Ni. Com a espectrometria de absorção de UV-Vis, estipulou qual seria o *band gap* do catalisador com o auxílio de um espectrofotômetro UV-Vis - Evolution One com uma esfera de integração para medidas de reflectância difusa na faixa de 200 a 800 nm, além do modelo matemático de Tauc, e função de Kubelka Munk. Para as medidas de potencial ZETA, utilizou-se um analisador de titulação de carga de partículas Stabino (Colloid metrix) na faixa de 3 a 8 de pH. As medidas de magnetômetro de amostra vibratória, do inglês *Vibrating Sample Magnetometer* (VSM) foram realizadas com um LAKESHORE (modelo 7400) com um campo magnético externo.

Preparo de soluções

As soluções estoques de contaminantes foram preparadas para concentrações iniciais de 100 ppm, o ACT foi dissolvido em água com o auxílio de um ultrassom, enquanto o CIVR foi dissolvido em água sem necessidade do ultrassom. Preparadas as soluções estoques, elas foram diluídas até a concentração de 25 ppm, porém novamente a solução de ACT precisou passar por ultrassom, para assim serem usadas no reator fotocatalítico.

Ensaio Fotocatalítico

Para realizar a fotodegradação, levou-se a solução para um sistema fotocatalítico com um conjunto de quatro lâmpadas de vapor de mercúrio disponíveis de potência 20 W cada. Inicialmente, 200 mL de solução do poluente é adicionado ao sistema, junto a 50 mg de $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -KIT-6 e um volume de uma solução de HCl à 0,1 M para ajustar o pH até 3, que circula com a solução até atingir o equilíbrio de adsorção/dessorção em um tempo de 30 min.

Foram usadas duas potências luminosas diferentes, sendo para as reações com ACT uma potência de 20 W, enquanto que para o CIVR utilizou-se 60 W. As lâmpadas são ligadas e a reação é acompanhada com a remoção de alíquotas de 4 mL em intervalos fixos de tempo, para cada contaminante. Por último, as alíquotas foram filtradas com um filtro de membrana de $0,22\ \mu\text{m}$ e analisadas com um espectrofotômetro de UV-Vis DR 5000^{lm}, com lâmpada de xenônio, na faixa de 200 à 800 nm.

Resultados e Discussão

Análise de Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 1 esboça o difratograma referente ao catalisador sintetizado, com suas respectivas cartas cristalográficas com os padrões de fases para o $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -KIT-6. Ao se comparar os picos cristalográficos presentes nos ângulos de $30,13^\circ$, $35,49^\circ$, $43,14^\circ$, $57,19^\circ$ e $62,65^\circ$ com a carta cristalográfica ICSD 41257, pode-se afirmar a presença da fase CoFe_2O_4 no material, além dos ângulos presentes em $25,34^\circ$, $48,10^\circ$, $54,00^\circ$ e $55,10^\circ$ atestam a presença da fase TiO_2 quando comparada a carta cristalográfica ICSD 9852.

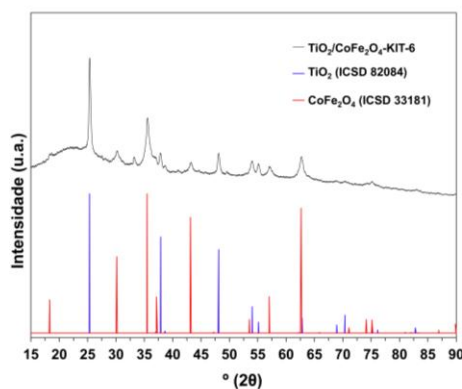


Figura 1. Difratograma a alto ângulo do $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -KIT-6

Além disso, foi realizada a análise de difratograma a baixo ângulo para verificar a presença da KIT-6, a qual pode ser percebida pelo pico presente no ângulo de aproximadamente 1° referente ao plano cristalográfico referente ao índice de Miller (211), conforme pode ser visualizada na Figura 2.

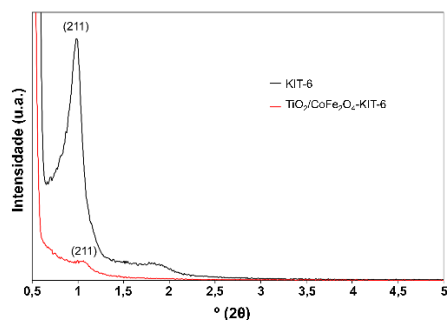


Figura 2. Difratoograma a baixo ângulo do $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-KIT-6}$

Pode-se perceber que ocorre uma diminuição da intensidade do pico que se deve ao fato dos metais, conforme são impregnados, passam a preencher os poros da KIT-6, causando uma breve deformação de seus canais, deslocando este pico para faixas de maior ângulo (9).

Propriedades Ópticas

Foi-se então definido o valor de *band gap*, referente a energia necessária para a excitação do elétron da banda de valência para a banda de condução do material, consequentemente levando a formação de radicais hidroxila ($\text{OH}^\bullet$), espécies oxidativas, conforme está exposto na Figura 3, fazendo-se uso da equação de Kubelka-Munk e do plote Tauc para realizar a extrapolação linear do gráfico no eixo de energia (10,11).

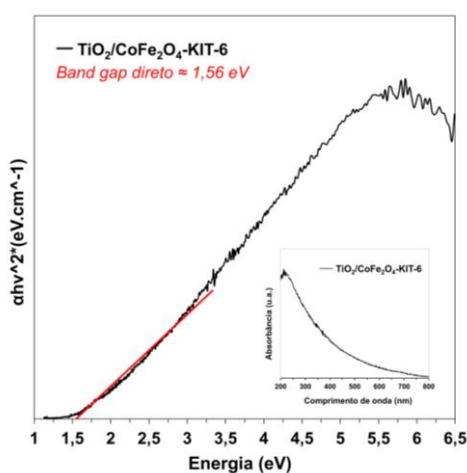


Figura 3. Band gap do $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-KIT-6}$

Sendo assim, ao comparar o valor de aproximadamente 1,56 eV com outros valores da literatura, é possível perceber que ele está dentro de uma faixa adequada, sendo esperado valores de 1,27 a 2,03 eV, além disso, pode-se perceber que este resultado evidencia que é necessário incidir energia sobre o material em uma faixa de comprimento de onda do

infravermelho próximo, em torno de aproximadamente 800 nm (12,13).

Uma outra conclusão que pode ser retirada deste valor, é que a combinação das fases resultou em um *band gap* menor quando comparado ao band gap dos materiais isolados, CoFe_2O_4 e TiO_2 , que apresentam na literatura valores em torno de 2,0 e 3,2 eV, respectivamente, sendo assim minimizando o gasto energético para a promoção do elétron da banda de valência para a de condução, além do fato da união destas fases no catalisador contribuírem para uma diminuição na taxa de recombinação do par elétron-buraco do catalisador, desta forma aumentando sua eficiência em um sistema catalítico por produzir durante mais tempo radicais oxidantes no sistema (14,15).

Potencial zeta

Por meio da técnica de potencial zeta, é possível verificar como se comportam as cargas na superfície do material em diferentes faixas de pH, enquanto está em solução. Os valores de carga, em mV, foram investigados entre um pH de 3 e 8 como pode ser visualizado na Figura 4.

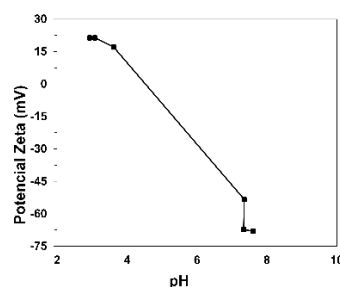


Figura 4. Potencial zeta do $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-KIT-6}$

Conferindo o resultado de potencial, percebe-se que em faixas de pH mais ácido o potencial da dupla camada de superfície foi positivo, enquanto para faixas mais básicas este potencial tendeu a índices mais negativos. Esta informação atesta para o fato de que o $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-KIT-6}$ irá interagir melhor com contaminantes com cargas negativas, porém outra informação retirada é que este material tem boa estabilidade em meio ácido (16,17).

Magnetômetro de amostra vibratória (VSM)

Ao se avaliar as curvas de histerese obtidas pela técnica de VSM, pode-se perceber que o $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-KIT-6}$ tem comportamento ferromagnético, conforme pode ser visto na Figura 5.

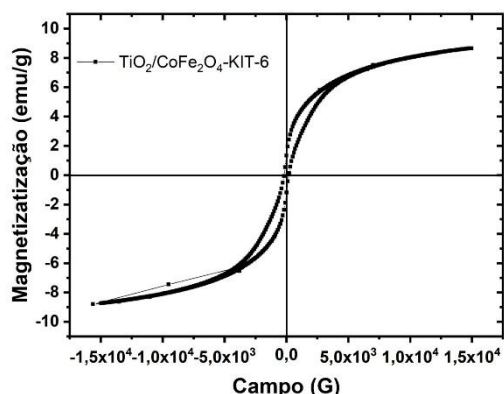


Figura 5. Análise de VSM para o $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-KIT-6}$

O motivo pelo qual a histerese do $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-KIT-6}$ foi baixa é o fato de apresentar pouca concentração de fase magnética no material, referente a CoFe_2O_4 , que corresponde a 20% da massa final de catalisador, mesmo assim, o resultado foi significativo para poder ser realizada a separação do meio reacional com o auxílio de um ímã e, consequentemente, ser aplicado em testes de reuso (18,19).

Estudo fotocatalítico

O ensaio fotocatalítico foi realizado e os resultados foram compilados na Figura 6. Inicialmente foi feita uma adsorção durante 30 min para garantir que o contaminante entrasse em equilíbrio de adsorção/dessorção com a superfície do catalisador e posteriormente iniciou a irradiação luminosa.

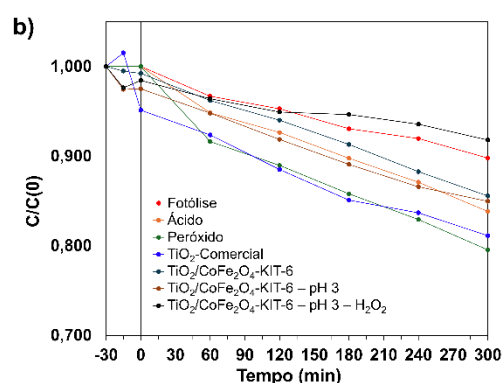
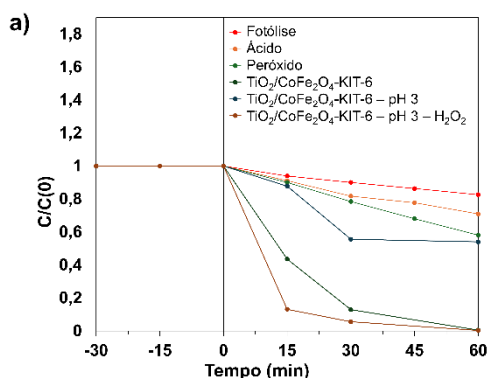


Figura 6. Fotodegradação dos contaminantes com $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-KIT-6}$ a) CIVR e b) ACT

Entre os dois contaminantes de estudo, o $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-KIT-6}$ conseguiu realizar a fotodegradação de 100% do CIVR em um intervalo de tempo de 1 h. Isto se deve ao efeito foto fenton que consiste de uma série de reações de oxidação e redução dos íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} do material que, na presença de um agente oxidante e em meio ácido, neste caso H_2O_2 , promove uma intensa produção de radicais $\text{OH}^\bullet$, o qual, quando somado ao efeito de degradação do TiO_2 , resulta na completa degradação do CIVR (20,21).

Por outro lado, o $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-KIT-6}$ não se demonstrou eficaz para realizar a degradação do ACT nas condições de estudo, conseguindo 8,2% de degradação, e isto se deve ao fato deste não conseguir produzir radicais $\text{OH}^\bullet$ o suficiente com esta potência luminosa que façam a fotodegradação do ACT, em virtude disto, ocorre uma conversão da estrutura do ACT para um intermediário mais estável evidenciado pelo surgimento de dois picos em 230,0 e 370,0 nm em um espectro de UV-Vis obtido com 180 min de reação, conforme pode ser visto na Figura 7.

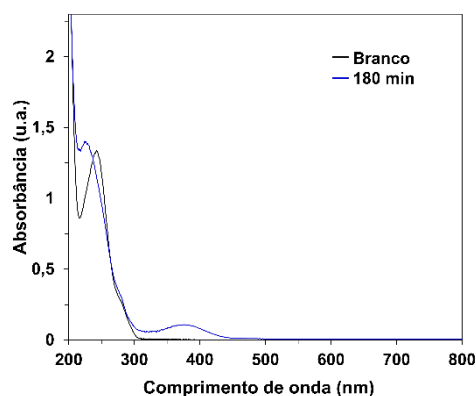


Figura 7. Intermediário formado na reação do $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-KIT-6}$ com ACT

O intermediário identificado com um espectrômetro de massas acoplado a um cromatógrafo gasoso (GC-MS) foi o ácido carbâmico, que em virtude de sua natureza instável, se

transformou em outras substâncias derivadas desta estrutura, um possível carbamato que tem potencial para ser mais tóxico que o material de partida (22,23).

Em virtude do resultado negativo para o ACT, foi realizado apenas o reuso do $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-KIT-6}$ com o CIVR. O catalisador, após ser utilizado, foi lavado e secado em estufa à 100 °C para então ser levado novamente até um sistema fotocatalítico para um novo ciclo. Foram realizados 5 ciclos, obtendo-se a degradação de 100% do CIVR em todos os ciclos de reuso, conforme pode ser visualizado na Figura 8.



Figura 8. Reuso do $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-KIT-6}$ com o CIVR

Conclusões

Portanto, foi possível realizar a síntese do $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-KIT-6}$ tendo em vista as caracterizações realizadas para sua estrutura, além disso o catalisador demonstrou um bom desempenho para a fotodegradação do CIVR, embora não tenha obtido resultados positivos para o ACT. Além disso, o reuso demonstrou que o $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-KIT-6}$ apresenta uma boa atividade catalítica para mais ciclos de reação.

Agradecimentos

Os agradecimentos são destinados a UFRN pela oportunidade de desenvolver este trabalho, ao LABPEMOL pela sua infraestrutura e equipe, ao CNPQ pelo auxílio para desenvolver a pesquisa e ao Instituto de Química da UFRN.

Referências

1. J. A. Kumar; T. Krithiga; S. Sathish; A. A. Renita; D. Prabhu; S. Lokesh; R. Geetha; S. K. R. Namasivayam; M. Sillanpaa, *Science of The Total Environment*. **2022**, 831, 1-14.
2. J. O. Ighalo; P. Yap; K. O. Iwuozor; C. O. Aniagor; T. Liu; K. Dulta; F. U. Iwuchukwu; S. Rangabhashiyam, *Environmental Research*. **2022**, 212, 1-21.
3. N. Gaur; K. Narasimhulu; Y. PydiSetty, *Journal of Cleaner Production*. **2018**, 198, 1602-1631.
4. U. Freo; C. Ruocco; A. Valerio; I. Scagnoli; E. Nisoli, *Journal of Clinical Medicine*. **2021**, 10, 1-22.

5. I. Ibrahim; G. V. Belessiotis; A. M. Elseman; M. M. Mohamed; Y. Ren; T. M. Salama; M. B. I. Mohamed, *Nanomaterials*. **2022**, 12, 1-14.
6. Z. Mengting; L. Duan; Y. Zhao; Y. Song; S. Xia, *Journal of Environmental Management*. **2024**, 254, 1-11.
7. T. Tatarchuk; N. Danyliuk; A. Shyichuk; W. Macyk; M. Naushad, *Journal of Molecular Liquids*. **2021**, 342, 1-17.
8. F. Kleitz; S. H. Choi; R. Ryoo, *Chemical Communications*. **2003**, 17, 2136-2137.
9. S. Jakhar; S. Duhan; S. Nain, *Journal Of Porous Materials*. **2020**, 27, 1253-1263.
10. I. Safitri; Y. G. Wibowo; D. Rosarina; Sudibyo, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. **2021**, 1011, 1-11.
11. M. Ismael; M. Wark, *Fuel*. **2024**, 359, 1-9.
12. X. Wang; Z. Li; Y. Zhang; Q. Li; H. Du; F. Liu; X. Zhang; H. Mu; J. Duan, *Chemical Engineering Journal*. **2022**, 429, 1-14.
13. M. S. A. Maashani; K. A. Khalaf; A. M. Gismelseed; I. A. Al-Omari, *Ferroelectrics*. **2023**, 613, 231-249.
14. Y. Bagbi; A. Sarswat; D. Mohan; A. Pandey; P. R. Solanki, *Scientific Reports*. **2017**, 7, 1-15.
15. G. C. de Almeida; N. D. S. Mohallem; M. M. Viana, *Nanotechnology*. **2021**, 33, 035710.
16. J. O. Soares; W. E. C. Cavalcanti; M. A. M. Torres; S. B. C. Pergher; F. J. V. E. de Oliveira; T. P. Braga, *Nanomaterials*. **2022**, 12, 1-19.
17. A. H. Shah; M. A. Rather, *Materialstoday: Proceedings*. **2021**, 44, 482-488.
18. A. P. F. Paulista; F. F. Barbosa; M. A. N. Júnior; W. E. C. Cavalcanti. J. O. Soares; M. Morales; S. B.C. Pergher; T. P. Braga, *Desalination and Water Treatment*. **2024**, 320, 1-14.
19. I. Bameri; J. Saffari; S. Baniyaghoob; M. Ekrami-Kakhki, *Colloid and Interface Science Communications*. **2022**, 42, 1-10.
20. E. Brillas, *Separation and Purification Technology*. **2022**, 284, 1-36.
21. K. S. Santos, Tese de Graduação, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2023.
22. N. L. Mdeni; A. O. Adeniji; A. I. Okoh; O. O. Okoh, *Molecules*. **2022**, 27, 1-21.
23. E. Sulukan; A. Ghosigharehagaji; A. Baran; S. Yildirim; İ. Bolat; S. B. Ceyhun, *Toxicology Letters*. **2021**, 353, 71-78.