

Desenvolvimento de nanopartículas esféricas de Si-Ti para aplicação na fotodegradação do corante comercial Rodamina B

Fernando Rodrigo Dantas Fernandes^{*1}, Antonia Larissa Santos do Nascimento¹, Brenda Santos de Sousa¹, Joanna Gabrielly Gomes de Souza¹, Adriana Paula Batista dos Santos¹, Anne Gabriella Dias Santos¹, Sibele Berenice Castellã Pergher².

¹Laboratório de catálise, ambiente e materiais, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Mossoró-RN

²Laboratório de peneiras moleculares, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN

*fe.rodriigo@hotmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO - O presente trabalho teve como objetivo desenvolver nanopartículas esféricas compostas por silício e titânio via síntese direta através do método *soft-template* para serem utilizadas como fotocatalisadores na fotodegradação do corante comercial rodamina B. Para isso, foram utilizados o CTAB como um molde macio e fontes de silício e titânio para a composição da estrutura inorgânica das nanoesferas. As sínteses foram realizadas utilizando diferentes porcentagens de titânio. Os materiais obtidos foram caracterizados por MEV, EDS, DRX, FRX e Adsorção e Dessorção de N₂. As imagens de MEV demonstraram a formação de esferas não uniformes de tamanhos variados. As nanoesferas de Si-Ti não apresentaram picos de difração referentes a qualquer fase de óxido de Titânio, indicando que o metal se encontra na estrutura das nanoesferas. Através do EDS foi possível observar um espalhamento uniforme de Ti em todos os materiais. O método de síntese proposto se mostrou eficaz, possibilitando a síntese de nanoesferas de Si-Ti por síntese direta, em um curto tempo, com remoção por fotodegradação de até 69% do corante rodamina B em um período de 180 minutos em testes preliminares.

Palavras-chave: Nanopartículas; Titânio; *soft-template*; Fotodegradação; Rodamina B.

ABSTRACT - The present work aimed to develop spherical nanoparticles composed of silicon and titanium via direct synthesis using the *soft-template* method to be used as photocatalysts in the photodegradation of the commercial dye rhodamine B. For this purpose, CTAB was used as a soft mold and silicon and titanium sources were used to compose the inorganic structure of the nanospheres. The syntheses were performed using different percentages of Ti. The materials obtained were characterized by SEM, EDS, XRD, XRF and N₂ adsorption and desorption. The SEM images demonstrated the formation of non-uniform spheres of varying sizes. The Si-Ti nanospheres did not present diffraction peaks related to any titanium oxide phase, indicating that the metal is present in the structure of the nanospheres. It was possible to observe a uniform scattering of Ti through EDS in all materials. The proposed synthesis method proved to be effective, enabling the synthesis of Si-Ti nanospheres by direct synthesis, in a short time, with removal by photodegradation of up to 69% of the rhodamine B dye in a period of 180 minutes in preliminary tests.

Keywords: Nanoparticles; Titanium; *soft-template*; Photodegradation; Rhodamine B.

Introdução

Um dos corantes mais tóxicos nas águas residuais têxteis é a rodamina B (RhB), que tem um importante valor na indústria devido à sua alta estabilidade e por não ser biodegradável. Os métodos tradicionais de tratamento de águas residuais não são eficientes para a total remoção dos corantes e muitas poluentes tóxicos permanecem nas águas mesmo após serem tratadas (1). Dessa forma os processos oxidativos avançados (POA's), como a fotocatalise heterogênea, tem-se destacado devido a sua alta eficiência na remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos em águas contaminadas (2).

O interesse na fotocatalise heterogênea tem se concentrado no uso de materiais semicondutores como fotocatalisadores para a remoção de espécies orgânicas e inorgânicas em tratamento de água potável, aplicações industriais e de saúde (3). Dentre os metais mais comumente utilizados está o titânio, na sua forma de TiO_2 . Entretanto o uso desse óxido como fotocatalisador de forma direta, apesar de apresentar uma excelente atividade, possui alguns problemas como: Uma menor superfície de contato e a difícil recuperação do catalisador após a aplicação. Uma resolução interessante para esse problema e bastante reportada na literatura é inserção ou suporte desses metais em materiais nanoporosos a base de sílica (4-6).

Dentre a infinidade de nanopartículas a base de sílica se encontram as nanopartículas esféricas porosas. Esses materiais possuem estabilidade térmica, alta área superficial, além de possuírem uma síntese rápida, destacando-se o método de *Soft-Template* que envolve a formação de micelas como detentores de espaço por meio da automontagem de surfactantes ou moléculas de copolímero em bloco e sua subsequente remoção (7).

Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de nanopartículas esféricas Silício-Titânio, via síntese direta, através do método de *soft template*, e com a finalidade de utilizá-las como fotocatalisadores na fotodegradação do corante rodamina B.

Experimental

Síntese das nanopartículas esféricas de Si

A síntese das nanopartículas esféricas de sílica foi realizada seguindo o procedimento por *soft-template* descrito por Machoke et al. (8). O procedimento consistiu basicamente em dissolver 1,00 g de Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em 138 mL de água destilada e 480 mL de álcool etílico em constante agitação à temperatura ambiente. Após 10 minutos adicionou-se 24 mL de hidróxido de amônio e manteve-se em agitação constante

por 1 hora. Em seguida adicionou-se 3,3 mL de Tetraetilortosilicato (TEOS) e manteve-se o gel de síntese em agitação por mais 2 horas. Após esse tempo o material foi filtrado a vácuo e lavado com água destilada, seco a temperatura ambiente por aproximadamente 12 horas e calcinado a 550°C , com uma rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ por 6 horas. A amostra obtida foi denominada de NS Si.

Síntese das nanopartículas esféricas de Si-Ti

Os materiais a base de Si-Ti foram sintetizados por síntese direta, via *soft-template* adaptando a metodologia proposta por Smeets et al. (9). Inicialmente 0,5 g de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) foi dissolvido em 70 mL de água destilada e 240 mL de álcool etílico sob agitação à temperatura ambiente. Após 10 minutos adicionou-se 12 mL de hidróxido de amônio e manteve-se sob agitação constante por 1 hora (Solução A). Em paralelo adicionou-se em outro béquer 1,7 mL de TEOS, 5 mL de álcool etílico e o isopropóxido de titânio em agitação constante à temperatura ambiente por 1 hora (Solução B). Em seguida adicionou-se lentamente a solução B na solução A e manteve-se em agitação constante à temperatura ambiente por 2 horas. Após esse tempo o material foi filtrado a vácuo e lavado com água destilada, seco a temperatura ambiente por aproximadamente 12 horas e calcinado a 550°C , com uma rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, por 6 horas. As amostras foram denominadas de Si-Ti (1.5%), Si-Ti (2%) e Si-Ti (4%) conforme as quantidades titânio utilizadas nas sínteses.

Caracterização

As imagens de MEV foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura Tescan Mira 4, utilizando detector de elétrons secundários (SE), com energia de 10 keV. As Análises de EDS foram realizadas a 20 keV por meio do software Aztec acoplado a detector de EDS Ultim Max, Oxford Instruments. Para se realizar as medidas dos tamanhos de partículas (diâmetro das nanoesferas) foi utilizado software ImageJ. Para a obtenção dos difratogramas de raios X foi utilizado um equipamento do tipo Bruker D2Phaser equipado com um detector Lynxeye e radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,54\text{\AA}$) com um filtro de Ni, corrente de 10 mA, voltagem de 30kV. Para a técnica de adsorção e dessorção de N_2 utilizou-se o equipamento ASAP 2020 da Micromeritics. Os materiais foram submetidos a um pré-tratamento sob aquecimento de 300°C por 10 horas. O procedimento baseia-se na adsorção de N_2 a 77K, em uma pressão relativa (p/p_0) de 0,01 a 1. O

cálculo de área específica foi realizado seguindo o método BET (Brunauer, Emmett e Teller). A análise de fluorescência de raios X foi realizada utilizando o equipamento EDX7000 da Shimadzu, equipado com tudo de Rh, feixe de 10 nm de diâmetro. A análise de UV-Vis por reflectância difusa foi realizada nos fotocatalisadores utilizando o espectrofotômetro da Shimadzu modelo UV-2600, na faixa de 200 a 800 nm. A energia de band gap (E_{bg}) foi estimada pelo método Kubelka-Munk, assumindo transição óptica indireta de acordo com a equação:

$$\text{Eq. (1)} \quad F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

onde $F(R)$ é a reflectância transformada e R é reflectância (%).

Testes fotocatalíticos preliminares

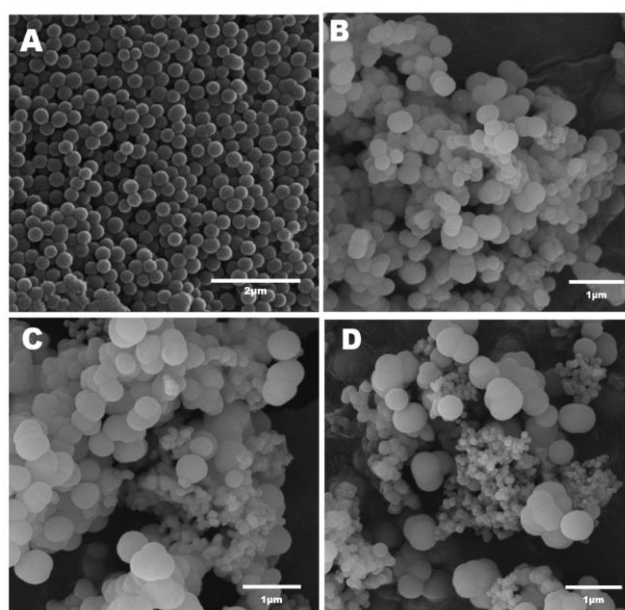
A atividade fotocatalítica dos materiais foi testada de forma preliminar na fotodegradação do corante Rodamina B, sob irradiação de luz UV-Vis. Dessa forma, 50 mg de cada catalisador foi adicionado à 100 mL de solução de RhB ($1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) e posta sob agitação por 30 minutos no escuro para atingir equilíbrio de adsorção/dessorção. Posteriormente, a solução foi irradiada com luz por 180 minutos. Durante as etapas no escuro e de irradiação, foram coletadas alíquotas de 5 mL a cada 30 min, que após centrifugadas, foram separados 2 mL para serem analisados em espectrofotômetro de UV-Vis modelo UV mini 1240 da Shimadzu. As absorbâncias foram medidas no comprimento de onda de 553 nm.

Resultados e Discussão

Pode-se observar, para a amostras NS Si (Figura 1A), a formação de esferas uniformes e bem definidas, com tamanhos em escala nanométrica, similares a materiais desse tipo reportados na literatura (8). Para as amostras Si-Ti (Figuras 1B, 1C e 1D) observa-se, de forma geral, a formação de nanoesferas não uniformes. Comparando as amostras entre si, percebe-se que, apesar de todas apresentarem partículas com tamanhos irregulares, observa-se uma tendência na diminuição do tamanho das nanoesferas conforme aumenta-se a quantidade de titânio presente nos materiais. A irregularidade no tamanho e a não uniformidade do formato das nanoesferas podem ser um indicativo da presença do Ti na rede dos materiais, haja vista que as partículas no material apenas com silício (NS Si) se

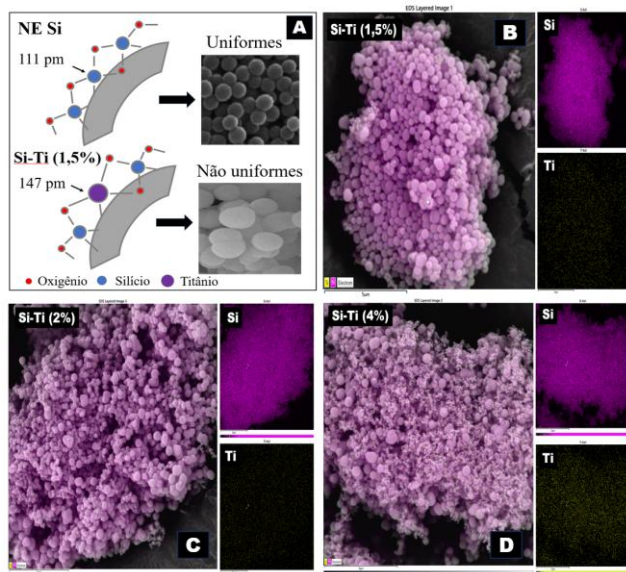
demonstraram bastante uniformes. A inserção de um metal, diferente do silício, pode ter influência na morfologia desses materiais (10). Uma possível explicação para isso é a diferença entre os raios atômicos do Si (111 pm) e do Ti (147 pm), e entre os comprimentos das ligações Si – O e Ti – O que provavelmente está causando essa irregularidade, como representado de forma ilustrativa na Figura 2A.

Figura 1. Imagens de MEV das amostras A) NS Si; B) Si-Ti (1,5%); C) Si-Ti (2%) e D) Si-Ti (4%)



Através das micrografias obtidas pela técnica de EDS (Figuras 2B, 2C e 2D), pôde-se observar, para todas os catalisadores, um espalhamento uniforme dos átomos, tanto de Si quanto de Ti por toda a estrutura dos materiais. A alta concentração de silício observada condiz com a proposta das metodologias de síntese, que tem o intuito de modificar gradativamente a rede Si-O-Si com os metais. O espalhamento uniforme de átomos de titânio visto nas amostras Si-Ti (1.5%), Si-Ti (2%) e Si-Ti (4%), associado aos resultados de DRX e MEV reforçam a discussão de que o titânio se encontra de fato composição estrutural da nanoesferas.

Figura 2. A) Esquema representativo da inserção do Ti na rede dos materiais; e imagens de EDS das amostras B) Si-Ti (1,5%); C) Si-Ti (2%) e D) Si-Ti (4%).



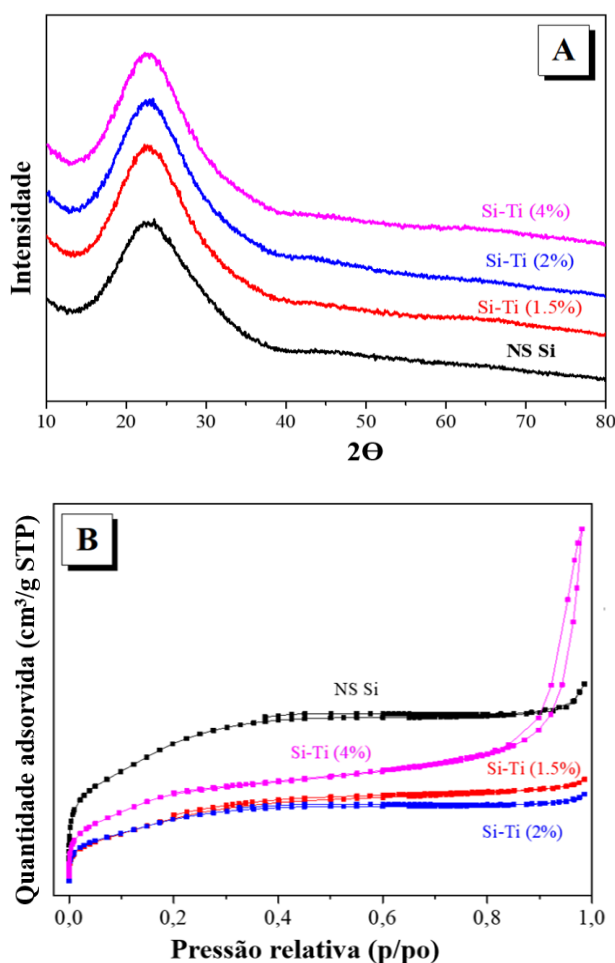
Na análise de DRX realizada a alto ângulo para o material NS Si (Figura 2A), observa-se a presença de um único halo ($2\theta = 15$ a 40), referente ao baixo grau de ordenamento das paredes amorfas dos materiais compostos apenas por Si e O (9). Os fotocatalisadores de Si-Ti (Figura 2A), também apresentaram apenas um único halo em aproximadamente ($2\theta = 15$ a 40), não apresentando qualquer reflexão característica de fase cristalina, sendo esse um indício de que a maior parte do Ti pode estar presente na estrutura das nanoesferas, visto que as análises de FRX e EDS indicam uma eficiente incorporação do titânio nos materiais.

Ao se analisar a isoterma referente a amostra NS Si (Figura 2B), pode-se observar uma considerável adsorção a baixas pressões, indicando que o material possui alta área superficial específica. Apesar da presença de histerese e do considerável aumento na adsorção em pressão relativa acima de 0,2, a ausência de condensação capilar indica que o material não possui grande adsorção na faixa mesoporosa. A altas pressões nota-se um considerável aumento na adsorção, inclusive com a presença de uma pequena histerese, esse aumento indica uma adsorção entre as partículas do material (9).

Os materiais Si-Ti (Figura 2B) demonstraram uma boa adsorção a baixas pressões, e uma crescente na quantidade adsorvida, muito semelhante a amostra NS Si, apresentando diferenças significativas apenas na quantidade adsorvida a altas pressões, que pode ser explicada pela diferença no tamanho dessas partículas, como visto na

discussão das imagens de MEV. A grande diversidade no tamanho das partículas pode ter gerado espaços volumosos entre elas sendo detectadas dessa forma na faixa a altas pressões. As amostras do grupo Si-Ti demonstraram áreas específicas com valores de 445, 350 e 330 m^2/g , para as amostras Si-Ti (4%), Si-Ti (2%) e Si-Ti (1.5%), respectivamente (Tabela 1). Esses valores demonstram que mesmo com a possível inserção de titânio na rede das nanoesferas foi possível a obtenção de materiais com alta área específica. O aumento da S_{BET} se mostra diretamente proporcional ao aumento de Ti nas estruturas dos materiais do bloco Si-Ti, visto que as quantidades reais inseridas se mostraram bem próximas aos valores teóricos pretendidos (Tabela 1). Esse comportamento pode ser explicado pela diminuição do tamanho das partículas de forma que quanto maior é a diversidade no tamanho das esferas maior é a área específica do material.

Figura 3. Gráficos: A) DRX e B) Adsorção e Dessorção de N_2 das amostras NS Si, Si-Ti (1,5%), Si-Ti (2%) e Si-Ti (4%).



Conclusões

Tabela 1. Propriedades texturais e porcentagens teórica e real de titânio inserido nos materiais.

Amostras	S_{BET}^a (m^2/g)	V_T^b (cm^3/g)	% teórica de Ti	% real de Ti
NS Si	510	0,38	-	
Si-Ti (1,5%)	330	0,33	1,5	1,3
Si-Ti (2%)	350	0,37	2,0	1,8
Si-Ti (4%)	445	0,72	4,0	3,6

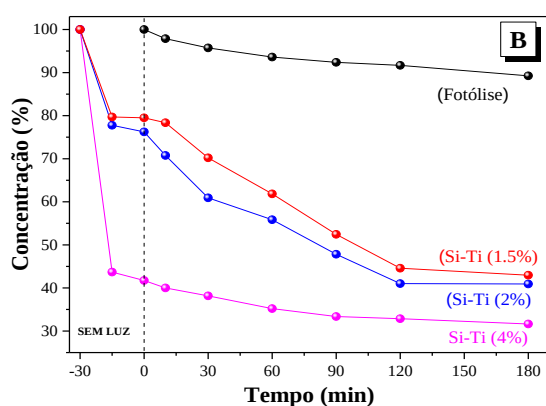
a= Área específica (determinada pelo cálculo BET)

b= Volume Total

Observando-se os resultados provenientes do teste de fotólise (Figura 4) constatou-se que ocorreu um pequeno decaimento na concentração da RhB, representando uma degradação de 10,55 %. Esse resultado demonstra que a solução de RhB não se degrada por completo nas condições experimentais utilizadas, sendo necessário a adição de um fotocatalisador.

A partir dos resultados apresentados nos testes com os fotocatalisadores de Si-Ti (Figura 4), observa-se que o catalisador que apresentou uma melhor eficiência foi o Si-Ti (4%), proporcionando uma fotodegradação de 69,6 % no período de 180 min. Destaca-se também a grande capacidade adsorptiva do material, haja vista o grande decaimento na concentração da solução de rodamin B nos 30 minutos iniciais sem a presença de luz. A grande eficiência demonstrada por esse fotocatalisador está associada sua alta área específica e grande capacidade de adsorção, tendo em vista que esse é um fator que facilita o processo de fotodegradação (11).

Figura 4. Testes preliminares de fotodegradação do corante rodamin B utilizando as nanopartículas esféricas com fotocatalisadores.



Nanopartículas de Si-Ti, com morfologia esférica e com diversificado tamanho, foram obtidas com êxito através de uma síntese rápida e de fácil execução. O aumento gradativo na quantidade de titânio utilizado nas sínteses influencia de forma direta o tamanho das nanopartículas. Os materiais apresentaram alta área específica e uma grande adsorção a altas pressões, indicando que a grande diversidade no tamanho das esferas resultou em um aumento significativo da S_{BET} e adsorção interparticular. As imagens de EDS demonstraram um ótimo espalhamento dos átomos de titânio na superfície das amostras, indicando que o Ti se encontra de fato na rede dos materiais. Os testes de fotodegradação apresentaram excelentes resultados, demonstrando reduções de até 70 % na concentração do corante Rodamina B no período de 180 minutos. As amostras apresentaram, além de atividade fotocatalítica, uma considerável capacidade adsorptiva, destacando-se dentre elas a amostra Si-Ti (4%).

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES pelo suporte financeiro, ao Laboratório de peneiras moleculares (Labpamol) da UFRN, ao Laboratório de catálise, ambiente e materiais (LACAM) e ao CSAMA da UERN e ao laboratório GERATEC da UESPI

Referências

1. A. A. AL-Gheethi, et al. *Chemosphere*, **2022**, 287, 132080.
2. L. M. Carvalho; et al. *Environmental Science and Pollution Research*. **2021**, 28, 7774–7785.
3. A. Ibhaddon, P. Fitzpatrick. *Catalysts*, **2013**, 3, 189–218.
4. Y. Qiao, et al. *Chemical Communications*. **2019**, 55, 4067–4070.
5. K. Wadekar, S. Aswale, V. R. Yatham. *Organic & Biomolecular Chemistry*, **2020**, 18, 983–987.
6. A. García, et al. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021, 9, 106443–106443.
7. L. Zhang, M. Jaroniec. *Chem Comm*, **2020**, 49, 6039–6055.
8. A. G. Machoke, et al. *Adv. Mater.* **2014**, 27, 1066–1070.
9. V. Smeets, E. M. Gaigneaux, D. P. Debecker. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2020**, 293, 109801.
10. R. K. Kankala, et al. *Adv. Mater.* **2020**, 32, 1907035.



11. A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates. *Chem. rev.* 1995, 95, 735-758.