

Estudo da atividade fotocatalítica de partículas de TiO_2 dopado com zinco e cobre na degradação de Azul Brilhante FCF

Study of the photocatalytic activity of TiO_2 particles doped with zinc and copper toward brilliant blue FCF dye degradation

RESUMO

Neste trabalho a atividade fotocatalítica de TiO_2 dopado com zinco e cobre foi avaliada através da degradação do corante azul brilhante FCF. As partículas de TiO_2 foram obtidas seguindo o método de Pechini, considerando a proporção em massa do etilenoglicol / ácido cítrico (4 / 6) e a proporção molar de ácido cítrico / Ti^{4+} (4 / 1). O processo de dopagem substituiu 10% dos átomos de Ti^{4+} por íons de Cu^{2+} ou Zn^{2+} . Os pós foram obtidos com calcinação das amostras em 400 e 600 °C durante 1 hora. Os resultados mostraram que a degradação seguiu uma cinética de primeira ordem para todas as amostras, e uma forte dependência tanto da temperatura do tratamento térmico quanto do processo de dopagem. O melhor resultado foi obtido para a amostra pura com calcinação a 400 °C, onde valor da constante cinética encontrada foi de 0,873 h^{-1} .

PALAVRAS-CHAVE: Fotocatálise. Dióxido de Titânio. Método de Pechini.

ABSTRACT

In this study the photocatalytic activity of TiO_2 particles doped with zinc and copper concerning the brilliant blue FCF dye degradation was carried out. TiO_2 particles was obtained following the Pechini methodology considering a mass ratio of ethylene glycol : citric acid (4:6) and a molar ratio of citric acid : Ti^{4+} (4:1). The doping process was carried out replacing 10% of the Ti^{4+} ions by Cu^{2+} or Zn^{2+} ions. The powder was obtained by means of a thermal annealing at distinct temperatures (400 and 600 °C) for 1 hour. The results showed that the dye degradation followed a first order kinetics for all samples studied herein as well a strong dependence on both annealing temperature and doped process. The best result was found to the pure TiO_2 sample annealed at 400 °C, where a value of 0.873 h^{-1} was calculated for the rate constant.

KEYWORDS: Photocatalysis. Titanium dioxide. Pechini method.

João Eduardo Levandoski
levandoski.eq@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil

Luís Fernando Quintino Pereira Marchesi
luisMarchesi@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autorial: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

Processos oxidativos avançados (POAs) baseiam-se na formação de radicais livres em solução. O radical hidroxila possui alto poder oxidante e reage de forma indiscriminada com vários tipos de compostos orgânicos de dois modos principais, por adição à ligação dupla ou pela retirada de hidrogênio. O resultado dessa reação é a formação de novos radicais orgânicos, que podem reagir com o oxigênio, resultando em uma série de reações que podem levar ao produto CO_2 e H_2O . (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014)

A fotocatalise heterogênea está dentro dos POAs, sendo que no início das pesquisas, o principal objetivo foi o de desenvolver um dispositivo fotovoltaico. Na fotocatalise heterogênea, algum tipo de semicondutor, como por exemplo o TiO_2 , é irradiado pela luz solar para promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, com isso, o elétron pode ser usado para a geração de uma corrente elétrica ou para a redução de oxigênio e o buraco para a oxidação de alguma espécie. Como já mencionado, entre os semicondutores utilizados na fotocatalise, o TiO_2 é um dos mais utilizado, isso devido à sua grande estabilidade química, durabilidade e não toxicidade. No entanto, o TiO_2 necessita de uma energia (bandgap) superior a 3,2 eV para a geração do par elétron/buraco, que é obtido em irradiações com comprimentos de ondas inferiores a 380 nm, ou seja, na faixa do ultravioleta, o que limita e muito a sua aplicabilidade (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014; RIBEIRO et al., 2013)

Considerando o problema exposto acima com relação à alta energia necessária para gerar o par elétron/buraco no TiO_2 , a dopagem vem sendo muito utilizada com a intenção de superar este problema. É um método que consiste na substituição de alguns átomos da rede cristalina do material em questão por outros com cargas e tamanhos diferentes, sendo assim, uma distorção na rede cristalina pode resultar na mudança de algumas propriedades do material, tais como, energia de rede, bandgap e tamanho de cristalito, o que pode ocasionar em um aumento na eficiência da absorção da luz bem como em um decréscimo no processo de recombinação do par elétron/buraco. (CHIANG; AMAL; TRAN, 2002; GIRALDI et al., 2016; MUNUSAMY; APARNA; PRASAD, 2013)

Considerando o exposto acima, este trabalho tem como principal objetivo a síntese de pós de TiO_2 dopados com zinco ou cobre para a aplicação na fotodegradação do corante azul brilhante FCF.

METODOLOGIA

As amostras de TiO_2 foram sintetizadas seguindo o método de Pechini. Para as amostras isentas de dopantes, o ácido cítrico (Synth) foi dissolvido em etilenoglicol (Nucler), na proporção 3/2 em massa, sob agitação na temperatura de 60° C. Após a dissolução total, isopropóxido de titânio (Alfa Aesar) foi lentamente adicionado à solução até a proporção final em mol de 4/1 (ácido cítrico/isopropóxido de titânio). Para as amostras dopadas com Zn^{2+} ou Cu^{2+} , 10% em mol dos átomos de Ti^{4+} foram substituídos pela adição de nitrato de zinco ou nitrato de cobre, respectivamente. (PECHINI, 1967)

Para obtenção dos pós, todas as amostras foram submetidas ao tratamento térmico conforme a Tabela 1. Foi utilizado uma velocidade de aquecimento de 5

$^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e, após o tempo de uma hora de calcinação, a amostra era resfriada até a temperatura ambiente naturalmente.

Tabela 1 - Temperatura de calcinação para obtenção dos pós de TiO_2

Código	Amostras	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Zn %	Cu %
JL001_4_1	Puro_400	400	0	0
JL001_6_1	Puro_600	600	0	0
JL004_4_1	Zinco_400	400	10	0
JL004_6_1	Zinco_600	600	10	0
JL005_4_1	Cobre_400	400	0	10
JL005_6_1	Cobre_600	600	0	10

Fonte: Autoria própria (2019)

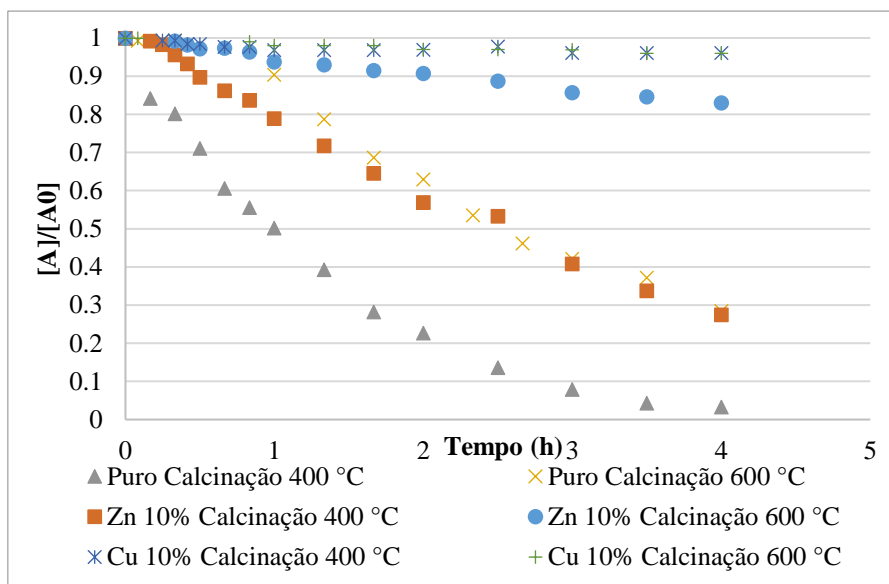
Para avaliar a atividade fotocatalítica das amostras, uma solução de azul brilhante FCF $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ foi preparada usando água destilada. A esta solução foi adicionada a amostra de TiO_2 na concentração de $1,50 \text{ g L}^{-1}$. A solução foi mantida na temperatura de 20°C através de um banho termostaticado e sob constante agitação. A fotocatalise foi realizada sob radiação UV através de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W posicionada a 20 cm do topo da solução. A fotocatalise foi acompanhada através de medidas de UV-Vis em um espectrofotômetro Femto-800 XI retirando-se alíquotas de tempos em tempos e medindo-se a absorção do corante azul brilhante no comprimento de onda $\lambda = 630 \text{ nm}$. Após a medida, a alíquota era devolvida na solução.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados da fotocatalise estão apresentados na Figura 1. Como pode ser observado, a melhor fotocatalise foi demonstrada pela amostra Puro_400. Provavelmente, em comparação com a amostra Puro_600, esta apresenta uma maior quantidade da fase anatase, que é a desejada para o processo da fotocatalise. Já as amostras dopadas com Zn e Cu mostraram uma fotocatalise pior, quando comparada a amostra pura, sendo que para as amostras dopadas com Cu, uma fotocatalise muito baixa foi observada durante o período de 4 horas estudado.

Para uma melhor interpretação dos dados apresentado na Figura 1, as curvas foram ajustadas seguindo-se o método da integração para uma cinética de fotocatalise de primeira e segunda ordem (dados não mostrados). Segundo as regressões lineares, pode-se inferir que a degradação do corante pela atividade fotocatalítica segue uma reação de primeira ordem, uma vez que o coeficiente do ajuste linear (R^2) teve valores maiores para o gráfico de primeira ordem do que de segunda ordem. Os valores das constantes cinéticas para todas as amostras estão apresentados na Tabela 2.

Figura 1 - Gráfico de acompanhamento da degradação do FCF



Fonte: Autoria própria (2019)

Tabela 2 - Constantes das reações

Amostra	k (h ⁻¹)
Puro_400	0,873
Puro_600	0,342
Zinco_400	0,320
Zinco_600	0,051
Cobre_400	0,002
Cobre_600	0,012

Fonte: Autoria própria (2019)

Uma parte de simulação ainda foi realizada com a intenção de calcular o tempo que cada amostra levaria para degradar 90 % da amostra de corante utilizada. Para isso, utilizou-se os valores das constantes cinéticas calculadas a partir dos resultados experimentais. Com isso, para avançar 90 % da reação, a melhor amostra (Puro_400) demoraria 2,64 horas, enquanto que o tempo para as piores amostras (Cobre_400 e Cobre_600) seria de, respectivamente, 230 e 177 horas.

Os resultados obtidos demonstraram que o processo de dopagem usado neste trabalho não melhorou o desempenho fotocatalítico das amostras de TiO₂. Uma possível explicação para isso talvez seja o alto percentual de dopagem usado, o que ocasionou um efeito de substituição e não de dopagem propriamente dito nas amostras. Como etapa futura, seria interessante estudar o efeito da dopagem com

Zn e Cu usando porcentagens próximas de 1 %. (MUNUSAMY; APARNA; PRASAD, 2013)

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi estudado o efeito da temperatura de calcinação e da dopagem de amostras de TiO₂ com Zn e Cu. Percebeu-se que amostras calcinadas a 400° C mostraram uma atividade fotocatalítica maior, o que é possivelmente explicado por uma maior quantidade da fase anatase. No entanto, o processo de dopagem neste estudo mostrou-se negativo, ou seja, todas as amostras com a presença de Zn e Cu mostraram um desempenho fotocatalítico pior do que a amostra pura de TiO₂. Isso pode ter ocorrido pelo alto percentual estudado de 10 %, onde de fato o efeito da dopagem não foi observado.

AGRADECIMENTOS

Os autores gentilmente agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), à Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA) e a Profa. Dra. Giane Gonçalves Lenzi.

REFERÊNCIAS

CHIANG, K.; AMAL, R.; TRAN, T. Photocatalytic degradation of cyanide using titanium dioxide modified with copper oxide. *Advances in Environmental Research*, [s. l.], v. 6, n. 4, p. 471–485, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(01\)00074-0](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(01)00074-0) > Acesso em: 19 ago. 2019.

FIGEZE, M.; SANTOS, E. P. Dos; SCHMACHTENBERG, N. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: FUNDAMENTOS E APLICAÇÃO AMBIENTAL. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, [s. l.], v. 18, n. 1, p. 79–91, 2014. Disponível em: <<http://cascavel.ufsm.br/revistas/ojs-2.2.2/index.php/reget/article/view/10662>> Acesso em: 02 nov. 2018.

GIRALDI, T. R. et al. Utilização de partículas de ZnO:Mn para a degradação do azul de metileno por processo de fotocatalise. *Cerâmica*, [s. l.], v. 62, n. 364, p. 345–350, 2016. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132016000400345&lng=pt&tlng=pt> Acesso em: 24 mai. 2019.

MUNUSAMY, S.; APARNA, R. sai laxmi; PRASAD, R. G. S. V. Photocatalytic effect of TiO₂ and the effect of dopants on degradation of brilliant green. *Sustainable Chemical Processes*, [s. l.], v. 1, n. 1, p. 4, 2013. Disponível em: <<https://sustainablechemicalprocesses.springeropen.com/articles/10.1186/2043-7129-1-4>> Acesso em: 15 abr. 2019.

PECHINI, M. P. US Patent 3.330.697 1967.

RIBEIRO, P. C. et al. Synthesis of TiO₂ by the pechini method and photocatalytic degradation of methyl red. *Materials Research*, [s. l.], v. 16, n. 2, p. 468–472, 2013. Disponível em:

<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392013000200023&lng=en&tlng=en> Acesso em: 03 mai. 2019.