

<https://eventos.utfpr.edu.br//sicite/sicite2019>

## Caracterização e estudo da atividade fotocatalítica de $Ce_xZn_{(1-x)}Fe_2O_4@TiO_2$ .

## Characterization and study of the photocatalytic activity of $Ce_xZn_{(1-x)}Fe_2O_4@TiO_2$ .

### RESUMO

Este trabalho teve como objetivo a síntese de ferritas de zinco (FZ) segundo o método dos precursores poliméricos, dopadas com 5 e 10 % molar de Ce (FZC5 e FZC10) e recobertas com  $TiO_2$  (FZT, FZC5T e FZC10T) na razão molar de 1:1 FZC: $TiO_2$  a fim de realizar o tratamento fotocatalítico do efluente água vermelha (AV). A caracterização das amostras por FTIR indicaram que o Zn e o Ce podem estar nas posições tetraédricas do espinélio e o Fe nas posições octaédricas. A realização de um teste de adsorção com a FZC5T mostrou que as amostras têm capacidade de adsorção e que o melhor desempenho de adsorção para o óxido com esta proporção de Ce foi no intervalo de tempo de 10 min. A avaliação fotocatalítica do óxido FZC5T foi realizada sob radiação UV e indicou que a amostra possui atividade fotocatalítica no comprimento de onda estudado.

**PALAVRAS-CHAVE:** Ferritas de Zn. Dopagem com Ce. Estruturas core-shell. Fotocatálise. Água vermelha. Nitroaromáticos.

### ABSTRACT

The objective of this work was the synthesis of zinc ferrite (FZ) according to the polymeric precursor method, doped with 5 and 10 % mol Ce (FZC5 and FZC10) and coated with  $TiO_2$  (FZT, FZC5T and FZC10T) at molar ratio FZC: $TiO_2$  of 1:1 in order to perform photocatalytic treatment of red water (AV) effluent. The characterization of the samples by FTIR indicated that Zn and Ce may be positioned in the tetrahedral positions of spinel and Fe in the octahedral positions. An adsorption test with the FZC5T sample showed that the samples have adsorption capacity and that the best adsorption performance for the oxide with this Ce ratio was within 10 min. The photocatalytic evaluation of FZC5T oxide was performed under UV radiation and indicated that the sample has photocatalytic activity at the studied wavelength.

**KEYWORDS:** Zn Ferrites. Ce Doping. Core-shell structures. Photocatalysis. Red water. Nitroaromatics.

**Recebido:** 19 ago. 2019.

**Aprovado:** 01 out. 2019.

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



## INTRODUÇÃO

O dinitrotolueno (DNT) é encontrado nos efluentes de um grande número de fábricas de manufatura e processamento, principalmente nas formas isoméricas: 2,4-DNT e 2,6-DNT. Comercialmente é utilizado na fabricação de corantes, de plastificante, na fabricação de munições e como precursor do diisocianato de tolueno, que é usado para fabricar espumas de poliuretano e é usado também como componente em propulsores de foguetes [1]. O DNT também é liberado no solo durante o treinamento militar como resíduo em cartuchos e em munições que têm detonação incompleta. Este contaminante, devido à sua natureza recalcitrante, representa sério desafio para o controle da poluição. Entre os nitrocompostos, o 2,4-DNT é o composto mais tóxico e a exposição crônica mesmo em baixas concentrações é conhecida por causar anemia, metemoglobinemia, cianose e danos hepáticos em humanos [2].

Encontram-se, na literatura [3], algumas maneiras já estudadas de diminuir o impacto do DNT no meio ambiente como as tecnologias de oxidação avançadas, degradação por transformação eletrolítica, biorremediação de explosivos e fitorremediação de explosivos. Neste contexto, inclui-se a importância de novos estudos de despoluição do ambiente por adsorção e degradação de DNT em efluentes industriais. Dois semicondutores destacam-se com qualidades fotocatalíticas conhecidas, que podem ser investigados na adsorção e fotodegradação de DNT que são a ferrita de zinco ( $ZnFe_2O_4$ ) e o dióxido de titânio ( $TiO_2$ ).

As propriedades específicas das ferritas com estrutura espinélio têm sido bastante investigadas atualmente. Na Medicina, são utilizadas na produção de biossensores e transportadores; em Eletrônica, são usados como indutores; na gestão de efluentes, são usados como materiais adsorventes ou fotocatalisadores para remoção e degradação de poluentes indesejados [4]. A  $ZnFe_2O_4$  com um valor de *band gap* de 1,9 eV é um adequado semicondutor, podendo ser aplicada em reações fotocatalíticas com radiação com comprimentos de onda inferiores a 700 nm [5]. A fim de se modificar a estrutura, a morfologia, as características magnéticas e as propriedades elétricas das ferritas, os cientistas manifestaram grande interesse em sintetizar vários tipos de ferritas, adicionando, em sua estrutura, íons metálicos de terras raras. A adição de  $Ce^{3+}$ , por exemplo, em óxidos de espinélio pode produzir materiais com propriedades elétricas ideais para diferentes tipos de aplicações [4].

Entre os semicondutores de *gap* com banda larga, o  $TiO_2$  tem sido amplamente estudado. Isso pode ser atribuído a vários atributos desejáveis do  $TiO_2$ , como estabilidade química, baixa toxicidade, facilidade de fabricação e abundância. No entanto, o  $TiO_2$  puro tem alguns inconvenientes: sua *band gap* larga (3,2 eV) permite sua aplicação majoritariamente na região do ultravioleta (UV), que é inferior a 5 % da radiação solar total na superfície da terra. Outros fatores que afetam o desempenho catalítico do  $TiO_2$  são: o tamanho das partículas; área de superfície; cristalinidade e sua fase cristalina [6]. Para explorar a energia solar de forma mais eficiente e mitigar alguns problemas do  $TiO_2$  puro, materiais semicondutores conhecidos são acoplados ao  $TiO_2$ . Essas combinações fornecem a possibilidade de agregar um semicondutor com *band gap* estreita, na faixa do visível, desenvolvendo fotocatalisadores de alta eficiência para atender os requisitos de aplicações práticas [7].

Fundamentado nos conhecimentos descrito pela literatura [4] [7], o presente trabalho tem como objetivo investigar a influência da substituição de  $Ce^{3+}$  na estrutura de  $ZnFe_2O_4$  recoberta com  $TiO_2$  (estruturas core shell ferritas@ $TiO_2$ ) na adsorção e fotodegradação do efluente AV com grande proporção de DNT.

## MATERIAL E MÉTODOS

Ferritas de zinco -  $ZnFe_2O_4$  (FZ), ferrita com 5% molar de cério (Ce) -  $Ce_{0,05}Zn_{0,95}Fe_2O_4$  (FZC5) e ferrita com 10% molar de cério (Ce) -  $Ce_{0,1}Zn_{0,9}Fe_2O_4$  (FZC10) foram sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos, empregando-se nitrato de zinco, nitrato de cério e nitrato de ferro como precursores metálicos. Soluções aquosas dos nitratos metálicos foram misturadas à temperatura ambiente nas quantidades adequadas para a obtenção da estequiometria desejada. Na sequência, foi adicionada, à mistura, ácido cítrico (AC) na proporção molar AC:metais de 3:1 e a temperatura foi elevada para 60 °C e mantida por 30 minutos para complexação dos metais na estrutura do AC. Por fim, foi adicionado etilenoglicol (EG) na proporção molar AC:EG de 3:2 e a temperatura foi elevada para 90 °C até a formação da resina polimérica, que foi então seca por 12 h a 110 °C e calcinada a 400 °C por 2,5 horas e a 700 °C por 5 horas. Para o recobrimento das ferritas com  $TiO_2$  foi também empregado o método dos precursores poliméricos, utilizando-se butóxido de titânio como precursor metálico. As partículas de ferritas foram suspensas em uma solução de citrato de titânio obtida pela mistura de AC e butóxido de titânio e, na sequência, adicionou-se o EG para promover a reação de poliesterificação na superfície das partículas, dando origem, assim, aos óxidos FZT, FZC5T e FZC10T, empregando-se os mesmos parâmetros de síntese das ferritas e razão molar  $TiO_2$ :ferritas de 1:1.

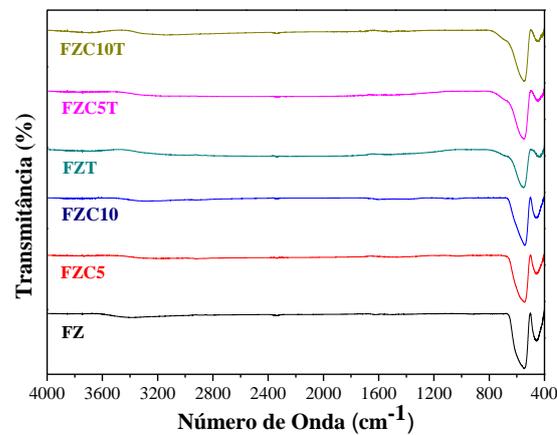
Para a caracterização dos catalisadores, empregou-se a técnica de espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), com o objetivo de se verificar os grupamentos superficiais das amostras. Os espectros de FTIR foram obtidos em equipamento Perkin Elmer Frontier na faixa de número de onda de 4000 a 400  $cm^{-1}$ , resolução de 1  $cm^{-1}$  e número de acumulações igual a 32. As análises foram conduzidas na Central de Análises da UTFPR-PB.

Para realizar o estudo de adsorção e a avaliação fotocatalítica, utilizou-se uma unidade reacional equipada com reator de vidro encamisado com capacidade para 300 mL, lâmpada de vapor de mercúrio de 220 V sem o bulbo original submersa e protegida por um tubo de quartzo, caixa protetora para impedir a passagem da radiação ao exterior, compressor de ar operando em fluxo de 4 L  $min^{-1}$  para homogeneização do meio reacional, 250 mL de efluente água vermelha 0,1 % m  $V^{-1}$  e refrigeração à água. A concentração de catalisador foi de 100 mg  $L^{-1}$ . O experimento iniciou com 30 minutos de adsorção e seguiu com mais 120 minutos de fotocatalise. Foram retirados com auxílio de um filtro (Milipore 0,45  $\mu m$ ) 2,5 mL de amostra nos tempos 0; 5; 10; 15; 20; 25 e 30 minutos durante a adsorção. Em seguida, ligou-se a lâmpada UV e retirou-se com auxílio de um filtro (Milipore 0,45  $\mu m$ ) alíquotas de 2,5 mL em 0; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 45; 60; 75; 90; 105 e 120 minutos.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros de infravermelho dos óxidos sintetizados são apresentados na Figura 1.

Figura 1 – Espectros de Infravermelho com transformada de Fourier dos óxidos sintetizados pelo método dos precursores poliméricos

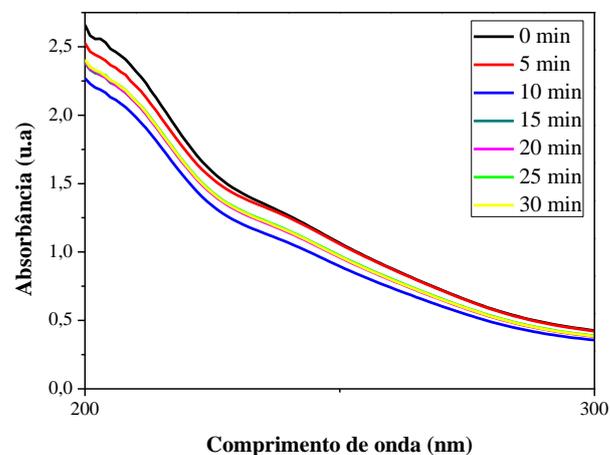


Fonte: Autoria própria

Os espectros de FT-IR (Figura 1) de todas as amostras exibiram uma banda entre 3200 e 3500  $\text{cm}^{-1}$ , que pode estar associado a uma vibração de alongamento de OH nas moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  fisicamente adsorvidas nas amostras. A banda entre 1600 e 1650  $\text{cm}^{-1}$  pode ter sido causada pela vibração de flexão de grupos OH de  $\text{H}_2\text{O}$  superficial [8]. Os espectros exibem ainda duas bandas intensas entre 400 e 800  $\text{cm}^{-1}$ . A banda que se localiza no intervalo entre 400 e 500  $\text{cm}^{-1}$  pode estar relacionada às vibrações de estiramento das ligações entre O-Zn ou O-Ce nas posições tetraédricas do espinélio e a banda no intervalo de 505 a 672  $\text{cm}^{-1}$  provavelmente está relacionada à vibração entre O-Fe nas posições octaédricas [9]. Um padrão semelhante foi notado em todos os espectros, indicando que, provavelmente, todas as amostras são compostas por ferritas de zinco.

A Figura 2 ilustra o perfil das curvas de absorvância da solução de AV durante a análise de adsorção com a amostra FZC5T.

Figura 2 – Estudo da capacidade de adsorção dos componentes do efluente AV sobre a amostra FZC5T

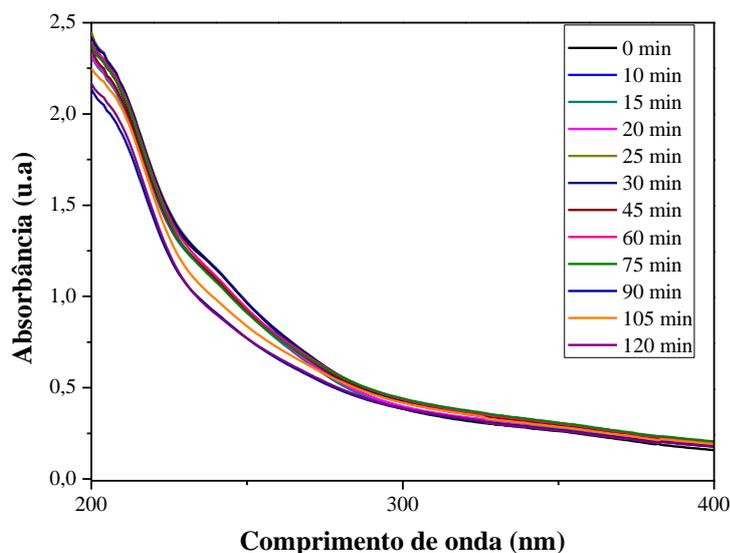


Fonte: Autoria própria

A partir da observação do perfil das curvas na Figura 3, nota-se que a amostra FZC5T apresentou capacidade de adsorver os componentes presentes na solução de AV. Observa-se que os melhores resultados foram entre 0 e 10 minutos, o que pode indicar que, a partir de 10 minutos, as partículas se agreguem diminuindo a área superficial total e, conseqüentemente, a capacidade de adsorver os componentes em sua superfície.

A Figura 4 ilustra o perfil das curvas de absorvância da solução de AV durante a reação fotocatalítica com a amostra FZC5T.

Figura 3 – Avaliação fotocatalítica da amostra FZC5T em efluente AV



Fonte: Autoria própria

Observando-se o perfil das curvas de absorvância (Figura 4), verifica-se que a amostra FZC5T apresentou atividade fotocatalítica sob radiação UV. A maior exposição de tempo da solução do efluente de AV com a presença do catalisador resultou em maior degradação das substâncias presentes. A construção de uma curva de calibração para o cálculo mais preciso da eficácia do catalisador, bem como a avaliação fotocatalítica das demais amostras serão realizadas a fim de se obter um estudo mais aprofundado sobre o efeito da presença de Ce e da cobertura de TiO<sub>2</sub> nas ferritas de zinco.

## CONCLUSÃO

O óxido Ce<sub>0,05</sub>Zn<sub>0,95</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> sintetizado neste trabalho pelo método de Pechini apresentou capacidade de adsorção dos componentes nitroaromáticos presentes no efluente da indústria bélica água vermelha, bem como atividade fotocatalítica sob radiação UV na degradação dos mesmos componentes.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CENTRAL DE ANÁLISES – UTFPR Campus Pato Branco pelas análises realizadas em seus laboratórios e à Fundação Araucária pelo incentivo financeiro.

### REFERÊNCIAS

- [1] PATAPAS, Joey; AL-ANSARI, Mohammad Mousa; TAYLOR, K. E.; et al. Removal of dinitrotoluenes from water via reduction with iron and peroxidase-catalyzed oxidative polymerization: A comparison between *Arthromyces ramosus* peroxidase and soybean peroxidase. **Chemosphere**, v. 67, n. 8, p. 1485–1491, 2007.
- [2] TAYLOR, Susan; WALSH, Marianne E.; BECHER, Julie B.; et al. Photo-degradation of 2,4-dinitroanisole (DNAN): An emerging munitions compound. **Chemosphere**, v. 167, p. 193–203, 2017.
- [3] CHATTERJEE, Soumya; DEB, Utsab; DATTA, Sibnarayan; et al. Common explosives (TNT, RDX, HMX) and their fate in the environment: Emphasizing bioremediation. **Chemosphere**, v. 184, p. 438–451, 2017.
- [4] ROMAN, Tiberiu; PUI, Aurel; LUKACS, Alexandru V.; et al. Structural changes of cerium doped copper ferrites during sintering process and magneto-electrical properties assessment. **Ceramics International**, n. May, 2019.
- [5] HOU, Guiqin; LI, Yunkai; AN, Weijia; et al. Fabrication and photocatalytic activity of magnetic core@shell ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> heterojunction. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 63, n. March, p. 261–268, 2017.
- [6] CHAUHAN, Aditya; THIRUMALAI, Sundararajan; KUMAR, Ramachandran Vasant. In-situ fabrication of TiO<sub>2</sub>-C core-shell particles for efficient solar photocatalysis. **Materials Today Communications**, v. 17, p. 371–379, 2018.
- [7] DU, Quanchao; MA, Jianqi; SHAO, Xianzhao; et al. Core-shell structured TiO<sub>2</sub>@In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for highly active visible-light photocatalysis. **Chemical Physics Letters**, p. 208–212, 2019.
- [8] GU, Wei; XIE, Qiang; XING, Mingchao; et al. Enhanced adsorption of phosphate onto zinc ferrite by incorporating cerium. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 117, p. 706–714, 2017.
- [9] VENKAT SAVUNTHARI, Kirankumar; SHANMUGAM, Sumathi. Effect of co-doping of bismuth, copper and cerium in zinc ferrite on the photocatalytic degradation of bisphenol A. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 101, p. 105–118, 2019.