



# Óxidos $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4/TiO_2$ para degradação fotocatalítica de propranolol

## *$Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4/TiO_2$ oxides for photocatalytic degradation of propranolol*

Alberto José Maroli Neto\*, Rodrigo Brackmann†

### RESUMO

Heterojunções  $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4/TiO_2$  ( $x=0; 0,25$  e  $0,50$ ) foram sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos com o objetivo de se avaliar a influência da incorporação de níquel sobre as propriedades estruturais do material formado e sobre a sua atividade na degradação fotocatalítica do fármaco cloridrato de propranolol. Os óxidos foram caracterizados por difratometria de raios X, análise termogravimétrica e colorimétrica. A incorporação de níquel modificou de forma expressiva a cristalografia dos materiais. Amostras sem níquel apresentaram as fases rutilo, pseudobruquita, hematita e ferrita de zinco, ao passo que, para as amostras com níquel, foram identificadas as fases ferrita de zinco, anatase e rutilo. Adicionalmente a introdução de níquel estabilizou a fase anatase, dificultando a transição de anatase para rutilo. A degradação do propranolol pela radiação (fotólise) foi mais efetiva do que a sua remoção por adsorção. A mudança estrutural verificada com a adição de níquel não se refletiu na atividade fotocatalítica visto que todas as amostras removeram em torno de 25% do fármaco após 90 min de tratamento fotocatalítico.

**Palavras-chave:**  $TiO_2$ ,  $ZnFe_2O_4$ , níquel, fotocatalise, propranolol

### ABSTRACT

$Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4/TiO_2$  heterojunctions ( $x=0, 0.25$  and  $0.50$ ) were synthesized by the polymeric precursor method in order to evaluate the influence of nickel incorporation on the structural properties of the formed material and on its activity in the photocatalytic degradation of the drug propranolol hydrochloride. The oxides were characterized by X-ray diffraction, thermogravimetric and colorimetric analysis. The incorporation of nickel changed significantly the crystallography of the materials. Samples without nickel showed rutile, pseudobrookite, hematite and zinc ferrite phases, while for samples with nickel, zinc ferrite, anatase and rutile phases were identified. Additionally, the introduction of nickel stabilized the anatase phase, making the transition from anatase to rutile more difficult. Propranolol degradation by radiation (photolysis) was more effective than its removal by adsorption. The structural change verified with the addition of nickel was not reflected in the photocatalytic activity since all samples removed around 25% of the drug after 90 min of photocatalytic treatment.

**Keywords:**  $TiO_2$ ,  $ZnFe_2O_4$ , nickel, photocatalysis, propranolol

## 1 INTRODUÇÃO

A poluição hídrica é uma problemática que vem se intensificando nas últimas décadas. O descarte de efluentes de maneira incorreta ou sem um tratamento adequado é um dos principais fatores que tem contribuído para o agravamento desta situação. Os fármacos estão atualmente entre os principais grupos de contaminantes presentes na rede hídrica. Dentre os fármacos encontrados em efluentes e em mananciais, destaca-se o cloridrato de propranolol, um composto pertencente à família dos  $\beta$ -bloqueadores, com estrutura molecular



complexa, baixa biodegradabilidade e de difícil degradação, comumente encontrado em águas superficiais. Trata-se de um fármaco utilizado mundialmente para o tratamento de hipertensão, enfarte de miocárdio e arritmia cardíaca. Para moléculas de difícil de degradação, como o propranolol, os POA's (Processos Oxidativos Avançados) têm se tornado uma ótima alternativa para a descontaminação desses compostos de águas. Dentre os POA's, a fotocatalise heterogênea é um processo promissor que está sendo explorado para descontaminação de águas, fazendo uso de um semicondutor, que é ativado por meio de radiação. Os semicondutores se caracterizam por possuir uma banda de valência (BV) e uma banda de condução (BC), que são separadas por uma quantidade de energia denominada energia de *band gap*. Quando o semicondutor é irradiado com energia igual ou superior à sua energia de *band gap*, ocorre a promoção de elétrons da BV para a BC, gerando um excesso de elétrons ( $e^-$ ) na BC, capazes de promover reações de redução, como a transformação de  $O_2$  em radicais superóxido. Na BV, por outro lado, são geradas vacâncias ( $h^+$ ), capazes de realocar elétrons de outros compostos, ou seja, as vacâncias da BV são responsáveis por reações de oxidação. Dessa forma, poluentes podem ser adsorvidos na superfície do semicondutor e então oxidados, podendo levar à formação de espécies transitórias oxidantes, como os radicais hidroxila, que possuem elevada capacidade de oxidação, podendo degradar uma série de compostos de forma não seletiva (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

O fotocatalisador mais investigado é o  $TiO_2$  em decorrência de suas propriedades como energia de *band gap* na região do ultravioleta (3,2 eV), atoxicidade, estabilidade térmica e química e insolubilidade em água. No entanto, trata-se de um fotocatalisador de difícil remoção do meio reacional após os testes fotocatalíticos e também não é fotoativado de maneira efetiva por radiação visível. Visando contornar essas dificuldades, esse óxido vem sendo associado com nanopartículas magnéticas, como é o caso das ferritas, de fórmula geral  $MFe_2O_4$  (M=metal). A utilização de partículas nanométricas de  $ZnFe_2O_4$ /grafeno para degradação de compostos orgânicos sob irradiação de luz visível é um exemplo de aplicação de nanopartículas magnéticas de  $ZnFe_2O_4$  em fotocatalise heterogênea. Em relação ao  $ZnFe_2O_4$  puro, uma melhoria nas propriedades catalíticas foi observada, elevando assim o potencial de degradação do  $ZnFe_2O_4$  quando se forma um composto misto com o grafeno (ISRAR e colab., 2020). Diante de tais informações, este trabalho teve por finalidade sintetizar e caracterizar estruturas heterojunções  $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4/TiO_2$  ( $x = 0; 0,25$  e  $0,5$ ) para avaliar a influência da incorporação de níquel sobre as propriedades estruturais da ferrita de zinco e sobre a degradação fotocatalítica de cloridrato de propranolol em meio aquoso.

## 2 MÉTODO

O método utilizado para sintetizar as heterojunções  $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4/TiO_2$  foi o dos precursores poliméricos. Três teores de níquel foram incorporados ao Zn ( $x=0; 0,25$  e  $0,50$ ), dando origem aos óxidos denominados ZN0, ZN25 e ZN50, respectivamente. Primeiramente foram sintetizadas as ferritas. Para tanto, prepararam-se soluções aquosas individuais dos nitratos metálicos e de ácido cítrico (AC). Em seguida, as soluções foram transferidas para um único béquer em proporção molar de 3:1 de AC:metais e proporção 1:2 de (Zn+Ni):Fe e adicionou-se hidróxido de amônio até a solução atingir valor de pH igual a 4. A mistura foi então aquecida a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  sob agitação magnética para complexação dos metais na estrutura do AC. Após 30 min de complexação, a temperatura foi elevada para  $90\text{ }^\circ\text{C}$  e então adicionou-se monoetilenoglicol PA (EG) à solução em uma proporção mássica de 3:2 de AC:EG para originar o polímero. O polímero formado foi seco em estufa a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  *overnight*. Os polímeros secos foram pré calcinados a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , à taxa de  $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  por 150 min e finalmente calcinados a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , com rampa de aquecimento de  $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  e permanência de 180 min, dando origem, dessa forma, aos óxidos  $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ .



A incorporação do  $\text{TiO}_2$  também foi realizada pelo método dos precursores poliméricos. Primeiramente foi preparada uma solução de citrato de titânio a partir da dissolução de isopropóxido de titânio IV e AC em água, empregando-se proporção molar AC:Ti de 3:1, seguido da correção do pH da solução para 4 com a adição de hidróxido de amônio e aquecimento da solução a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  sob agitação magnética por 2 h para complexação do Ti pelo AC. Para formação das heterojunções, uma determinada massa de ferrita foi dispersa no citrato de titânio, submetida a tratamento ultrassônico por 30 min para desaglomeração das partículas e então EG foi adicionado em proporção mássica AC:EG de 3:2 e a temperatura elevada para  $90\text{ }^\circ\text{C}$  para que houvesse a polimerização na superfície das partículas de ferrita. Na sequência, os materiais foram secos em estufa por 12 h a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  e calcinados a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , taxa de aquecimento de  $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  e permanência de 150 min, dando origem aos óxidos ZN0, ZN25 e ZN50. As proporções mássicas nominais  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$  foram de 1:1.

A decomposição oxidativa das resinas poliméricas foi avaliada por análise termogravimétrica. Utilizou-se um analisador termogravimétrico (TGA-DTA-DSC), modelo SDT Q600, TA Instruments. O modelo SDT Q600 possibilita a verificação, de maneira simultânea, da termogravimetria (TG), temogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA). Os óxidos obtidos após as calcinações foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), em que se utilizou um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex600 (40 kV e 15 mA), com radiação de cobre ( $\text{CuK}\alpha\ \lambda = 1,5418\text{ \AA}$ ). Os difratogramas foram registrados em intervalo de ângulo de Bragg de  $3^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ , com passo de  $0,02^\circ$  e tempo de contagem fixo de 1 s por passo em modo semicontínuo (*step scan*). Os difratogramas foram refinados pelo método de Rietveld em *software* GSAS com interface gráfica EXPGUI. Análises colorimétricas dos óxidos foram conduzidas em colorímetro Konica Minolta, modelo CR-400.

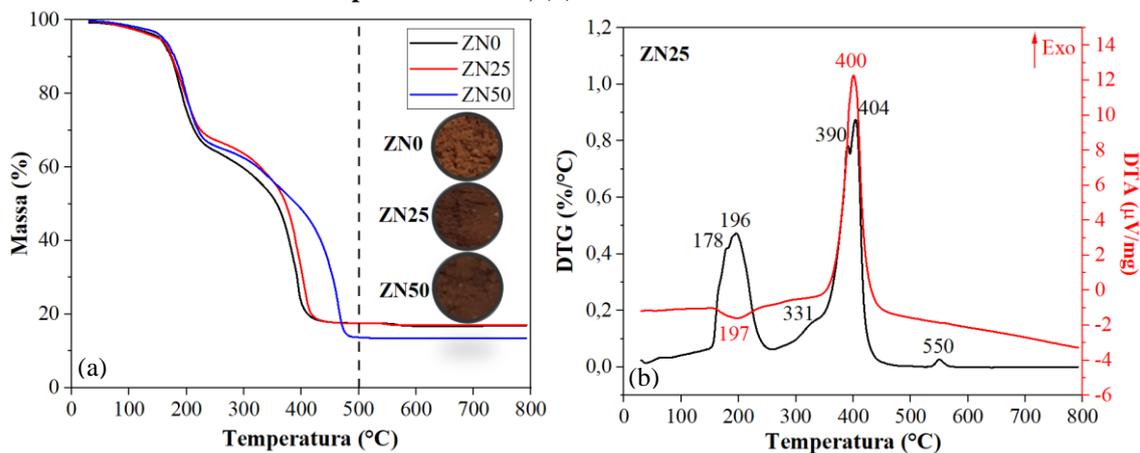
O processo de degradação fotocatalítica do propranolol foi realizado em reator constituído por dois tubos concêntricos, sendo um tubo externo em PVC (policloreto de vinila) e um tubo interno de borossilicato revestido com alumínio para refletir a radiação incidida no sistema. No seu interior, foi fixada uma lâmpada de vapor de mercúrio de 80 W (Osram) com bulbo de quartzo. Empregou-se uma solução aquosa contendo  $25\text{ mg L}^{-1}$  de propranolol, com uma vazão de ar atmosférico de  $3,0\text{ L min}^{-1}$  e um sistema de circulação de água ininterrupta para resfriamento do reator. A concentração empregada de nanopartículas foi igual a  $1\text{ g L}^{-1}$ . A reação ocorreu com sistema de agitação mecânica para garantir a homogeneidade do sistema reacional. Os testes tiveram início com a fonte de radiação UV desligada, permanecendo nessa situação por 1 h para a avaliação da adsorção do fármaco pelas nanopartículas. Em seguida, o sistema de radiação foi acionado e mantido por 90 min. Alíquotas do meio reacional foram coletadas em intervalos de tempo pré-determinados, filtradas em membrana de  $0,22\text{ }\mu\text{m}$  e analisadas por espectrofotometria UV-Vis em equipamento Shimadzu UV-1800, registrando-se o valor de absorbância em 290 nm.

### 3 RESULTADOS

A Figura 1(a) apresenta os perfis de perda de massa dos polímeros precursores dos óxidos  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ . Destaca-se que a ferrita já estava formada, portanto a perda de massa é atribuída à decomposição do polímero para formação do  $\text{TiO}_2$ . Verifica-se que os perfis TG das três amostras são muito similares em temperaturas inferiores a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Acima dessa temperatura, é que os perfis destoam entre si. As perdas de massa das amostras ZN0 e ZN25 findam em  $450\text{ }^\circ\text{C}$  ao passo que perda de massa continua sendo registrada até a temperatura de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  para a amostra ZN50, portanto essa foi a temperatura adotada para a calcinação dos materiais, a mínima temperatura capaz de decompor completamente o polímero e gerar, dessa forma, os óxidos. O aspecto visual das heterojunções  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  formadas também é apresentado na

Figura 1(a). Pode-se observar que a amostra ZN0 se apresenta mais clara do que as demais, o que foi confirmado pela análise colorimétrica (Tabela 1), em que se verifica uma diminuição da luminosidade da amostra, o que se reflete em uma diminuição do parâmetro  $L^*$ , com o aumento do teor de níquel. Os perfis DTG e DTA dos polímeros também são semelhantes, no entanto os eventos são registrados em temperaturas diferentes. A Figura 1(b) mostra essas curvas para a amostra ZN25. Um pico em 196 °C com um ombro em 178 °C pode ser observado no perfil DTG associado com um evento endotérmico no perfil DTA em 197 °C, que possivelmente está relacionado à eliminação de água da estrutura. Por outro lado, eventos exotérmicos com expressiva perda de massa são registrados na faixa de 390-410 °C e que provavelmente se devem à combustão da matéria orgânica formadora dos polímeros. Um evento de perda de massa ainda pode ser observado em torno de 550 °C sem correspondente no perfil DTA, que pode ser devido à decomposição de matéria orgânica residual.

**Figura 1 – Comportamento termogravimétrico das resinas precursoras dos óxidos  $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4/TiO_2$ : (a) Perfis de perda de massa, (b) Perfis de DTG e DTA.**

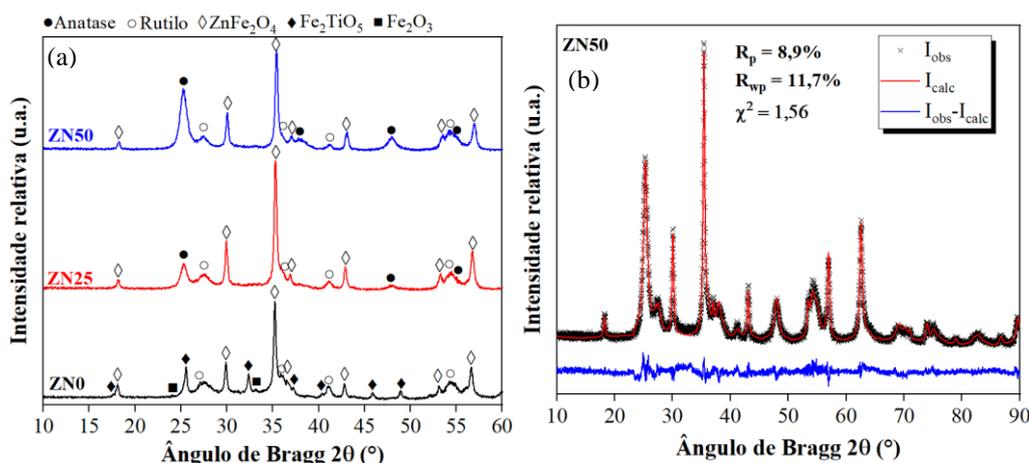


Fonte: Autoria própria (2021).

Na Figura 2(a), são apresentados os difratogramas das heterojunções  $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4/TiO_2$ . As amostras ZN25 e ZN50 apresentaram três fases cristalinas, indexadas como ferrita de zinco,  $ZnFe_2O_4$  (JCPDS82-1049), anatase,  $TiO_2$  (JCPDS75-1537) e rutilo,  $TiO_2$  (JCPDS76-0321). É possível observar que o aumento do teor de níquel aumentou a intensidade relativa dos picos de anatase em relação aos de rutilo, o que permite afirmar que a introdução de níquel à estrutura do  $ZnFe_2O_4$  dificultou a transição da fase anatase para rutilo. A técnica do refinamento de Rietveld foi empregada para quantificar as fases identificadas para as amostras ZN25 e ZN50, sendo os resultados encontrados apresentados na Tabela 1. A Figura 2(b) mostra o refinamento de Rietveld aplicado ao difratograma da amostra ZN50. Pode-se verificar que o modelo matemático empregado se ajustou adequadamente aos difratogramas, o que pode ser comprovado pelos baixos valores dos parâmetros de qualidade ( $R_p$  e  $R_{wp}$ ) próximos a 10% e do  $\chi^2$  próximo a 1. A amostra ZN25 apresentou 45,2% de óxido  $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$  e 54,8% de fase  $TiO_2$ , valores próximos aos nominais de 50% para cada um dos óxidos. Para a amostra ZN50, no entanto, foi verificada uma quantidade de 70,4% de  $TiO_2$  para apenas 29,6% de óxido  $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ . Comprova-se que a proporção entre as fases anatase e rutilo também teve um aumento significativo com o aumento do teor de níquel inserido na fase  $ZnFe_2O_4$ ; a fração de anatase presente nas amostras ZN25 e ZN50 foi de 42,3% e 74,7%, respectivamente. A amostra ZN0 apresentou quatro fases cristalinas: rutilo, ferrita de zinco, pseudobruquita,  $Fe_2TiO_5$  (JCPDS41-1432) e hematita,  $\alpha-Fe_2O_3$  (JCPDS33-0664). Não foi verificada a presença da fase anatase, mesmo calcinando-se os polímeros em temperatura relativamente baixa, o que

comprova que a adição de níquel no  $ZnFe_2O_4$  altera completamente a cristalografia do material. No que tange aos parâmetros colorimétricos, verifica-se uma diminuição tanto do valor de  $a^*$  (deslocamento do vermelho no sentido do verde) quanto de  $b^*$  (deslocamento do amarelo no sentido do azul) com a introdução de níquel às amostras.

**Figura 2 – (a) Difratogramas de raios X dos óxidos  $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4/TiO_2$ , (b) Refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld.**



Fonte: Autoria própria (2021).

**Tabela 1 – Fases cristalinas e parâmetros colorimétricos dos óxidos  $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4/TiO_2$ .**

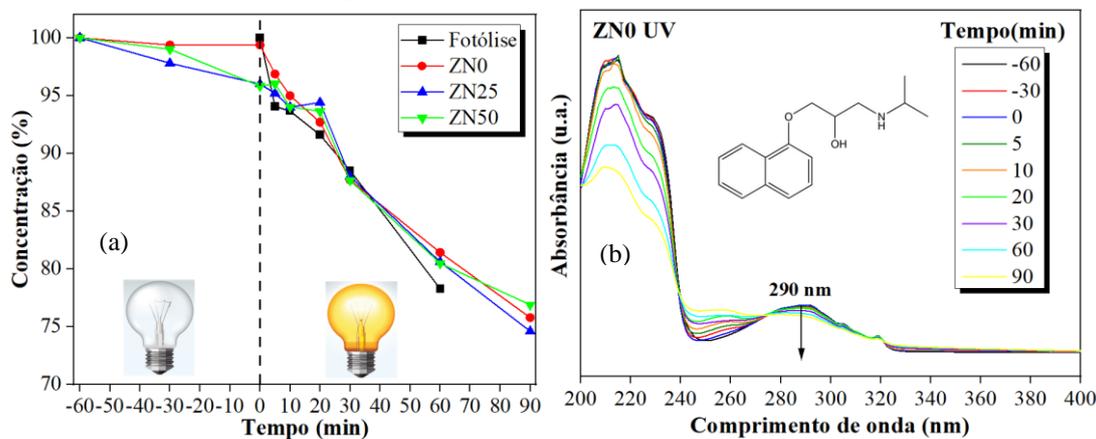
Amostra	Anatase (%)	Rútilo (%)	$ZnFe_2O_4$ (%)	$L^*$	$a^*$	$b^*$
ZN0	*	*	*	51,39	15,06	27,26
ZN25	23,2	31,6	45,2	42,06	8,37	13,28
ZN50	52,6	17,8	29,6	38,42	5,62	9,71

\* Não determinado

Fonte: Autoria própria (2021).

O desempenho fotocatalítico das heterojunções  $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4/TiO_2$  é apresentado na Figura 3(a). Verifica-se que a introdução de níquel melhorou a capacidade adsortiva dos óxidos visto que a amostra ZN0 não removeu o fármaco após 60 min de adsorção ao passo que as amostras ZN25 e ZN50 removeram em torno de 4,2% do composto. A irradiação, por sua vez, foi eficiente para a degradação do propranolol, registrando-se uma degradação de 21,7% após 60 min de fotólise. A fotocatalise foi responsável pela degradação de aproximadamente 25% após 90 min de processo e não se verificou variação significativa entre as atividades fotocatalíticas das três amostras. Novos testes serão realizados em outras condições reacionais com o objetivo de se aumentar a degradação do propranolol. Na Figura 3(b), é possível observar que as bandas observadas em 210, 215, 228, 290 (utilizado nesse trabalho para quantificação), 305 e 319 nm têm sua intensidade diminuída com o decorrer do processo de tratamento. Por outro lado, uma banda em 258 nm se forma nos tempos mais longos do processo, o que indica a formação de compostos intermediários. Dessa forma, a continuação desse estudo se faz necessária para se aumentar a degradação do propranolol em meio aquoso, bem como de seus intermediários para convertê-los a  $CO_2$ ,  $H_2O$  e minerais.

**Figura 3 – (a) Variação dos espectros de absorção do cloridrato de propranolol ao longo do processo de tratamento, (b) Remoção do fármaco por meio dos processos fotolíticos e adsorptivos-fotocatalíticos empregando os óxidos  $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4/TiO_2$ .**



Fonte: Autoria própria (2021).

## 4 CONCLUSÃO

A incorporação de níquel à ferrita de zinco modificou completamente a estrutura do material final. Quando a introdução não foi realizada, o material apresentou as fases rutilo, ferrita de zinco, pseudobruquita e hematita, não sendo observada a fase anatase. Já as amostras que tiveram adição de níquel apresentaram as fases anatase, rutilo e ferrita de zinco. O aumento do teor de níquel dificultou a transição da fase anatase para rutilo e modificou a coloração da amostra de um marrom claro para um marrom escuro. A incorporação de níquel às amostras aumentou a sua capacidade adsorptiva, no entanto, a atividade fotocatalítica não foi significativamente alterada, registrando-se valores de degradação do fármaco cloridrato de propranolol de aproximadamente 25% após 90 min de processo fotocatalítico. O processo de remoção do fármaco por radiação (fotólise) foi mais expressivo do que o processo adsorptivo sobre os óxidos  $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4/TiO_2$ .

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação Araucária pelo apoio financeiro por meio da bolsa PIBIC-AF; ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro por meio da Chamada MCTIC/CNPq nº28/2018-Universal Faixa A (Processo 436313/2018-9) e à Central de Análises-UTFPR campus Pato Branco pelas análises de caracterização dos materiais.

## REFERÊNCIAS

- ISRAR, M. e colab. **A unique  $ZnFe_2O_4$ /graphene nanoplatelets nanocomposite for electrochemical energy storage and efficient visible light driven catalysis for the degradation of organic noxious in wastewater.** Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 140, n. December 2019, 2020.
- NOGUEIRA, Raquel F.P. e JARDIM, Wilson F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental.** Quimica Nova, v. 21, n. 1, p. 69–72, 1998.