



Fotocatalisadores Ni-TiO₂ para degradação do corante amarelo reativo BF-4G

Ni-TiO₂ photocatalysts for degradation of the BF-4G reactive yellow dye

Vitória Beatriz da Cruz Oliveira*, Rodrigo Brackmann[†]

RESUMO

TiO₂ foi sintetizado na forma pura e dopado com teores molares de níquel de 0,1; 1; 5 e 10% com o objetivo de se avaliar o efeito do teor de dopante sobre as propriedades estruturais e sobre a atividade do material na degradação fotocatalítica do corante têxtil amarelo reativo BF-4G. Os óxidos foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos e caracterizados por difratometria de raios X, análise termogravimétrica e colorimétrica. Teores de Ni de 0,1 e 1% retardaram a transição de anatase para rutilo e resultaram em materiais mais ativos nos 30 min iniciais do processo fotocatalítico. O aumento do teor de Ni para 5 e 10% resultou na formação, além dos polimorfos anatase e rutilo verificados para todas as amostras, da fase NiTiO₃, responsável por conferir uma coloração amarelada às amostras. A amostra TN10 se destacou na adsorção do corante possivelmente devido à maior área superficial, porém diminuiu a atividade fotocatalítica, provavelmente devido à geração de centros de recombinação elétron/lacuna.

Palavras-chave: TiO₂, dopagem, níquel, fotocatalise, corante

ABSTRACT

TiO₂ was synthesized in pure form and doped with nickel molar contents of 0.1; 1; 5 and 10% with the objective of evaluating the effect of the dopant content on the structural properties and on the activity of the material in the photocatalytic degradation of the reactive yellow textile dye BF-4G. The oxides were synthesized by the polymeric precursor method and characterized by X-ray diffraction, thermogravimetric and colorimetric analysis. Ni contents of 0.1 and 1% difficulted the transition from anatase to rutile and resulted in more active materials in the initial 30 min of the photocatalytic process. The increase in Ni content to 5 and 10% resulted in the formation, in addition to the polymorphs anatase and rutile verified for all samples, of the NiTiO₃ phase, responsible for giving a yellowish color to the samples. The TN10 sample stood out in dye adsorption possibly due to its greater surface area, but its photocatalytic activity decreased, probably due to the generation of electron/hole recombination centers.

Keywords: TiO₂, doping, nickel, photocatalysis, dye

1 INTRODUÇÃO

Os recursos hídricos vêm sendo constantemente contaminados por diversos compostos químicos, destacando-se os corantes, oriundos principalmente de processos da indústria têxtil. Os corantes têxteis, em geral, apresentam estruturas moleculares complexas com a presença de anéis aromáticos, como é o caso da molécula do corante têxtil amarelo reativo BF-4G, que é a molécula de interesse nesse estudo. Devido à complexidade das moléculas dos corantes têxteis, os processos convencionais de tratamento de efluentes não são eficientes para remoção desses contaminantes. Nesse sentido, os chamados Processos Oxidativos Avançados (POA's) vêm se tornando uma alternativa para aumentar a eficácia de degradação de diversos



contaminantes de difícil remoção do meio líquido, sendo, pois, intensivamente investigados no tratamento avançados de efluentes. Os POA's são caracterizados pela formação de espécies transitórias oxidantes, com destaque para os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), com elevado poder de oxidação capazes de atuar sobre substratos orgânicos e inorgânicos. De forma ideal, contaminantes orgânicos seriam mineralizados a CO_2 , H_2O e minerais. Em um contexto real, é esperado que, ao menos, moléculas tenham sua complexidade diminuída de forma a aumentar a sua biodegradabilidade, o que poderia culminar em uma associação entre POA's e tratamentos biológicos como uma opção para o tratamento de efluentes. Dentre os POA's, a fotocatalise heterogênea merece destaque. Trata-se de um processo que faz uso de um semicondutor sólido e radiação que seja capaz de promover elétrons da banda de valência (BV) do semicondutor para a banda de condução (BC). Dessa forma, elétrons se acumulam na BC e lacunas positivamente carregadas, na BV, configurando os chamados pares elétron/lacuna (e^-/h^+). Os e^- na BC que atingem a superfície do material são capazes de reduzir espécies aceptoras de elétrons, como o O_2 , gerando radicais superóxido, por exemplo. De forma contrária, as lacunas que chegam à superfície na BV, podem oxidar espécies doadoras de elétrons, como a água e íons hidroxila, levando à formação de radicais hidroxila. Os radicais dessa maneira produzidos podem degradar as moléculas do contaminante *in situ* (NOGUEIRA e JARDIM, 1997).

O TiO_2 configura como o fotocatalisador mais investigado em função de razões técnicas, como a energia necessária para promover elétrons de sua BV para a BC (chamada de energia de *band gap*), em torno de 3,2 eV, facilmente atingível com uma fonte de radiação ultravioleta (UV) e razões práticas como atoxicidade, estabilidade química, térmica e fotoquímica e insolubilidade em água (FIOREZE, SANTOS e SCHMACHTENBERG, 2014). Por outro lado, o TiO_2 apresenta algumas limitações como a relativa alta energia de *band gap*, o que inviabiliza a sua fotoativação com radiação visível, bem menos tóxica e cara em relação à radiação UV. Dessa forma, diversas estratégias vêm sendo investigadas para contornar essas dificuldades, com destaque para a dopagem com metais de transição (ABREU, 2008). Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho é avaliar a influência da incorporação de níquel ao TiO_2 no que tange às suas propriedades estruturais e consequentemente sobre o seu desempenho na degradação fotocatalítica do corante têxtil amarelo reativo BF-4G.

2 MÉTODO

Os fotocatalisadores foram sintetizados por uma técnica adaptada do método de Pechini, conhecida como método dos precursores poliméricos, que se baseia na complexação de cátions metálicos na matriz de um agente complexante e posterior formação de um polímero no qual esses cátions são homoganeamente dispersos. Geralmente, os agentes complexantes e polimerizantes são ácidos α -hidroxicarboxílicos e polihidroxiálcoois, respectivamente. Neste trabalho, cinco materiais foram preparados: TiO_2 puro (TN0) e TiO_2 dopado com diferentes teores molares de níquel: 0,1%, 1%, 5% e 10% nomeados, respectivamente, como TN0,1; TN1; TN5 e TN10. Inicialmente foram preparadas soluções aquosas de citrato de titânio e de citrato de níquel. Para a síntese do citrato de titânio, foram misturadas, à temperatura ambiente, isopropóxido de titânio e ácido cítrico (AC) de forma que a proporção molar AC:Ti fosse de 3:1. A mistura foi aquecida a 80 °C até completa dissolução e homogeneização da solução. Na sequência, o pH foi corrigido para 4,0 com a adição de hidróxido de amônio, e a solução permaneceu sob agitação magnética a 80 °C por 2 h. Para a síntese do citrato de níquel, à temperatura ambiente, uma solução aquosa de nitrato de níquel e de AC foi preparada de maneira que a proporção AC:Ni também fosse de 3:1. O pH da solução foi ajustado a 4,0 por meio da adição de hidróxido de amônio e então a solução foi submetida a aquecimento sob agitação magnética por 30 min a 60 °C. As quantidades adequadas de citrato de titânio e de níquel para a obtenção da relação estequiométrica



Ti/Ni desejada foram então misturadas à temperatura ambiente e, sob agitação magnética, foram aquecidas a 93 °C; atingida essa temperatura, adicionou-se etilenoglicol (EG) de modo que a proporção mássica AC:EG fosse igual a 3:2. A solução foi mantida sob aquecimento e agitação magnética até a formação de uma resina polimérica. As resinas foram secas a 110 °C em estufa *overnight* e então calcinadas a 550 °C por 3 h à taxa de aquecimento de 1 °C min⁻¹, obtendo-se, dessa forma, os materiais desejados.

A degradação oxidativa das resinas poliméricas secas foi investigada por análise termogravimétrica em equipamento TA Instruments SDT Q600 por meio de aquecimento de aproximadamente 10 mg dos polímeros da temperatura ambiente a 1000 °C à taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ sob atmosfera de 100 mL min⁻¹ de ar sintético. A determinação dos parâmetros colorimétricos dos óxidos sintetizados foi realizada com a utilização de equipamento colorímetro Konica Minolta, modelo CR-400. Difratoformas de raios X dos óxidos foram registrados em equipamento Rigaku Miniflex 600 (40 kV e 15 mA) com radiação de cobre Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) em intervalo de 2θ de 3 a 90° em modo *step scan* com passo de 0,02° e tempo de 1 s por passo. Os difratogramas foram refinados pelo método de Rietvel em *software* GSAS com interface gráfica EXPGUI.

Os óxidos sintetizados foram aplicados na degradação fotocatalítica do corante têxtil amarelo reativo BF-4G em reator em batelada de borossilicato, dotado de sistema de resfriamento com água acoplado a um agitador magnético. Os testes fotocatalíticos foram conduzidos com volume reacional de 200 mL, concentração de fotocatalisador de 0,5 g L⁻¹, concentração de corante igual a 50 mg L⁻¹ e pH = 3. A fonte de irradiação utilizada foi uma lâmpada de vapor de mercúrio de 80 W (Osram) com bulbo protetor de quartzo submersa. Anteriormente aos ensaios fotocatalíticos, os materiais permaneceram em contato com a solução do corante por 1 h para avaliação da sua remoção por adsorção. Alíquotas foram retiradas nos tempos 0, 30 e 60 min de adsorção. Na continuação dos experimentos, a lâmpada foi ligada e alíquotas foram coletadas do meio reacional nos tempos de 0, 5, 10, 20, 30, 60 e 90 min de fotocatalise. As alíquotas foram analisadas por espectrofotometria UV-Vis em espectrofotômetro Shimadzu UV-1800 em comprimento de onda de 427 nm. Um teste fotolítico foi realizado com a mesma metodologia empregada para os testes fotocatalíticos, mas na ausência de fotocatalisador.

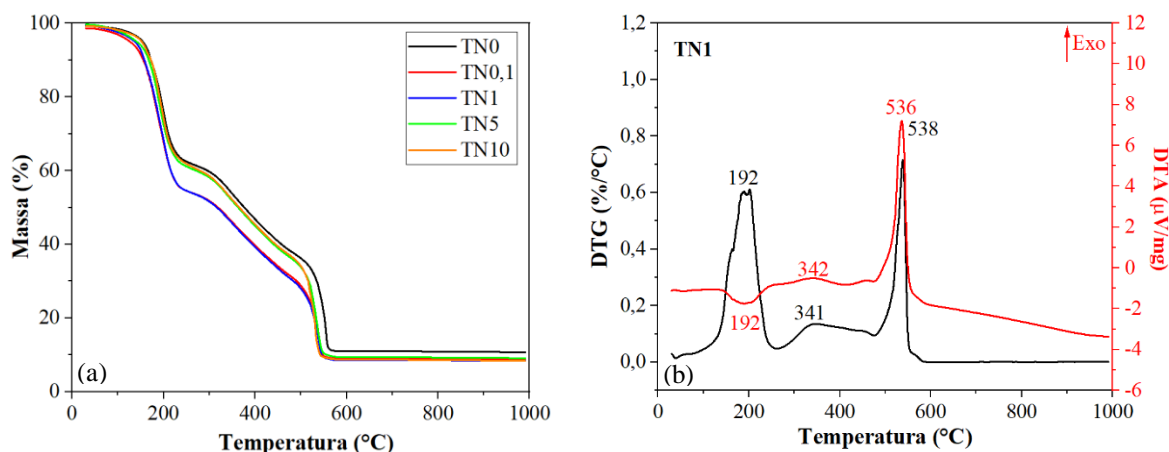
3 RESULTADOS

A Figura 1 apresenta os resultados das análises termogravimétricas das resinas poliméricas precursoras dos óxidos mistos Ni-TiO₂. Na Figura 1(a), os perfis de perda de massa revelam que as amostras têm eliminados aproximadamente 90% de sua massa inicial após o aumento da temperatura a 1000 °C. Verifica-se também que a inserção de teores reduzidos de níquel (0,1 e 1%) aceleram a perda de massa ao passo que os teores mais elevados (5 e 10%) dificultam a eliminação de massa. Na Figura 1(b), são apresentados os perfis de DTG e DTA da amostra TN1, representativos de todas as amostras. Um evento de perda de massa é registrado em torno de 192 °C acompanhado por um evento endotérmico, possivelmente devido à eliminação de água. Em 538 °C, observa-se um evento exotérmico de significativa perda de massa, o que provavelmente está associado com a combustão da matéria orgânica presente nas resinas.

A Figura 2(a) apresenta os difratogramas de raios X dos óxidos sintetizados. É possível observar que as amostras TN0, TN0,1 e TN1 apresentaram duas fases cristalinas indexadas como anatase (JCPDS73-1764) e rutilo (JCPDS76-0317), dois polimorfos do TiO₂. À medida que o teor de níquel foi sendo elevado até atingir 1%, verifica-se que a intensidade relativa da fase anatase em relação à fase rutilo é aumentada, o que permite inferir que a adição de teores reduzidos de níquel estabiliza a fase anatase e dificulta a transição de anatase para rutilo (APR). As amostras TN5 e TN10 apresentaram ainda uma terceira fase cristalina identificada como NiTiO₃ (JCPDS76-0335). A Figura 2(b) mostra o difratograma de raios X da amostra TN10 refinada pelo

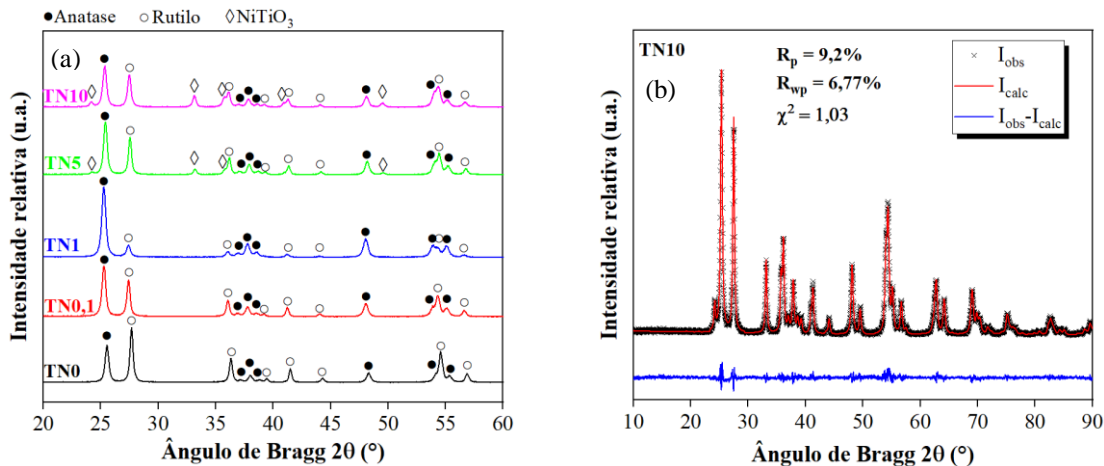
método de Rietveld. O modelo empregado para o refinamento se adequou bem aos dados experimentais, o que pode ser comprovado pelos parâmetros de qualidade como R_p e R_{wp} abaixo de 10% e o valor de χ^2 próximo a 1. O refinamento dos difratogramas permitiu a quantificação das fases presentes nas diferentes amostras conforme a Tabela 1, que comprova que a inserção de níquel ao TiO_2 dificultou a transição APR uma vez que todas as amostras contendo o dopante apresentaram teores de anatase superiores ao do TiO_2 puro. Ainda verifica-se que o teor de $NiTiO_3$ foi aumentado de 7,2 para 17,5% quando o teor de níquel inserido passou de 5 a 10%. Na Tabela 1, também são apresentados os parâmetros colorimétricos (L^* , a^* e b^*) dos óxidos $NiTiO_2$. Analisando-se os valores obtidos, verifica-se que o aumento do teor de níquel nos óxidos acarreta uma diminuição do valor de L^* , o que significa uma redução da luminosidade da amostra; uma redução do valor de a^* , o que reflete uma mudança na coloração do vermelho para o verde; e um aumento muito expressivo do valor de b^* , o que indica uma mudança de coloração de azul para amarelo. De fato, à medida que o teor de níquel foi elevado, os óxidos assumiram uma coloração amarelada, como mostra a Figura 3, o que pode ser devido à formação da fase cristalina $NiTiO_3$.

Figura 1 – Comportamento termogravimétrico das resinas precursoras dos óxidos Ni-TiO₂: (a) Perfis de perda de massa, (b) Perfis de DTG e DTA.



Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 2 – (a) Difratogramas de raios X dos óxidos Ni-TiO₂, (b) Refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld.



Fonte: Autoria própria (2021).

Tabela 1 – Fases cristalinas e parâmetros colorimétricos dos óxidos Ni-TiO₂.

Amostra	Anatase (%)	Rutilo (%)	NiTiO ₃ (%)	L*	a*	b*
TN0	37,0	63,0	-	89,65	0,08	8,74
TN0,1	54,4	45,6	-	88,84	-0,63	13,02
TN1	82,0	18,0	-	85,26	-0,33	16,17
TN5	50,9	41,9	7,2	83,78	-1,88	27,91
TN10	42,0	40,5	17,5	83,77	-2,25	32,39

Fonte: A autoria própria (2021).

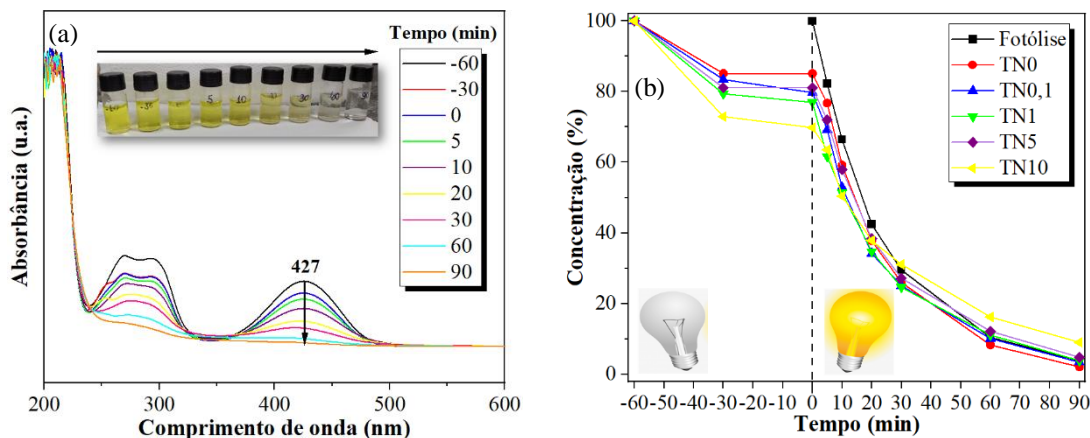
Figura 3 – Fotografias dos óxidos Ni-TiO₂. O aumento do teor de níquel ocorre da esquerda para a direita.



Fonte: A autoria própria (2021).

A Figura 4 apresenta os resultados dos testes de degradação do corante têxtil amarelo reativo BF-4G empregando, como fotocatalisadores, os óxidos Ni-TiO₂.

Figura 4 – (a) Variação dos espectros de absorção do corante têxtil amarelo reativo BF-4G ao longo do processo de tratamento, (b) Remoção do corante por meio dos processos fotolíticos e adsorptivos-fotocatalíticos empregando os óxidos Ni-TiO₂.



Fonte: A autoria própria (2021).

A Figura 4(a) mostra a variação na intensidade das bandas de absorção do corante têxtil ao longo do tratamento fotocatalítico. Verifica-se a redução de todas as bandas de absorção, tanto na região do UV quanto do visível, o que indica que o processo é eficaz para a degradação do composto. A coloração das alíquotas retiradas do meio reacional também varia de um amarelo intenso a transparente à medida que o processo de tratamento avança. A Figura 4(b) compara o desempenho dos diferentes óxidos na remoção do corante. É possível verificar que o processo de adsorção foi capaz de remover uma parcela significativa do corante da solução, com destaque para a amostra TN10, que foi capaz de absorver 30% do corante presente no meio reacional após 60 min de adsorção. A amostra que menos adsorveu o corante durante esse período do tempo foi a amostra não dopada com níquel (TN0), com apenas 15% de remoção, o que revela que a incorporação



de níquel é uma estratégia eficiente para aumentar a remoção de corante por meio da adsorção em TiO_2 , o que pode ter sido causado por um aumento do valor da área superficial, no entanto análises de fisissorção de N_2 seriam necessárias para confirmar essa hipótese. Durante os 30 min iniciais de fotocatalise, obteve destaque a amostra TN1, com uma remoção de corante de 75,3%, ao passo que, nesse período de tempo, a remoção de corante por fotólise e pela amostra TN10 alcançavam valores de 70,4 e 68,8%, respectivamente. Essa melhor atuação da amostra TN1 pode indicar um teor adequado de dopante já que é sabido que baixos teores de dopante, em geral, melhoram o desempenho fotocatalítico uma vez que criam novos níveis energéticos, o que retarda a recombinação dos pares e^-/h^+ . Valores muito elevados de dopante, por outro lado, podem gerar centros de recombinação dessas cargas, diminuindo a atividade fotocatalítica. O cenário é modificado em tempos maiores do processo fotocatalítico. Após 90 min de degradação fotocatalítica, verifica-se que os menores graus de degradação do corante foram observados para as amostras TN10 (90,8%) e TN5 (95,1%). A fotólise e a fotocatalise com a amostra TN1 resultaram no mesmo valor de remoção do corante (96,1%). Os maiores valores de degradação foram registrados para as amostras TN0 (97,9%) e TN0,1 (96,5%), o que revela que a dopagem não é uma estratégia interessante quando o processo fotocatalítico é conduzido por um longo período de tempo.

4 CONCLUSÃO

A inserção de níquel modificou as propriedades estruturais e conseqüentemente a atividade fotocatalítica do TiO_2 . A inserção de teores entre 0,1% e 1% de níquel levou à estabilização da fase anatase, dificultando a sua transição a rutilo, a fase termodinamicamente mais estável do TiO_2 , o que pode explicar, ao menos parcialmente a excelente atividade fotocatalítica dos óxidos TN0,1 e TN1 principalmente nos primeiros 30 min de fotocatalise visto que, de acordo com a literatura, a fase anatase é fotocataliticamente mais ativa. Ademais, teores reduzidos de dopante dificultam a recombinação dos pares e^-/h^+ , o que também pode explicar o desempenho fotocatalítico desses materiais. Teores de dopagem de níquel de 5 e 10% levaram à formação de uma fase adicional, NiTiO_3 , que possui uma cor amarelada, o que pode explicar a variação de cor das amostras no sentido do amarelo conforme o teor de níquel foi aumentado. A amostra TN10 se destacou na adsorção do corante, o que pode ser devido ao aumento da área superficial induzido pela incorporação do níquel.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Central de Análises da UTFPR campus Pato Branco pela realização das análises de caracterização dos materiais.

REFERÊNCIAS

- NOGUEIRA, Raquel F. P.; JARDIM, Wilson F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação Ambiental.** QUÍMICA NOVA., [s. l.], 4 jul. 1997. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/100477/1/2-s2.0-0002646271.pdf>.
- M. Fioreze, E. P. dos Santos, e N. Schmachtenberg. **Processos Oxidativos Avançados: Fundamentos e aplicação ambiental.** Rev. Eletrônica em Gestão, Educ. e Tecnol. Ambient., vol. 18, no 1, p. 79–91, abr. 2014.
- ABREU, Cátia Rubina Freitas. **Estudo das probabilidades da aplicação de fotocatalise em processos de produção têxtil:** Aplicação de TiO_2 nanoestruturado dopado com metais de transição. 2008. Tese (Mestre em química industrial).