



Utilização de heterojunções $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ para degradação fotocatalítica de 4-nitrofenol em meio aquoso

Use of $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ heterojunctions for photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous media

Alberto Jose Maroli Neto¹, Rodrigo Brackmann²

RESUMO

O contaminante emergente 4-nitrofenol não é removido de águas residuárias por meio de processos biológicos de forma eficiente. Nesse sentido, novas alternativas têm sido investigadas para a sua remoção/degradação, destacando-se a fotocatalise heterogênea, que faz emprego de um material semicondutor capaz de ser ativado por radiação ultravioleta-visível e, dessa forma, degradar contaminantes orgânicos. Nesse trabalho, foi sintetizada pelo método dos precursores poliméricos uma heterojunção de ferrita de cobalto e zinco e TiO_2 ($\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$) para atuar como fotocatalisador na degradação do composto em água sob radiação visível. Um planejamento experimental foi empregado com o intuito de avaliar a influência das variáveis reacionais concentração de fotocatalisador e volume de H_2O_2 35% adicionado sobre a degradação do 4-nitrofenol. Observou-se que a degradação fotocatalítica do composto é favorecida pelo aumento do volume de peróxido e pela diminuição da concentração de catalisador. O efeito positivo do volume de peróxido provavelmente está associado à maior geração de radicais hidroxila, ao passo que o efeito negativo da concentração de catalisador possivelmente está atrelado ao aumento da turbidez do meio reacional.

PALAVRAS-CHAVE: Contaminante Emergente; Ferrita; Fotocatalise Heterogênea

ABSTRACT

The emerging contaminant 4-nitrophenol is not efficiently removed from wastewater through biological processes. In this sense, new alternatives have been investigated for its removal/degradation, highlighting heterogeneous photocatalysis, which uses a semiconductor material capable of being activated by ultraviolet-visible radiation and, in this way, degrading organic contaminants. In this work, a heterojunction of cobalt and zinc ferrite and TiO_2 ($\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$) was synthesized using the polymer precursor method to act as a photocatalyst in the degradation of the compound in water under visible radiation. An experimental design was used with the aim of evaluating the influence of the reaction variables photocatalyst concentration and volume of 35% H_2O_2 added on the degradation of 4-nitrophenol. It was observed that the photocatalytic degradation of the compound is favored by increasing the peroxide volume and decreasing the catalyst concentration. The positive effect of the peroxide volume is probably associated with the greater generation of hydroxyl radicals, while the negative effect of the catalyst concentration is possibly linked to the increase in the turbidity of the reaction medium.

KEYWORDS: Emerging Contaminant; Ferrite; Heterogeneous Photocatalysis

INTRODUÇÃO

A poluição hídrica é um fator que tem se intensificado nas últimas décadas. O 4-nitrofenol (4NF) é um composto fenólico usado na fabricação de medicamentos, fungicidas, inseticidas e corantes. É conhecido como um poluente orgânico em águas residuais industriais e agrícolas. O 4NF demonstrou efeitos tóxicos em animais, como toxicidade reprodutiva, genotoxicidade e carcinogenicidade. Os efeitos nocivos desse composto estão associados ao estresse oxidativo, inflamação e apoptose em diferentes tecidos [1].

¹ Bolsista Fundação Araucária. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil. E-mail: albertomaroli@outlook.com. ID Lattes: 0938373505066647.

² Docente no Departamento de Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil. E-mail: rodrigobrackmann@utfpr.edu.br. ID Lattes: 4017429345069523.



Quando este chega à rede hídrica, não é eficientemente removido pelos tratamentos convencionais. Uma alternativa que vem sendo estudada para a descontaminação de águas contendo poluentes de preocupação emergente é a fotocatalise heterogênea, que emprega um material semicondutor, que é ativado por radiação ultravioleta ou visível [2].

O semicondutor mais investigado é o TiO_2 , por possuir energia de *band gap* na região do ultravioleta (3,2 eV), atoxicidade, estabilidade térmica e química e insolubilidade em água [3]. 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, o TiO_2 tem sido associado com nanopartículas magnéticas, como é o caso das ferritas, que têm, como fórmula geral, MFe_2O_4 (M=metal). Óxidos do tipo $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ têm sido aplicados nas áreas de biossensores, pigmentos, catálise e liberação de drogas, por exemplo [4]. Tsvetkov et al. (2021) [5] empregaram óxidos $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,25; 0,50$ e $0,75$) nas reações de decomposição do metanol para obtenção do gás de síntese e degradação do poluente verde malaquita sob radiação ultravioleta. Os autores verificaram que tanto a atividade catalítica quanto fotocatalítica foram melhoradas com o aumento do teor de níquel na ferrita. Já Chakraborty et al. (2021) [6] utilizaram óxidos $\text{Ag}_2\text{O-ZnO}$ como semicondutores em fotocatalise para degradação de 4-nitrofenol e o corante azul de metileno. Para otimizar a degradação de contaminantes, Ioannou, Happesh e Vasquez [7] adicionaram H_2O_2 nas reações fotocatalíticas com TiO_2 e verificaram um aumento da conversão. Diante de tais informações, este trabalho teve por finalidade investigar a influência das variáveis reacionais (volume de H_2O_2 e concentração de catalisador) na degradação fotocatalítica de 4-nitrofenol em meio aquoso empregando o composto magnético $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ como fotocatalisador.

MATERIAIS E MÉTODOS

A ferrita de cobalto e zinco ($\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) foi sintetizada por meio do método dos precursores poliméricos. 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 molar de 1:2 de (Co+Zn):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, que foi então seco em estufa a $110\text{ }^\circ\text{C}$ *overnight* e posteriormente termicamente tratado por meio de pré calcinação a $400\text{ }^\circ\text{C}$, à taxa de $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ por 150 min e calcinação a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 180 min com rampa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, dando origem, dessa forma, ao óxido $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

A incorporação do 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 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 do fotocatalisador, uma determinada massa de ferrita foi dispersa em água e submetida a tratamento ultrassônico por 30 min para desaglomeração das partículas. Após este procedimento, adicionou-se à dispersão uma quantidade de citrato de



titânio e elevou-se a temperatura para 90 °C e então adicionou-se o EG em proporção mássica AC:EG de 3:2 para que ocorresse a reação de poliesterificação e formação do polímero. Na sequência, o material foi seco em estufa a 110 °C *overnight* e calcinado a 500 °C, à taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹ e permanência na temperatura final de 150 min. A proporção mássica nominal Co_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄:TiO₂ foi de 1:5.

O processo de degradação fotocatalítica do 4NF foi realizado em reator constituído por dois tubos concêntricos, sendo o tubo externo construído em PVC (policloreto de vinila) e o tubo interno de borossilicato em cujo interior foi fixada uma lâmpada halógena de 250 W. Empregou-se 1,5 L de uma solução aquosa contendo 100 mg L⁻¹ de 4NF, vazão de ar atmosférico de 3,0 L min⁻¹ e um sistema de circulação de água ininterrupta para resfriamento do reator. Investigou-se a adição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) ao sistema com o intuito de auxiliar na degradação do composto. O meio reacional foi homogeneizado por sistema de agitação mecânica. Os testes tiveram início com a fonte de radiação desligada por 60 min para avaliação da adsorção do composto pelas nanopartículas. Em seguida, o sistema de radiação foi acionado e mantido por 240 min. Alíquotas do meio reacional foram coletadas em intervalos de tempo pré-determinados, filtradas em membrana de 0,22 µm e analisadas por espectrofotometria UV-Vis em equipamento Thermo Scientific, modelo Genesys 10S em modo varredura registrando-se o valor máximo de absorbância em 319 nm.

Um planejamento experimental foi empregado com o intuito de se avaliar a influência da concentração de catalisador e do volume de H₂O₂ adicionado ao meio reacional sobre a degradação fotocatalítica do 4NF em meio aquoso sob radiação visível utilizando, como fotocatalisador, a heterojunção Co_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄/TiO₂. O intuito do emprego do planejamento experimental foi a obtenção do máximo de informações, utilizando-se o menor número de experimentos, além de se obter uma estimativa dos erros associados. Para tanto, empregou-se o planejamento experimental com dois fatores: concentração de fotocatalisador e volume de H₂O₂ adicionado. O planejamento foi do tipo fatorial 2^k, em que k é o número de fatores, que, nesse caso, foi 2. Foram realizados, 2²=4 experimentos e uma triplicata no ponto central, totalizando, pois, 7 experimentos. As variáveis de entrada reais e codificadas e também a variável de saída (Degradação fotocatalítica de 4NF após 240 min de fotocatalise) são apresentadas na Tabela 1, para este planejamento foi utilizado o software STATISTICA.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

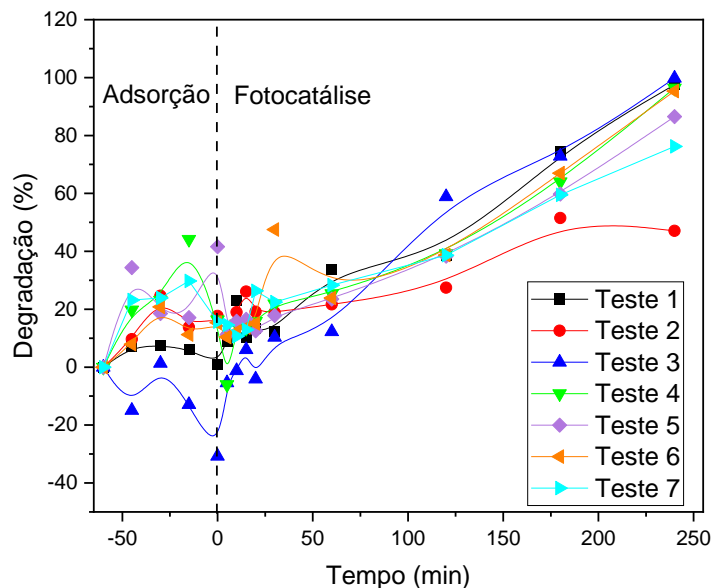
A Figura 1 apresenta a degradação do 4NF em função do tempo de tratamento empregando-se as condições especificadas na Tabela 1. Verifica-se que a adsorção não foi efetiva para a remoção do poluente, mas o processo fotocatalítico sim. Com o passar do tempo, a degradação do 4NF foi aumentando para todos os testes.

Tabela 1 – Planejamento experimental empregado para avaliar a degradação fotocatalítica de 4NF em meio aquoso sob radiação visível

Teste	Variáveis reais		Variáveis codificadas		Degradação fotocatalítica de 4NF após 240 min de fotocatalise (%)
	Concentração de catalisador (g L ⁻¹)	Volume de H ₂ O ₂ 35% (mL)	Concentração de catalisador	Volume de H ₂ O ₂ 35%	
1	1,0	1,8	+1	+1	97,5
2	1,0	0,8	+1	-1	47,1
3	0,5	1,8	-1	+1	99,8
4	0,5	0,8	-1	-1	96,4
5	0,75	1,3	0	0	86,5
6	0,75	1,3	0	0	95,3
7	0,75	1,3	0	0	76,2

Fonte: Autoria Própria (2023).

Figura 1 –Degradação fotocatalítica do 4-nitrofenol em meio aquoso sob radiação visível



Fonte: Autoria própria (2023).

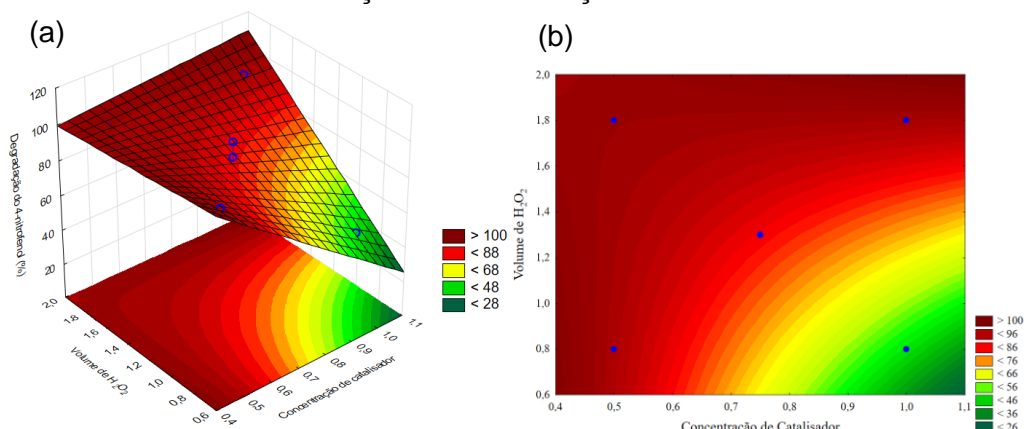
O teste 3 (concentração de fotocatalisador = 0,5 g L⁻¹ e adição de 1,8 mL de H₂O₂ 35%) foi o que apresentou maior eficiência, degradando 99,8% do composto após 240 minutos de processo fotocatalítico. Por outro lado, o teste 2 (concentração de fotocatalisador = 1 g L⁻¹ e adição de 0,8 mL de H₂O₂ 35%) foi o menos eficiente.

Na Figura 2, são apresentadas as superfícies de resposta e as curvas de contorno relativas à porcentagem de degradação fotocatalítica de 4-nitrofenol em meio aquoso após 240 minutos de tratamento em função da concentração de catalisador e do volume de H₂O₂.



É possível verificar que o aumento do volume de peróxido de hidrogênio para todas as concentrações de catalisador aumentou a degradação do 4NF. Por outro lado, o aumento da concentração de catalisador reduziu a degradação do poluente. A redução do desempenho fotocatalítico com o aumento da concentração do semiconductor pode estar relacionada ao aumento da turbidez introduzida ao meio pela presença do sólido.

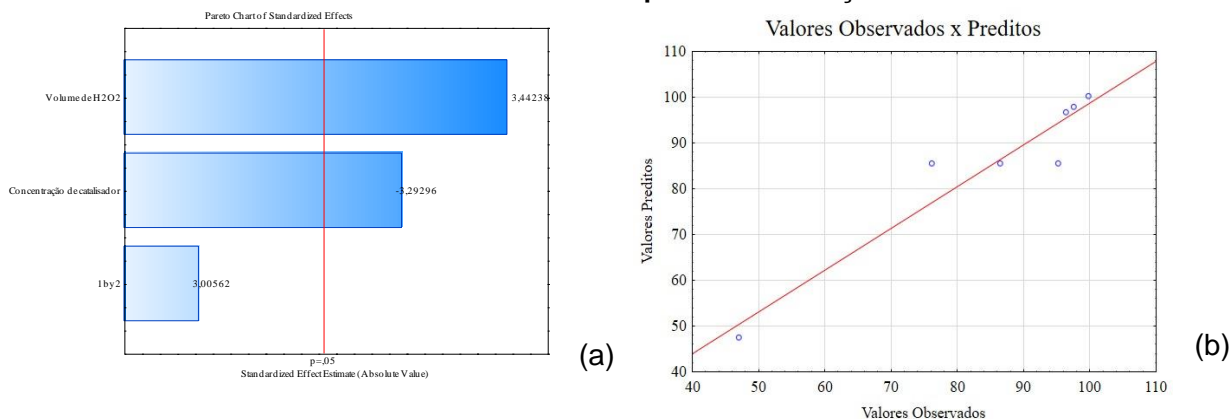
Figura 2 – (a) Superfície de resposta, (b) Curvas de contorno em relação à porcentagem de degradação fotocatalítica do 4-nitrofenol em meio aquoso sob radiação visível após 240 min de tratamento fotocatalítico em função da concentração de catalisador e do volume de H₂O₂



Fonte: Autoria própria (2023).

Na Figura 3(a), é apresentada a estimativa dos efeitos significativos (gráfico de Pareto) para a degradação fotocatalítica de 4-nitrofenol em meio aquoso sob radiação visível. A estimativa apresenta 3 fatores, sendo o primeiro (volume de H₂O₂) e o segundo (concentração de catalisador) fatores com significância estatística e o terceiro (produto entre 1 e 2) sem significância estatística. Pode-se verificar que, quanto maior for o volume de H₂O₂ adicionado, maior a degradação do 4-nitrofenol (efeito positivo). Por outro lado, observa-se que, quanto menor a concentração de catalisador empregada nos testes, maior a degradação de 4-nitrofenol (efeito negativo). A Figura 3(b), por sua vez, apresenta a comparação entre os valores observados de degradação do 4NF com os valores preditos pelo modelo matemático. Verifica-se que o modelo representa adequadamente os dados experimentais uma vez que o coeficiente de correlação obtido foi de 0,914.

Figura 3 – Estimativa dos efeitos significativos (gráfico de Pareto) na degradação fotocatalítica de 4-nitrofenol em meio aquoso sob radiação visível





Fonte: Autoria própria (2023).

CONCLUSÃO

A heterojunção $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ sintetizada pelo método dos precursores poliméricos apresentou atividade catalítica na reação de degradação fotocatalítica de 4-nitrofenol em meio aquoso sob radiação visível. Verificou-se que o uso de uma concentração de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ do fotocatalisador associado a $1,8 \text{ mL}$ de H_2O_2 foi capaz de degradar 99,8% do composto. O volume de H_2O_2 mostrou-se um fator de significativo impacto na degradação do 4-nitrofenol, e o aumento da concentração do fotocatalisador reduziu a eficiência da degradação do composto possivelmente devido ao aumento da turbidez do meio.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação Araucária pelo apoio financeiro por meio da bolsa PIBIC-AF e 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).

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

- [1] M. Abdollahi and A. Mohammadirad, "Nitrophenol, 4-," *Encycl. Toxicol. Third Ed.*, pp. 575–577, Jan. 2014, doi: 10.1016/B978-0-12-386454-3.01143-X.
- [2] R. F. P. Nogueira and W. F. Jardim, "A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental," *Quim. Nova*, vol. 21, no. 1, pp. 69–72, 1998, doi: 10.1590/s0100-40421998000100011.
- [3] T. B. Nguyen and R. A. Doong, "Fabrication of highly visible-light-responsive $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ heterostructures for the enhanced photocatalytic degradation of organic dyes," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 105, pp. 103428–103437, 2016, doi: 10.1039/c6ra21002c.
- [4] A. Manikandan, S. A. Antony, R. Sridhar, S. Ramakrishna, and M. Bououdina, "A simple combustion synthesis and optical studies of magnetic $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanostructures for photoelectrochemical applications," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 15, no. 7, pp. 4948–4960, 2015, doi: 10.1166/jnn.2015.9814.
- [5] M. P. Tsvetkov *et al.*, "Catalytic and photocatalytic properties of zinc-nickel ferrites," *J. Chem. Sci.*, vol. 133, no. 1, 2021, doi: 10.1007/s12039-020-01882-2.
- [6] U. Chakraborty *et al.*, "Microwave-assisted assembly of $\text{Ag}_2\text{O-ZnO}$ composite nanocones for electrochemical detection of 4-Nitrophenol and assessment of their photocatalytic activity towards degradation of 4-Nitrophenol and Methylene blue dye," *J. Hazard. Mater.*, vol. 416, no. December 2020, p. 125771, 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.125771.
- [7] L. A. Ioannou, E. Happesh, and M. I. Vasquez, "Decomposição fotocatalítica solar / TiO_2 de b-bloqueadores atenolol e propranolol em água e águas residuais," vol. 85, pp. 1915–1926, 2011.