

Síntese, caracterização e avaliação fotocatalítica de TiO₂ e compósito TiO₂@ZIF-8 para degradação de azul de metileno

Isabelle M. S. Bispo¹, Grazielle R. Constancio¹, João Pedro S. Alves¹, Fernanda T. Cruz¹, Artur J. S. Mascarenhas^{1,2}, Mauricio B. dos Santos¹

¹ Laboratório de Catálise e Materiais, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia UFBA), R. Barão de Jeremoabo, 147, Campus de Ondina, 40170-115, Salvador-BA, Brasil.

² Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Energia e Ambiente (INCT-E&A), Brasil.

*mauriciobrandao@ufba.br

Resumo/Abstract

RESUMO - A fotocatalise é uma área com potencial para o tratamento de água através da degradação de poluentes emergentes. O TiO₂ é um efetivo fotocatalisador com ampla aplicação em tratamento de efluentes, no entanto, o desenvolvimento de fotocatalisador com melhores propriedades ainda é uma etapa necessária. Com isso, o presente trabalho visou o desenvolvimento de heteroestruturas TiO₂ associadas com redes metalorgânicas com topologias zeolíticas (ZIFs) com elevada estabilidade fisico-química, excelentes áreas superficiais e que evitem a recombinação de cargas no semicondutor. Os materiais foram caracterizados por DRX, DRS e MEV e aplicados na degradação de azul de metileno (AM). A síntese do TiO₂ sugere melhores resultados para amostras sintetizadas a menor temperatura, 300°C. A degradação do AM para o material TiO₂@ZIF não apresentou grandes degradações do poluente, no entanto, a caracterização do compósito TiO₂ 500@ZIF-8 apresenta boas perspectivas para atividade fotocatalítica.

Palavras-chave: TiO₂ anatase, ZIF, compósito, azul de metileno.

ABSTRACT - Photocatalysis is an area with potential for water treatment through the degradation of emerging pollutants. TiO₂ is an effective photocatalyst with wide application in wastewater treatment, however, the development of photocatalyst with better properties is still a necessary step. Therefore, the present work aimed at the development of TiO₂ heterostructures associated with metalorganic networks with zeolitic topologies (ZIFs) with high physicochemical stability, excellent surface areas and that avoid the recombination of charges in the semiconductor. The materials were characterized by XRD, DRS and SEM and applied to the degradation of methylene blue (AM). The synthesis of TiO₂ suggests better results for samples synthesized at lower temperature, 300°C. The degradation of AM for the TiO₂@ZIF material did not show large degradations of the pollutant, however, the characterization of the TiO₂ 500@ZIF-8 composite presents good prospects for photocatalytic activity.

Keywords: TiO₂ anatase, ZIF, composite, methylene blue.

Introdução

O crescimento demográfico e a expansão mundial amplificaram os quadros de contaminação da biosfera. Poluentes emergentes são substâncias potencialmente tóxicas que engloba materiais que não sofrem alteração, remoção ou eliminação diante do tratamento de efluentes. Com isso, processos como, a degradação fotocatalítica desses poluentes têm sido estudados a fim de intervir à crescente contaminação (1).

O TiO₂ é um frequente fotocatalisador disposto para o tratamento de efluentes devido a propriedades de hidrofobicidade, estabilidade fotoquímica, alta durabilidade, atoxicidade, baixo custo para sua obtenção e capacidade de absorção de luz ultravioleta (UV) (2, 3).

No entanto, esse semicondutor apresenta baixa área superficial e rápida recombinação do par elétron/vacância. Desta forma, o desenvolvimento de heteroestruturas, compósitos, contendo o TiO₂ tem sido desenvolvido com o

propósito de melhorar as propriedades eletrônicas, texturais e morfológicas.

Um exemplo é o crescimento de redes metalorgânicas com topologia zeolítica (Zeolitic Imidazolate Frameworks ZIFs) em semicondutores como o TiO₂ tem adquirido interesse, principalmente, por combinar as vantagens das redes metalorgânicas com aquelas do TiO₂.

Com finalidade de aumentar a degradação de poluentes emergentes através da combinação de ambos materiais, este trabalho se desenvolveu com síntese de TiO₂ anatase e preparo de compósito TiO₂@ZIF-8 seguido de caracterização do material e aplicação fotocatalítica na degradação de azul de metileno.

Experimental

Síntese de TiO₂

O preparo de TiO₂ ocorreu com adição de 8,25 mL de isopropóxido de titânio e 2,5 mL de água deionizada em 40 mL de etanol. O material foi agitado à 70°C por três horas

seguido de secagem em temperatura ambiente e posterior calcinação em 300°C e 500°C por três horas. (4)

Síntese do ZIF-8

O ZIF-8 foi sintetizado a partir de duas soluções: i) adição de 0,36 g de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ em 20 mL etanol. ii) adição de 1,62 g de 2-metilimidazol em 25 mL de etanol. As soluções foram misturadas e o precipitado foi separado por filtração e seco a 70°C por 24 h. (5)

Preparo do Compósito $TiO_2@ZIF$

A síntese sucedeu com 20 mg de TiO_2 anatase comercial misturado a 10 mL de etanol sob ação de sonicator por 60 minutos sem interrupção. Essa solução foi adicionada às soluções de zinco e imidazol. A mistura foi mantida em repouso por 24 h. O material foi centrifugado a 3600 rpm por 5 min e lavado com etanol por três vezes. (4)

Teste fotocatalítico

Adicionou-se 50 mg do fotocatalisador à 50 mL solução $2,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} disposta em reator de vidro com temperatura de 25°C e incidência de lâmpadas LED de 365 nm e irradiância de 1 mW cm^{-2} . A reação ocorreu dentro de uma caixa escura. Alíquotas foram realizadas a cada 15 min, centrifugadas a 3600 rpm por 5 min e analisada em UV-vis.

Resultados e Discussão

A análise dos resultados obtidos por difração de raio-X para as diferentes fontes de TiO_2 , evidenciou a presença de picos na região $2\theta = 25^\circ$ e $2\theta = 46^\circ$ correspondentes ao TiO_2 anatase.

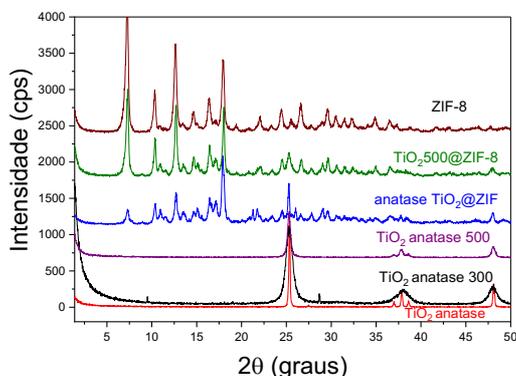


Figura 1. Difratomia de raio-X do compósito sintetizado.

As amostras sintetizadas apresentam picos que indicam materiais nanométricos em comparação com o TiO_2 comercial. A presença de pico em $2\theta = 7^\circ$, 12° , e 18° , confirma a obtenção de material do tipo ZIF-8. Os perfis de difração dos compósitos sintetizados mostram a obtenção de nanoestruturas cristalinas em um compósito do tipo ZIF-8 e TiO_2 anatase. Também é analisada a presença de picos compatíveis com a presença de ZIF-L, levantando a hipótese de mistura de fases dos ZIF-8 e ZIF-L para aquele obtido com TiO_2 comercial. Por outro lado, o compósito formado pelo TiO_2 anatase 500 contém praticamente o ZIF-8 como fase zeolítica.

As imagens de MEV mostram cristaltos do TiO_2 anatase comercial da ordem de 0,5 μm (Fig. 2). A morfologia do

ZIF-8, apresenta agregados compactados com presença de materiais depositados em superfície não indicando os poliedros característicos desses materiais. Os compósitos também apresentam aglomerados maiores sendo que o TiO_2 500@ZIF-8 contém esferas incrustadas na superfície, indicando o crescimento do ZIF sobre o TiO_2 .

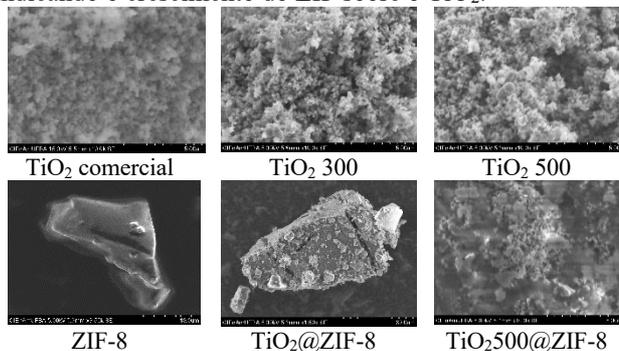


Figura 2. Imagens de MEV dos materiais obtidos.

O compósito $TiO_2@ZIF$ apresenta uma atividade limitada de degradação frente ao tempo do processo devido a mistura de fases dos ZIF e a formação de aglomerados com baixa exposição do TiO_2 no compósito.

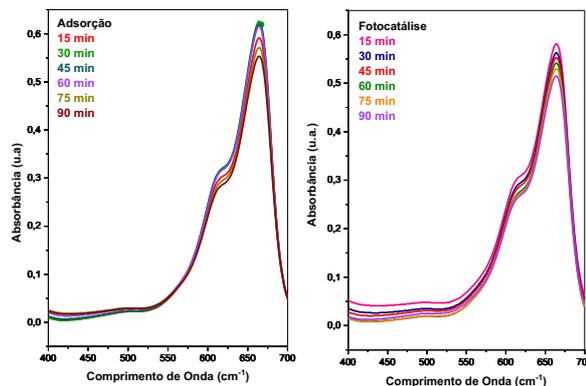


Figura 3. Aplicação de $TiO_2@ZIF-8$: a) adsorção b) fotocatalise.

Conclusões

Em análises futuras, com base nas caracterizações dos materias, obtidas até o momento, espera-se melhores atividades fotocatalíticas do TiO_2 300, TiO_2 500 seu respectivos compósitos sintetizados.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio financeiro do PIBIC-UFBA, Laboratório de Catálise de Materiais e a UFBA.

Referências

1. G. Chandrabose *et al.* *Chemosphere.* 2021, 279.
2. K. Nakata; A. Fujishima. *J. Photochem. Photobio. C: Photochem. Rev.* 2012, 13
3. C. Thambiliyagodage. *Environ. Nanotech.*, 2022, 18.
4. K. S. Santos *et al.* *Waste Biomass Valorization*, 2023.
5. M. Zarak *et al.* *Chem. Engin. Res. Des.*, 2022.