SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TiO2 BLACK OBTIDO MEDIANTE MÉTODO DE REDUÇÃO QUÍMICA PARA A DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS POR FOTOCATÁLISE.

Emilly Vieira Marques1\*, Luis Adriano Santos do Nascimento2, Leyvison Rafael Vieira da Conceição1, José Roberto Zamian1, Geraldo Narciso da Rocha Filho1.

 1 LAPAC, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará. Belém, Pará.

2 LOA, Instituto de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Pará. Belém, Pará.
Email: emilly.marques@icen.ufpa.br 1\*

Resumo/Abstract

RESUMO – Este trabalho, desenvolveu-se acerca da síntese e caracterização de TiO2 com camada desordenada a partir de vacâncias de oxigênio e estados Ti+3 (reportada na literatura como *Black TiO2* ou TiO2-x) para a fotodegradação do poluente orgânico (Rodamina B). A metodologia utilizada teve fundamento em um processo fotoquímico seguido de redução química em baixa temperatura de calcinação em forno tubular improvisado, sobre atmosfera de nitrogênio (N2), com o objetivo demonstrar uma atividade fotocatalítica superior a outros catalisadores à base de TiO2, objeto de estudo que apontou ser possível observar, através de ensaios fotocatalíticos,uma maior taxa percentual na remoção do contaminante por TiO2-x ao TiO2 puro, torna-o mais propício para tratamento de efluentes a partir da fotodegradação por luz visível em em caixa reatora.

*Palavras-chave: Fotocatálise heterogênea, TiO2 black, catalisador, fotodegradação, meio ambiente.*

ABSTRACT – In this work was developed on the synthesis and characterization of TiO2 with desordered leyer from oxygen vacancies and Ti+3 states (reported in the literature as black TiO2 or TiO2-x) for the photofegradation of the organic pollutant (Rhodamine B). The methodology used was based on a photochemical process followed by Chemical reduction at low calcination temperute in na improvised tube furnace, under nitrogen (N2) atmosphere, with the objective of demostrating a photocatalytic activity superior to other TiO2 based catalysts, the object of the study pointed out it was possible to observe, through photocatalytic tests, a higher percentage rate in the removal of the contaminant by TiO2-x to purê TiO2 turninf it more proper for efluente treatment from photodegradation by visible light in a reactor box.

*Keywords: Heterogeneous photocatalysis, TiO2 black, catalyst, photodegradation, environment.*

## Introdução

A fotocatálise é um processo fotoeletroquímico no qual a reação ocorre na interface da superfície catalisador-solução, desencadeada partir da separação de portadores de carga fotogerados (e-, h+) favorecendo os processos redox na formação dos radicais hidroxila (OH-) e íons radicais peróxido (O2-) em solução. Paralelo a este método, este trabalho propõe a síntese de um catalisador a partir de uma redução química em atmosfera de nitrogênio, com o intuito em aumentar o potencial fotocatalítico do dióxido de titânio (TiO2), (semicondutor com excelentes propriedades degradativas e grande capacidade absortiva em luz visível), com a finalidade de reverter impactos ambientais causados por processos industriais, âmbito que desperta grande preocupação para a comunidade científica fazendo-se necessário o desenvolvimento e aplicação de metodologias que visem reverter esta problemática.

## Experimental

*Materiais*

Todos os materiais utilizados foram da Merk® da marca Sigma-Aldrich. O corante rodamina B fora diluído e utilizada como contaminante para desenvolvimento deste estudo. As caracterizações foram feitas por UV-VIS e UV-DRS, modelo UV-2600 marca SHIMADZU; e FTIR em espetrômetro FT-IR NICOLET iS5 marca THERMO SCIENTIFIC.

*Síntese de TiO2 Black*

A metodologia para a síntese do B-TiO2 baseou-se no processo fotoquímico seguido de uma redução química em baixa temperatura de calcinação em forno tubular em atmosfera de N2. Preparou-se uma solução alcoólica de P25 adicionando-se 0,4 g de P25, calcinado à 600ºC durante 5h, em 20 mL de álcool etílico absoluto, suspensão que após agitada foi selada com papel filme e vedada do ar atmosférico. Esta suspensão foi condicionada a uma caixa reatora contendo uma lâmpada de vapor metálico de 400W e agitada por 3h, obtendo-se uma suspenção branca-acinzentada. Após a reação fotoquímica, a suspensão final azul-cinza foi rapidamente transferida para uma barca de sinterização e adicionada em tubo de vidro para o uso do forno tubular*.* Instrumento este improvisado para as condições de desenvolvimento desta técnica. O forno foi rapidamente selado e a mistura aquecida a 300ºC durante 3h sob atmosfera de N2. Após resfriar a temperatura ambiente, o B-TiO2 na coloração preto-escuro foi obtido (1).

*Testes Fotocatalíticos*

Os testes foram realizados em caixa reatora com lâmpada de vapor metálico 400W enquanto a solução contaminante foi preparada em 10 mg/L de corante e 0,5 g/L de catalisador, com alíquotas coletadas em fase escura (30 min) e sobre irradiação (90min) em intervalos de 15 min. Desta forma, foi possível observar o desempenho fotocatalítico entre o TiO2 black e TiO2 P25 puro. As amostras coletadas foram armazenadas em geladeira a temperatura de aproximadamente -5°C até a realização das análises estabelecidas.

## Resultados e Discussão

*Espectrofotometria no Ultravioleta visível (UV-Vis):* O teste UV-vis (figura 2) aponta de modo direto o aumento do desempenho fotocatalítico do B-TiO2 relacionado ao P25 puro, divergindo em uma taxa de 87,53% a 75,29% respectivamente para os materiais analisados. Tal fator está diretamente relacionado ao processo fotoquímico realizado, responsável pela produção das vacâncias de oxigênio sobrepostas na superfície do material, reduzindo o TiO2 devido a separação de carga de Ti+4 para Ti+3, espécie formada por auto-dopagem (1).



**Figura 1.** UV-Vis, degradação fotocatalítica de RhB em função do tempo (min) por TiO2 P25 e B-TiO2.

*Espectrofotometria na Região do Infravermelho (FTIR):* As bandas características detectadas no infravermelho, mostram vibração da ligação O-H no interval de 4600-1600cm-1 (2) e estiramento grupo hidroxila adsorvido na superfície do catalisador em 1600-1400cm-1 (3) apontando participação do grupo na solução aquosa como agente degradante. É possível analisar também a presença dos estiramentos Ti-O e Ti-O-Ti em 400-650cm-1 (4). Concluindo a presença dos principais compostos para a degradação do poluente no meio reacional estabelecido.

**Figura 2.** Espectros FTIR para os materiais P25 e B-TiO2.

## Conclusões

Evidencia-se por tanto, que o TiO2 submetido a redução química seguido de processos fotoquímicos difere significativamente no aumento de desempenho da atividade fotocatalítica do semicondutor e na taxa de degradação do poluente à medida que ocorra mudanças nas naturezas iniciais do dióxido de titânio. Tornando necessário o seguimento às análises fotoeletroquímica cabíveis para enfatizar o mecanismo fotocatalítico relacionado ao aumento no potencial fotocatalítico do material. Entretanto, sua aplicação se torna satisfatória para o tratamento de efluentes, visando a descontaminação de águas residuais, evidenciando esta metodologia como eficaz em amenizar danos causados e contornar impasses ambientais.

## Referências

1. Y. WANG, et al. Synthesis of black TiO2 with efficient visible-light photocatalytic activity by ultraviolet light irradiation and low temperature annealing.*Materials Research Bulletin,* **2018**, 98, 280-287.
2. D. Monga, S. Basu. Enhanced photocatalytic degradation of industrial dye g-C3N4/TiO2 nanocomposite: Tole od shape of TiO2. *Advanced Powder Technology,* **2019**, India, 30, 1089-1093.
3. WANG R., et. al. A spherical TiO2-BiWO6 composite photocatalyst for visible-light photocatalytic degration of ethylene. *Colloids and Surface A,* **2020**, 602.
4. A.M. Neris, Atividade fotocatalítica do TiO2 e do sistema core-shell CoFeO4@TiO2 obtido pelo método Pechini modificado, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Paraíba, 2014.