



FERRITAS DE NÍQUEL E COBRE E SUAS APLICAÇÕES NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE RODAMINA B

Ila G. D. D. de Azevedo^{1*}, Matheus V. Rodrigues¹, Yara F. Gomes², Camila P. B. de Araújo¹, Carlson P. de Souza^{1,2}, André L. L. Moriyama¹

1 – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Química (PPGEQ), Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, RN. ilagabrieleazevedo@hotmail.com

2 – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais (PPgCEM), Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, RN.

RESUMO

As preocupações com a conservação do meio ambiente têm se ampliado ao longo dos últimos anos, incentivando pesquisadores a buscarem meios de ampliar a produção industrial e, simultaneamente, diminuir a poluição causada por esta atividade. Com vistas ao tratamento de efluentes líquidos, diversas técnicas foram desenvolvidas e são aplicadas hoje, como a adsorção, flotação, floculação, oxidação química simples e avançada. Entre estes últimos, destaca-se o uso de processos fotoquímicos através do uso e produção in-situ de agentes oxidantes. A fotocatalise heterogênea tem um papel fundamental nesta área por reduzir a necessidade de reagentes químicos uma vez que os radicais oxidantes são produzidos ao longo do processo enquanto o fotocatalisador permanece virtualmente inalterado. Portanto, a busca por fotocatalisadores ativos e estáveis é uma ação com potencial de aportar significativos benefícios ao tratamento de efluentes e, conseqüentemente, à conservação do meio ambiente. Neste sentido, existe na literatura a indicação do potencial de uso de ferritas, e portanto são necessários estudos que permitam compreender e provar a eficácia técnica dos mesmos. Neste trabalho estudou a produção de ferritas mistas de níquel e cobre nas proporções de 20%-80% e 80%-20% através do método de coprecipitação EDTA-Citrato na temperatura de 700°C de calcinação e a sua aplicação na descoloração de efluentes sintéticos contendo rodamina B sempre na presença de ar atmosférico e de agentes oxidantes. As caracterizações foram realizadas por difração de raios-X, equação de Scherrer para o tamanho do cristalito, microscopia eletrônica, e espectroscopia de refletância difusa, identificamos as fases cristalinas produzidas, suas morfologias e faixa de absorção de radiação ultravioleta e visível. Através de experimentos em batelada de degradação de rodamina B sob radiação controlada identificamos a atividade catalítica de cada material, correlacionando o mesmo com sua composição química. Os resultados são satisfatórios para o objetivo proposto e apresentam fatos relevantes para a compreensão do papel das ferritas mistas na descoloração de efluente contaminado com rodamina B.

Palavras-chave: Ferritas mistas de níquel e cobre, EDTA-Citrato, fotocatalise heterogênea, efluentes sintéticos, Rodamina B.

INTRODUÇÃO

A primeira revolução industrial, no século XVIII, desencadeou um enorme avanço global durante todos esses anos, porém em decorrência da crescente industrialização, a poluição ambiental também aumentou demasiadamente, causando danos irreversíveis ao meio ambiente. Somente no século XX, com a conferência de Estocolmo, começou-se a buscar medidas para diminuir a poluição em todos os ambientes, focando grande parte da comunidade científica buscar soluções para remediar esse problema.

O ambiente aquático sofre profundamente com poluição. Os efluentes gerados pelas indústrias, principalmente a têxtil, possuem composições heterogêneas, alta coloração, com grande demanda química de oxigênio, entre outros fatores, como pH flutuante, metais pesados, sólidos suspensos e compostos orgânicos, que possuem resistência a tratamentos convencionais⁽¹⁾. A partir disso surge a necessidade da utilização de tratamentos mais eficientes, como os Processos Oxidativos Avançados (POA's), onde ocorre a transformação de contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos a partir de radicais livres, como a hidroxila (HO•)⁽²⁾.

A fotocatalise heterogênea é um processo no qual utiliza-se uma fonte luminosa e um fotocatalisador que permanece em suspensão na solução, o catalisador é semicondutor e ativado por uma fonte luminosa em virtude do pequeno bandgap, ocasionando uma transição eletrônica e conseqüentemente a geração de sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar as reações químicas, degradando os componentes orgânicos^(3,4). Vários materiais podem ser utilizados como catalisadores semicondutores, e entre eles, encontram-se as ferritas.

Ferritas são materiais cerâmicos magnéticos que possuem estrutura cristalina e fórmula geral MFe_2O_4 , onde M representa cátions de metais de transição podendo-se apresentar-se em composições variadas, ocasionando mudanças nas propriedades magnéticas, ópticas e elétricas de tais⁽⁵⁾. A ferrita de níquel é um material que vem se destacando devido a sua estrutura de espinélio completamente invertida apresentando ótimas propriedades magnéticas, enquanto a ferrita de cobre apresenta uma mistura em seu espinélio, configurando propriedades semicondutoras e apresentando aplicações como ímãs, dessa forma a substituição do níquel no cobre provoca alterações nas propriedades do material, como resistividade elétrica, permeabilidade magnética, entre outros^(6,7).

Em vista disso, utilizou-se ferritas de níquel e cobre ($Ni_xCu_{1-x}Fe_2O_4$), em diferentes composições ($x = 0; 0,2; 0,8; 1$), sintetizadas pelo método de complexação combinado EDTA-Citrato, para avaliar o efeito na degradação fotocatalítica do corante Rodamina B, simulando efluentes de indústrias têxteis.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os pós de $Ni_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0; 0,2; 0,8$ e 1), denominados x0, x20, x80, x100, foram sintetizados pelo método de complexação EDTA-citrato⁽⁸⁾ através do seguinte procedimento: EDTA Ácido ($C_{10}H_{16}N_2O_8$, 99,4%, Synth) foi diluído em hidróxido de amônio (NH_4OH , 27%, Synth) na proporção de $1kg:10^{-2}m^3$ sob agitação e temperatura controlada (313,15 K) durante 900 segundos, solução 1. Após, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (98%, Sigma Aldrich), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (97%, Isofar) e $Cu(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ (98%, Synth), respectivamente, foram adicionados à Solução 1, em quantidade estequiométrica referente a cada composição, mantendo temperatura constante e agitação por 900 segundos, resultando na Solução 2. Ácido cítrico ($C_6H_8O_7$, 99,5%, Synth) foi adicionado à Solução 2, NH_4OH foi usado para ajustar o pH até 9, e a temperatura foi aumentada (353,15 K), a solução foi mantida nessas condições até a formação do gel organometálico. O gel passou por um pré-tratamento térmico, a 503,15 K por 10800 segundos, a fim de eliminar a água e o hidróxido de amônio ainda presentes em excesso no gel, dando origem aos precursores $Ni_xCu_{1-x}Fe_2O_4$, que posteriormente foram submetidos a um tratamento térmico para obtenção

dos pós finais a 973,15 K por 14400 segundos. A razão molar de ácido EDTA, ácido cítrico e íons metálicos utilizados para a síntese dos pós cerâmicos foi de 1:1,5:1, respectivamente.

As análises de difração de raios-X (DRX) foram utilizadas para analisar o comportamento e evolução das fases cristalógraficas de $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. As medidas foram obtidas com um difratômetro Shimadzu DRX-7000, utilizando $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). As análises de microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG), foram realizadas em um aparelho Auriga, da Carl Zeiss. Para análise de band gap foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis Cary no comprimento de onda variando de 400-700 nm em temperatura ambiente.

As atividades de $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (x0, x20, x80 e x100), via fotocatalise heterogênea, foram avaliadas utilizando soluções preparadas com rodamina B (RhB) 10 ppm, utilizando uma lâmpada OSRAM ULTRA-VITALUX 300 W, cujo filamento de tungstênio gera uma radiação semelhante ao espectro solar. O sistema foi mantido à temperatura ambiente (298,15 K) e agitação constante, com auxílio de uma purga de ar. Para estudar a eficácia dos materiais produzidos, os testes foram realizados com cada tipo de catalisador, variando a concentração de níquel, as cargas de catalisador foram distribuídas igualmente ($0,31 \text{ kg/m}^3$), o pH foi mantido próximo a 2. Em intervalos de tempo específicos (1800 segundos), amostras da solução foram coletadas, o catalisador foi separado por imã e a concentração da solução foi avaliada utilizando um espectrofotômetro UV-Vis com comprimento de onda de 556nm. Os experimentos foram realizados em duplicata para todas as amostras.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 mostra os resultados dos difratogramas de $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (x0, x20, x80 e x100). Para x0 e x20, observa-se a presença dos principais picos característicos da estrutura espinélio tetragonal (JCPDS nº 34-0425) com grupo espacial I41/amd caracterizando a estrutura da ferrita de cobre. Os picos de x20 apresentaram menor intensidade, assim como alguns picos semelhantes à cartas referentes a ferrita de níquel indicando a presença do metal. Para x80 e x100, também observou-se a presença dos principais picos característicos da estrutura espinélio cúbico (JCPDS 74-2081) com grupo espacial Fd-3m caracterizando a estrutura de ferrita de níquel, os picos para x80 apresentaram menor intensidade assim como identificou-se a presença do cobre em sua composição.

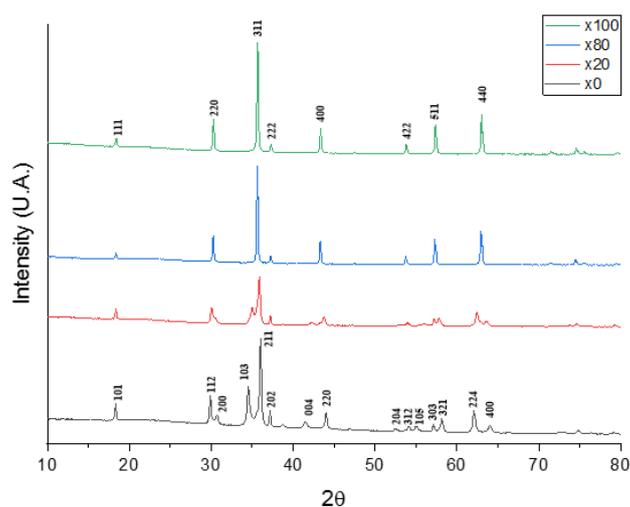


Figura 1: Padrões de DRX dos nanocristais de $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sintetizados.

Utilizando os dados da difração de raios X e a equação de Scherrer (A), estimou-se o tamanho dos cristalitos das ferritas com valor médio de 51,59 nm, 47,53 nm, 81,75 nm e 75,43 nm, em ordem x0, x20, x80 e x100, respectivamente. Avaliou-se que a adição de níquel à 20% (x20), à ferrita de cobre, faz com que diminua o tamanho médio do cristalito, em reação a ferrita de cobre puro (x0). Enquanto para a ferrita de níquel puro (x100) comparada a com adição de cobre (x80), houve um aumento do tamanho médio do cristalito.

$$L = \frac{0,9 * \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (A)$$

A figura 2, apresenta as morfologias das amostras obtidas por MEV-FEG. Nas amostras que possuem maior quantidade de cobre é possível verificar partículas irregulares em tamanho e formas, também é possível identificar a presença de alguns bastões que podem representar a existência de óxido de ferro, que também foi observado no DRX. Quanto as amostras com maior quantidade de níquel é possível verificar a formação de triângulos, que é uma característica do método de síntese, já identificado por outros autores^(8,9).

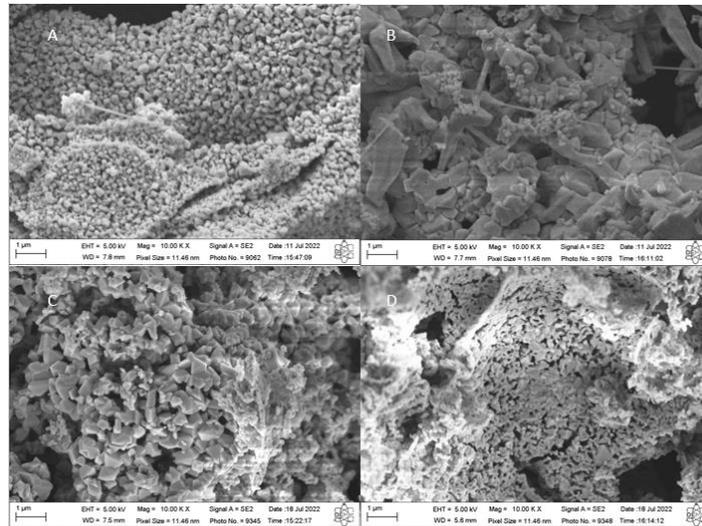


Figura 2: Microscopia eletrônica de varredura para as amostras de $Ni_xCu_{1-x}Fe_2O_4$, x0(A), x20 (B), x80 (C), x100 (D).

O band gap é um fator crucial para que qualquer fotocatalisador funcione eficientemente em uma determinada faixa óptica. Os band gaps das nanoestruturas de $Ni_xCu_{1-x}Fe_2O_4$, x0, x20, x80e x100, sintetizadas foram calculados usando espectroscopia de refletância difusa no UV-visível através da equação de Tauc (B) obtendo um valores de 1,83 eV, 1,9 eV, 1,95 eV e 2,05 eV, respectivamente. As ferritas são capazes de absorver uma quantidade de luz considerável na região do visível, em função da excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução.

$$\alpha(h\nu)^2 = k. (h\nu - E_{gap}) \quad (B)$$

A influência das composições das ferritas foi estudada na degradação de RhB por fotocatalise heterogênea, como mostrado na figura 3. A figura 3 (a) permite-nos avaliar que a presença de ferrita promove um efeito positivo na degradação do corante, dado que todas as reações contendo os materiais foram mais eficientes do que a fotólise.

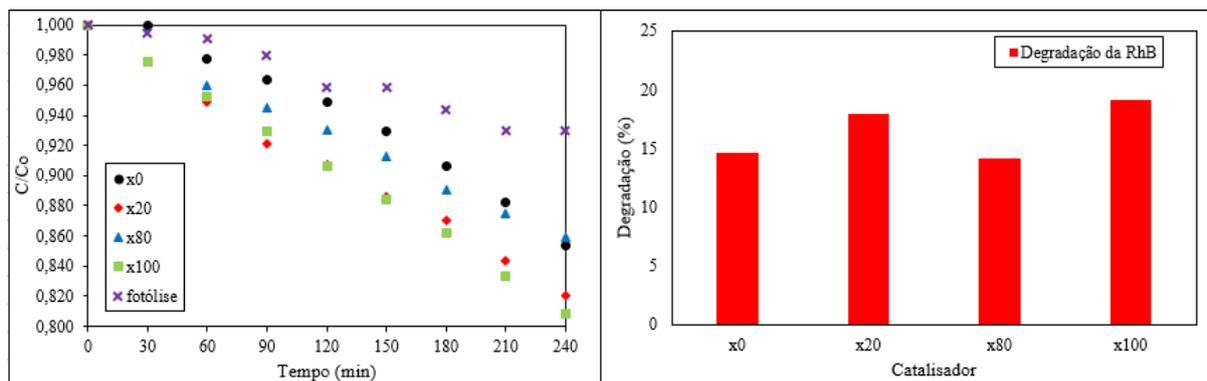


Figura 3: Fotodegradação da RhB durante o tempo, sem catalisador, e com a presença de todos os catalisadores (x0, x20, x80 e x100) (a). Efeitos da composição dos catalisadores na degradação da RhB por fotocatalise heterogênea (b).

Apesar da degradação por fotocatalise heterogênea ser menor do que a esperada é possível avaliar a influência da composição do material, a partir da figura 3 (b). Nota-se que ao adicionar uma pequena quantidade de níquel a ferrita de cobre, a eficiência da reação é melhorada, enquanto ao adicionar uma pequena quantidade de cobre a ferrita de níquel ocorre o efeito inverso. Sendo assim, diz-se que a $Ni_{0,2}Cu_{0,8}Fe_2O_4$ e $NiFe_2O_4$, apresentam melhores propriedades fotocatalisadoras do que as demais ferritas.

CONCLUSÕES

As nanopartículas de $Ni_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ foram produzidas com sucesso pelo método EDTA-Citrato, gerando um material cristalino com bons valores de energia de bandgap que atribuem a eles potenciais propriedades fotocatalisadoras. De acordo com os resultados apresentados, é possível concluir que esse material degradam a Rodamina B e que $Ni_{0,2}Cu_{0,8}Fe_2O_4$ e $NiFe_2O_4$ exibiram melhores resultados. E sugere-se a investigações futuras a introdução do agente oxidante peróxido de hidrogênio que favorece o início da reação, sendo passível a melhores resultados de degradação, no processo denominado foto-fenton heterogêneo.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado pelo Laboratório de Materiais Nanoestruturados e Reatores Catalíticos (LAMNRC), da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), financiado pelo CNPq.

REFERÊNCIAS

1. DA FONSECA ARAUJO, F. V.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H_2O_2/UV . Química Nova, v. 29, n. 1, p. 11–14, 2006.
2. ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O_3 , $H_2O_2/UV-C$ and $TiO_2/UV-A$ processes. Water Research, v. 36, n. 5, p. 1143-1154, 2002.
3. HENDERSON, M. A surface science perspective on TiO_2 photocatalysis. Surface Science Reports, Richland, v.66, n. 6-7, p. 195-287, 2011.
4. NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F.; A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. Química Nova, v.21, p.69-72, 1998.

5. KHARISOV, B. I.; DIAS, H.v. R.; KHARISSOVA, O. V. Mini-review: ferrite nanoparticles in the catalysis. *Arabian Journal Of Chemistry*, v. 12, n. 7, p. 1234- 1246, 2019.
6. GAYATHRI MANJU, B., RAJI, P. Biological synthesis, characterization, and antibacterial activity of nickel-doped copper ferrite nanoparticles. *Appl. Phys. A*, v 125, n 313, 2019.
7. DHIWAHAR, A. T. et al., Improved photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light and magnetic properties using microwave combustion grown Ni doped copper ferrite spinel nanoparticles, *Solid State Sciences*, v. 113, 2021.
8. RODRIGUES. M. V. Síntese e caracterização de ferritas mistas de níquel e cobre pelo método de complexação combinado EDTA/Citrato. 2020, 98p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
9. SILVA, M. M. S. Nanoferritas de níquel multifuncionais: produção, propriedades e aplicações. 2022. 156p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

NICKEL AND COPPER FERRITES AND APPLICATIONS IN THE PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF RODAMINE B

ABSTRACT

The concerns about environmental conservation have increased over the last few years, encouraging researchers to seek ways to expand industrial production and, at the same time, reduce the pollution caused by this activity. In view of to the treatment of liquid effluents, several techniques were developed and are applied today, such as adsorption, flotation, flocculation, simple and advanced chemical oxidation. Among the latter, the use of photochemical processes through the use and in-situ production of oxidizing agents stands out. Heterogeneous photocatalysis plays a key role in this area by reducing the need for chemical reagents since oxidant radicals are produced throughout the process while the photocatalyst remains virtually unchanged. Therefore, the search for active and stable photocatalysts is an action with the potential to bring significant benefits to the treatment of effluents and, consequently, to the conservation of the environment. In that sense, there is an indication in the literature of the potential use of ferrites, however studies are needed to understand and prove their technical effectiveness. Our work studied the production of mixed nickel and copper ferrites in the proportions of 20%-80% and 80%-20% through the EDTA-Citrate coprecipitation method at a calcination temperature of 700°C and their application in the decolorization of synthetic effluents. containing rhodamine B always in the presence of atmospheric air and oxidizing agents. The characterizations by X-ray diffraction, Scherrer equation crystallite size were performed, electron microscopy, and diffuse reflectance spectroscopy we identified the crystalline phases produced, their morphologies and absorption range of ultraviolet and visible radiation. Through experiments in batch degradation of rhodamine B under controlled radiation, we identified the catalytic activity of each material, correlating it with its chemical composition. The results are satisfactory for the proposed objective and present relevant facts for the understanding of the role of mixed ferrites in the discoloration of effluent contaminated with rhodamine B.

Keywords: *Nickel and copper mixed ferrites, EDTA-Citrate, heterogeneous photocatalysis, synthetic effluents, Rhodamine B.*