



## Síntese e estudo da atividade fotocatalítica de dióxido de titânio co-dopado com samário e óxido de grafeno

**Alessandra Hoerning<sup>1</sup>, Gidiane Scaratti<sup>2</sup>,  
Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal de Santa Catarina (alessandrah@hotmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal de Santa Catarina (gidiane@gmail.com)

<sup>3</sup> Universidade Federal de Santa Catarina (reginaperaltamoreira@gmail.com)

### Resumo

O dióxido de titânio foi co-dopado com samário e óxido de grafeno via rota hidrotérmica e calcinado a 600°C durante 3 horas. Foram avaliadas dopagens com teor de samário variando entre 0,1% e 1,2%. A atividade fotocatalítica aumenta com o aumento de samário, atingindo um máximo em 0,7% e depois diminui. Em conjunto com o óxido de grafeno, é observado um efeito sinérgico. Sendo que o photocatalisador 5%GO-0,7%Sm/P25 apresenta uma velocidade de reação 5,5 vezes maior que o P25 puro, e consegue remover 100% do azul de metileno. O bom desempenho se deve a alta capacidade de adsorção do óxido de grafeno e redução da recombinação eletrônica. O samário permite uma separação eletrônica mais eficiente devido ao seu orbital 4f e o grafeno acelera essa separação.

Palavras-chave: Samário. Óxido de grafeno. Atividade fotocatalítica.

Área Temática: Tecnologias ambientais.

## **Doping of titanium dioxide with samarium and graphene oxide: synthesis and study of photocatalytic activity**

### *Abstract*

*Doping of titanium dioxide with samarium and graphene oxide by hydrothermal method was studied. Amount of samarium was varied between 0.1% and 1.2%. The best photocatalytic activity was obtained with 0.7% of samarium. A synergistic effect is observed when co-doping with graphene oxide (5%GO-0.7%Sm/P25), achieving 100% of methylene blue removal, with a reaction rate 5.5 times greater than P25. The better performance is due to the high adsorption capacity of graphene oxide and the reduction of the electronic recombination by the presence of samarium. Samarium allows a more efficient electronic separation in its 4f orbital and the graphene oxide accelerates it.*

*Key words: Samarium. Graphene oxide. Photocatalytic activity.*

*Theme Area: Environmental Technologies*



## 1 Introdução

Segundo Nogueira e Jardim (1998), a fotocatálise heterogênea apresenta grande potencial de aplicação como método de descontaminação tanto em fase aquosa como gasosa considerando vários fatores que vão desde sua eficiência até o custo envolvido no processo.

Entre os semicondutores comuns utilizados como catalisadores, como óxido de ferro, óxido de cobre, e o óxido de zinco, o dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) tem sido amplamente estudado e utilizado em muitas aplicações fotocatalíticas (MIAO et al., 2016). O  $TiO_2$  é o mais amplamente estudado devido principalmente à seu baixo custo, fácil disponibilidade, não toxicidade, fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH. O  $TiO_2$ , sob a forma de pó, pode ser sintetizado por precipitação alcalina, decomposição térmica, síntese hidrotérmica (ZHAN et al., 2016), sol-gel (LA CRUZ et al., 2010) e outras rotas.

O  $TiO_2$  tem seu uso limitado na região ultravioleta (comprimento de onda  $< 400$  nm) e também está propenso a sofrer o efeito de recombinação eletrônica, o que reduz a geração de radicais livre e torna o processo de fotocatálise menos eficiente. Estudos relatam alternativas para aumentar a região de absorção de luz e reduzir a recombinação eletrônica. Sugere-se a dopagem com não-metal, dopagem com metal, co-dopagem com metal e não metal, síntese de compósitos com outros catalisadores e síntese com grafeno.

A fim de melhorar a eficiência do  $TiO_2$ , Alim, Lintang e Yuliaty (2016), preparam uma série de compósitos de óxido de grafeno (GO) reduzido (0,5 – 5% em peso) e  $TiO_2$ . Na remoção fotocatalítica de fenol, todos os compósitos de  $TiO_2$ -RGO mostraram melhores atividades fotocatalíticas do que o  $TiO_2$  sob irradiação de luz UV. A atividade do  $TiO_2$  foi aprimorada mais de duas vezes com a adição do GO com a quantidade ideal (3% em peso). Foi proposto que o bom desempenho fotocatalítico obtido nos compósitos foram causados pela supressão bem sucedida da recombinação elétron-lacuna pelo RGO no  $TiO_2$ .

Cong et al. (2013) avaliaram as atividades fotocatalíticas dos nanocompósitos  $TiO_2$ -GO na degradação do azul de metíleno (AM) sob irradiação de luz visível. Os nanocompositos  $TiO_2$ -GO apresentam maior atividade fotocatalítica, incluindo excelente capacidade de adsorção e capacidade de foto-degradação. As constantes de taxa de primeira ordem dos fotocatalisadores preparados para AM são cerca de duas vezes maiores do que a de P25 (Evonik).

Basheer (2013) pesquisou a degradação fotocatalítica de alquilfenóis em amostras de água residual. Os compostos de dióxido de titânio-grafeno apresentaram maior eficiência na fotodegradação quando comparados com o  $TiO_2$  puro.

Os metais raros ou os elementos das terras raras são um grupo de 17 elementos químicos na tabela periódica e incluem o escândio (Sc), o ítrio (Y) e os 15 lantanídeos. Esses metais que tem o orbital 4f ocupado incompletamente e os orbitais 5d vazios geralmente servem como catalisadores ou promovem a catálise (TEH; MOHAMED, 2011).

Vários estudos foram realizados com o objetivo de estender a resposta ótica à região da luz visível e diminuir a taxa de recombinação dos pares de elétron-lacunas por doping seletivo de  $TiO_2$  com íons metálicos ou com espécies não metálicas. Nos últimos anos, o doping com metais de terras raras provou ser um método eficiente para melhorar as propriedades fotocatalíticas do  $TiO_2$  porque os orbitais f dos lantanídeos podem formar complexos com várias bases de Lewis e, assim, concentrar os substratos na superfície  $TiO_2$  (BELLARDITA et al., 2011).

O objetivo desse trabalho é o desenvolvimento de novos catalisadores que apresentem maior fotoatividade, reduzindo a taxa de recombinação dos pares de elétron-lacunas co-dopando o dióxido de titânio com samário (Sm) e GO.



## 2 Metodologia

Na síntese das nanopartículas foram utilizados os seguintes reagentes: Aeroxide TiO<sub>2</sub> P25 (Evonik), Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich), Álcool etílico P.A. 99,8% (Neon), Azul de metileno (Lafan), L-Histidina P.A.(Vetec) e Dimetilsufóxido P.A. (Vetec).

### 2.1 Preparação dos compósitos de GO-Sm/P25

Os catalisadores dopados com Sm foram sintetizados por meio de rota hidrotérmica. Inicialmente Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (0,4 – 1,2% w/w em relação ao P25) foi sonicado por 1 hora em solução de água destilada. Sendo adicionado na sequencia o P25 e a mistura foi sonicada por mais 2 horas (solução A). O material foi então filtrado e seco em estufa por 24 horas, e calcinado a 600°C durante 3 horas.

Para a preparação dos catalisadores co-dopados, o óxido de grafeno (1 – 5% w/w em relação ao P25) foi sonicado por 1 hora em solução de água destilada e álcool etílico (2:1) (solução B). Na sequencia a solução B foi adicionada à solução A e a mistura foi sonicada por mais 1 hora. O material foi colocado num autoclave por 3 horas em estufa à 120°C. O material foi então filtrado e seco em estufa por 24 horas, e calcinado a 600°C durante 3 horas.

### 2.2 Determinação da atividade fotocatalítica

As cinéticas foram realizadas em triplicata, utilizando um reator com capacidade de 900 mL, equipado com uma lâmpada UV de baixa pressão de mercúrio de 18 W (254 nm). Utilizou-se uma concentração de catalisador de 0,5 g/ L e o composto a ser degradado foi o azul de metileno (AM) (10 mg/L). A amostra foi agitada durante uma hora na ausência de luz, para permitir a adsorção da amostra pelo catalisador, garantindo assim o equilíbrio de adsorção do AM na superfície do catalisador.

A lâmpada foi ligada e aguardou-se 5 min para estabilizar a intensidade de irradiação antes de ser colocada no reator. Iniciada a cinética foram retiradas amostras ao longo do tempo, que foram centrifugadas e posteriormente analisados a sua absorbância no espectrofotômetro UV-Vis, modelo HACH DR5000, no  $\lambda=665\text{nm}$ .

### 2.3 Avaliação das espécies reativas de oxigênio

Para determinar as espécies reativas de oxigênio que agem na degradação do azul de metileno pelo P25 e pelos melhores fotocatalisadores dopados e co-dopados, utilizou-se a metodologia com reagentes sequestrantes de radicais. Como sequestrante do oxigênio singlete foi utilizado 5 mM de L-Histidina e como sequestrante do radical hidroxila foi utilizado 10 mM de dimetilsufóxido. O uso de sequestrantes inibe ou retarda a degradação do AM conforme o seqüestro dos radicais oxidantes, portanto a leitura da absorbância via espectrofotômetro UV-Vis proporciona uma medida da cinética de degradação. O experimento foi realizado conforme descrito acima na metodologia de determinação da atividade fotocatalítica.

## 3 Resultados

### 3.1 Adsorção

A suspensão foi agitada magneticamente durante 3 h na ausência de luz para alcançar o equilíbrio de adsorção-dessorção do substrato no catalisador. A figura 1 mostra o percentual

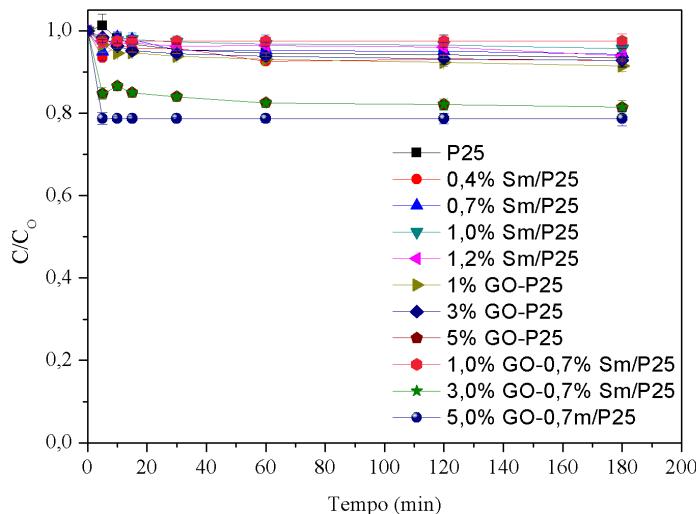


de azul de metileno adsorvido ao longo do tempo. A porcentagem foi calculada a partir de  $(1 - C / C_0) \times 100$  onde  $C$  e  $C_0$  representam a concentração de equilíbrio e a concentração inicial de AM. As amostras contendo óxido de grafeno apresentam maior capacidade adsorptiva em relação à amostra pura e as dopadas com Sm. Para Cong et al. (2013) a adsorção é favorecida pela elevada área superficial do GO.

Não foi observado diferença significativa entre a amostra pura e as carregadas com Sm, ao contrário do relatado por Bellardita et al. (2011) que observou uma capacidade de adsorção superior das amostras dopadas com Sm.

Foi observado também que após o intervalo de 60 minutos a taxa de adsorção permanece constante para todas as amostras.

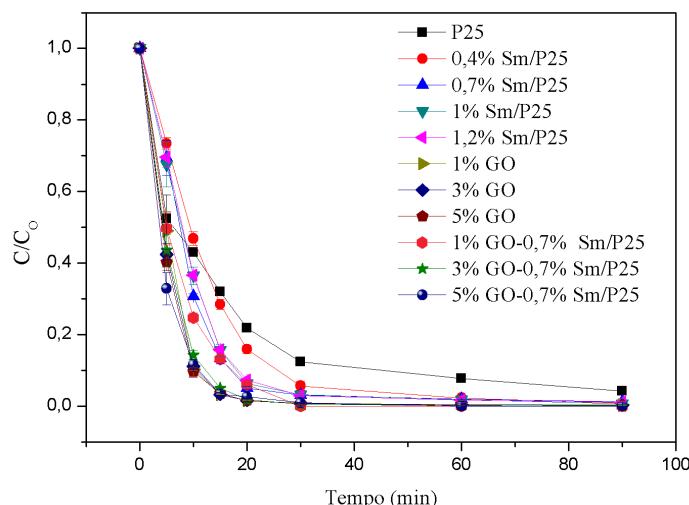
Figura 1 – Cinéticas de adsorção com azul de metileno



### 3.2 Atividade fotocatalítica

A degradação do azul de metileno na presença dos catalisadores está representada na figura 2, onde é observado a degradação quase total do AM ao final de 90 minutos. A amostra de P25 é a menos ativa, seguida das amostras dopadas com samário. As amostras dopadas e co-dopadas com GO apresentam maior atividade fotocatalítica.

Figura 2 – Cinéticas de degradação do azul de metileno





## 6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

As constantes cinéticas (k) para a remoção de AM pelos diversos catalisadores, por irradiação de luz UV, foram calculadas pelo uso do método integral, ajustado ao modelo de reação de pseudo primeira ordem:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt \quad (1)$$

onde C é a concentração da solução de AM no tempo de irradiação t em minutos e C<sub>0</sub> é a concentração inicial da solução de AM. A tabela 1 mostra que as constantes cinéticas obtidas pelo uso da eq. (1) aumentam com a dopagem de Sm e/ou GO. A amostra de 5%GO-0,7%Sm/P25 apresenta a maior fotoatividade, com a constante cinética 5,5 vezes maior que o P25.

Os coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>), na tabela 1 acima de 0,97 demonstram que o ajuste ao modelo de pseudo primeira ordem foi adequado.

A dopagem com samário e grafeno aumentam o percentual de remoção do corante acima de 98%, enquanto o catalisador não dopado alcança uma remoção de 82%.

Tabela 1 – Cinética do azul de metileno

Compósito	k (10 <sup>1</sup> ) (min <sup>-1</sup> )	Erro (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	% Remoção (90 min)
P25	0,773	0,031	0,995	82,03
0,4%Sm / P25	0,865	0,033	0,982	99,19
0,7%Sm / P25	1,406	0,078	0,981	98,71
1,0%Sm / P25	1,291	0,105	0,972	99,29
1,2%Sm / P25	1,226	0,005	0,970	98,93
1%GO-P25	2,161	0,033	0,988	99,56
3%GO-P25	2,210	0,019	0,990	99,74
5%GO-P25	2,161	0,042	0,977	100,00
1%GO-0,7%Sm / P25	2,552	0,307	0,999	100,00
3%GO-0,7%Sm / P25	2,143	0,021	0,995	99,91
5%GO-0,7%Sm / P25	4,307	0,152	0,998	100,00

O experimento demonstrou que todos os catalisadores dopados com samário apresentam maiores atividades de degradação do que o catalisador puro. Ao contrário do observado por Du et al. (2008) que produziu compósitos de Sm/P25 (com calcinação a 600°C) onde a adição de terras raras diminuem a atividade. A fotoatividade aumentou com o aumento do teor de Sm, atingiu um máximo e depois diminuiu (XIAO, Qi et AL.,2008). Os resultados indicam melhor desempenho photocatalítico para o 0,7%Sm/P25. Saif e Abdelmottaleb (2007) também observaram um maior desempenho na presença de 0,7% Sm. Uma fotoreatividade melhor na presença de Sm é devido a uma maior separação dos pares elétron-lacunas gerados, sendo que Sm em excesso favorece a recombinação, portanto existe uma quantidade ótima (PAOLA et al.,2011). O aumento da atividade photocatalítica foi devido à maior adsorção e à transição eletrônica no orbital 4f (STENGL; BAKARDJIEVA; MURAFA, 2009).

As amostras carregadas com GO apresentam pequena diferença nas constantes cinéticas, as quais considerando o erro obtido, pode-se assumir que são praticamente iguais. Uma maior atividade photocatalítica pode ser alcançada devido à grande área superficial do óxido de grafeno, juntamente com sua alta capacidade de adsorção (LIN; WANG; XU, 2017).



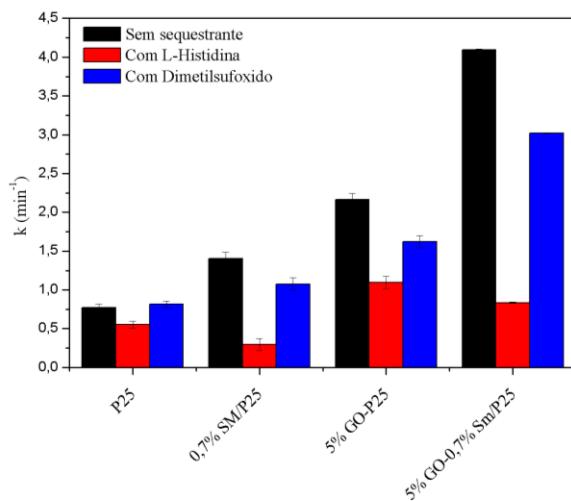
Alim, Lintang e Yuliati (2016), propuseram que o bom desempenho photocatalítico obtido nos compósitos foram causados pela supressão bem sucedida da recombinação elétron-lacuna pelo GO no TiO<sub>2</sub>.

Para Nguyen-phan et al. (2011), o óxido de grafeno funcionou como adsorvente, receptor de elétrons e fotossensibilizador para melhorar eficientemente a fotodecomposição do corante. Também permite uma separação rápida e efetiva de carga (ZHANG et al., 2010).

### 3.3 Determinação das espécies reativas de oxigênio

Os resultados são apresentados na figura 3, onde pode ser observado que adicionando L-Histidina à solução, o mesmo inibe acima de 50% a atividade photocatalítica para todos os catalisadores dopados. Indicando que o mecanismo de degradação do AM depende da formação de radicais de oxigênio singlete. Já a adição do dimetilsulfóxido inibe cerca de 25% a atividade photocatalítica, indicando uma pequena redução no processo de degradação do AM. A reação com P25 sofre menor inibição, indicando que praticamente todos os radicais livres gerados estão envolvidos na degradação.

Figura 3 – Constantes de velocidade  $k$  obtidas na presença e na ausência de sequestrantes de radicais livres (10mg/L de azul de metileno, 5mM de L-histidina, 10mM de dimetilsulfóxido e 0,5 g/L de catalisador)



## 4 Conclusão

O dióxido de titânio foi sintetizado com sucesso via rota hidrotérmica. A atividade photocatalítica aumenta com o aumento de samário, atingindo um máximo em 0,7% e depois diminui. Em conjunto com o óxido de grafeno, é observado um efeito sinérgico. Sendo que o photocatalisador 5%GO-0,7%Sm/P25 apresenta uma velocidade de reação 5,5 vezes maior que o P25 puro, removendo 100% do azul de metileno. O bom desempenho se deve a alta capacidade de adsorção do óxido de grafeno e redução da recombinação eletrônica. O samário permite uma separação eletrônica mais eficiente devido ao seu orbital 4f e o grafeno acelera essa separação.

O mecanismo de degradação do azul de metileno é mediado pelas reações superficiais responsáveis pela geração dos radicais livres presentes no meio, principalmente aquelas envolvendo a produção dos radicais de oxigênio singlete.



## Referências

- ALIM, Nor Shuhada; LINTANG, Hendrik O.; YULIATI, Leny. Photocatalytic removal of phenol over titanium dioxidereduced graphene oxide photocatalyst. **Iop Conf. Series: Materials Science And Engineering.** [S.I], p. 1-7. maio 2016.
- CONG, Ye et al. Anchoring a uniform TiO<sub>2</sub> layer on graphene oxide sheets as an efficient visible light photocatalyst. **Applied Surface Science.** [S.I], p. 400-407. jun. 2013.
- BASHEER, Chanbasha. Application of Titanium Dioxide-Graphene Composite Material for Photocatalytic Degradation of Alkylphenols. **Journal Of Chemistry.** [S.I], p. 1-10. jan. 2013.
- BELLARDITA, M. et al. Preparation and photoactivity of samarium loaded anatase, brookite and rutile catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental.** Itália, p. 291-299. jan. 2011.
- DU, P. et al. The effect of surface OH-population on the photocatalytic activity of rare earth-doped P25-TiO<sub>2</sub> in methylene blue degradation. **Journal Of Catalysis.** [S.I], p. 75-80. out. 2008.
- LACRUZ, D. de et al. TiO<sub>2</sub> doped with Sm<sup>3+</sup> by sol-gel: Synthesis, characterization and photocatalytic activity of diuron under solar light. **Catalysis Today.** Mexico, p. 152-158. out. 2010.
- MIAO, Ran et al. Mesoporous TiO<sub>2</sub> modified with carbon quantum dots as a high-performance visible light photocatalyst. **Applied Catalysis B: Environmental.** Estados Unidos, p. 26-38. fev. 2016.
- NOGUEIRA, Raquel F. P.; JARDIM, Wilson F.. A fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, Campinas, v. 1, n. 21, p.69-72, jan. 1998.
- PAOLA, A. di et al. Preparation of Sm-loaded brookite TiO<sub>2</sub> photocatalysts. **Catalysis Today.** [S.I], p. 35-40. jan. 2011.
- SAIF, Mona; ABDEL-MOTTALEB, M.s.a.. Titanium dioxide nanomaterial doped with trivalent lanthanide ions of Tb, Eu and Sm: Preparation, characterization and potential applications. **Inorganica Chimica Acta**, [S.I.], v. 360, n. 9, p.2863-2874, jun. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2006.12.052>.
- STENGL, Václav; BAKARDJIEVA, Snejana; MURAFA, Nataliya. Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Materials Chemistry And Physics.** [S.I], p. 217-226. set. 2009.
- TEH, Chao Min; MOHAMED, Abdul Rahman. Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review. **Journal Of Alloys And Compounds.** [S.I], p. 1648-1660. jan. 2011.
- XIAO, Qi et al. Characterization and photocatalytic activity of Sm<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystalline prepared by low temperature combustion method. **Journal Of Alloys And Compounds.** China, p. 426-431. jan. 2008.



## 6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

ZHAN, Yanyan et al. Calcination of reduced graphene oxide decorated TiO<sub>2</sub> composites for recovery and reuse in photocatalytic applications. **Ceramics International**. China, p. 1150-1159. out. 2016.