

Síntese de nanopartículas de titanato de sódio e comparação de seu desempenho em relação ao TiO₂ na fotocatalise do corante azul de metileno

(Synthesis of sodium titanate nanoparticles and comparison of its performance in relation to TiO₂ in the photocatalysis of methylene blue dye)

G. L. Oliveira¹; M. Andreoli¹, N. Ortiz¹, L. A. Genova¹

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN

Av. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária – CEP: 05508-000 – São Paulo

e-mail: gabrielimaoliveira@gmail.com

Resumo

A utilização de processos oxidativos avançados (POA's) para tratamento de efluentes industriais vem recebendo muita atenção. A fotocatalise heterogênea é o mais promissor dos POA'S em desenvolvimento. TiO₂ e seus compostos semicondutores despertam grande interesse devido sua estabilidade térmica e química e baixo custo. Neste estudo é apresentada metodologia para a síntese hidrotérmica de nanopartículas de titanato de sódio (TNS). Este material, juntamente com um TiO₂ comercial (Degussa-P25), foi caracterizado por DRX, área superficial específica e tamanho e distribuição de poros (BET-BJH), e microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM). Destaca-se a elevada área superficial (320 m²/g) e elevado volume de poros (0,62 cm³/g) do TNS. Ensaio de degradação fotocatalítica mostraram que o TNS adsorveu praticamente todo o corante da solução, não se podendo avaliar seu potencial fotocatalisador. Quanto ao P-25 não se observou adsorção do corante, e com a irradiação UV a degradação foi de 55% após 400 minutos de irradiação.

Palavras chave: processos oxidativos avançados, fotocatalise heterogênea, óxido de titânio, titanato de sódio.

Abstract

The use of advanced oxidative processes (POAs) to treat industrial effluents has received much attention. Heterogeneous photocatalysis is the most promising of the POA's under development. TiO₂ and its semiconductor compounds arouse great interest due to its thermal and chemical stability and low cost. This study presents a methodology for the hydrothermal synthesis of sodium titanate nanoparticles (TNS). This material, together with a commercial TiO₂ (Degussa-P25), was characterized by DRX, specific surface area and pore size and distribution (BET-BJH), and scanning electron microscopy (SEM-FEG). The high surface area (320 m² / g) and high pore volume (0.62 cm³ / g) of the TNS are highlighted. Photocatalytic degradation tests showed that TNS adsorbed almost all of the solution dye, and its photocatalyst potential could not be evaluated. As for P-25 no adsorption of the dye was observed, and with UV irradiation the degradation was 55% after 400 minutes of irradiation.

Keywords: advanced oxidative processes, heterogeneous photocatalysis, titanium oxide, sodium titanate.

INTRODUÇÃO

O destino dos efluentes produzidos nas indústrias sempre foi objeto de conflito entre empresários e ambientalistas. A inexistência de um processo padronizado e eficaz para tratar grande parte desses efluentes ocasiona seu descarte nos corpos hídricos, o que é motivo de preocupação para os órgãos de proteção do meio ambiente bem como para a sociedade como um todo.

Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) surgem como alternativa aos processos convencionais hoje utilizados (Adsorção, Coagulação, sedimentação, filtração por membranas, e tratamentos químicos) para o tratamento de efluentes industriais. Uma vez que estes processos são pouco eficientes, envolvem altos custos operacionais e podem gerar poluentes secundários tóxicos para o ecossistema [1].

Os POA's são baseados na geração in situ de espécies altamente reativas ($\bullet\text{OH}$ e O_2^-) responsáveis por oxidar o poluente-alvo até a sua completa mineralização (CO_2 e H_2O) ou a compostos biodegradáveis não tóxicos. Dentre os diversos tipos de POA's, tem-se a fotocatalise heterogênea, a qual produz espécies oxidativas por meio de catalisadores semicondutores (TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , GaP e ZnS) [2].

As características que determinam o desempenho do semicondutor como fotocatalisador são: estrutura cristalina, defeitos, dopantes, impurezas, morfologia de superfície e interface, tamanho de partículas, área superficial, entre outros. O TiO_2 e outros semicondutores a base de Ti despertaram maior interesse devido ao seus elevados desempenhos na mineralização de diversos tipos de poluentes, por possuírem maior estabilidade térmica e química, melhores propriedades mecânicas e baixo custo [3].

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram comparados o TiO_2 comercial (Degussa-P25) e o Titanato de Sódio (TNS) sintetizado a partir do TiCl_3 via síntese hidrotérmica.

Para a obtenção do TNS sintetizou-se previamente o seu precursor via reação de precipitação de uma solução de tricloreto de Titânio (15% em volume de TiCl_3 diluído em 10% em volume de HCl) a partir do gotejamento lento de uma solução aquosa de hidróxido de

sódio 4M. A suspensão contendo o precipitado foi mantida em repouso à temperatura ambiente por 24h, sendo então filtrada e lavada repetidas vezes com água destilada para remover íons amônio e cloreto remanescentes.

O precipitado obtido com a filtração e lavagem foi colocado em um sistema de autoclave (recipiente de teflon) com a adição de, para cada grama do precipitado seco, 10 ml de uma solução aquosa de NaOH 10M. O sistema foi mantido a 160°C por 24h e ao final do processo o TNS resultante foi filtrado e lavado com água destilada até atingir o pH 7 e seco à temperatura ambiente.

Os pós (TNS e P-25) foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX), Análise da área superficial específica, tamanho e distribuição de poros pelo método BET e BJH, e Microscopia Eletrônica de Varredura.

Nos testes de fotocatalise, avaliou-se a eficiência dos dois diferentes pós na degradação do Azul de Metileno em solução aquosa. A partir de uma solução estoque de azul de Metileno (0,005g/L) retirou-se duas amostras de 400 mL, adicionando-se a cada uma 0,1g dos pós a serem avaliados (TNS e P-25). Para a avaliação do desempenho catalítico de cada composto, as soluções de azul de metileno contendo os pós foram mantidas sob agitação magnética dentro de uma câmara escura sob irradiação de duas lâmpadas UV (TOVALIGHT BLB T8 15W), sendo que antes de iniciar a irradiação UV adotou-se um “tempo negativo” de 60 minutos nos experimentos, ou seja, as amostras ficaram no escuro sob agitação por um tempo de 60 minutos (tempo pré-determinado anteriormente, no qual há uma estabilização da concentração do corante na suspensão, já que parte do mesmo foi adsorvido na superfície das partículas).

Após o “tempo negativo”, iniciando-se a irradiação UV, as suspensões foram mantidas sob agitação magnética, sendo retirada, a cada 15 minutos, uma alíquota de 15 mL da suspensão, que após centrifugação por 10 minutos (separando-se o pó), avaliou-se a capacidade de degradação do poluente por fotocatalise através da medida por espectrofotômetro UV-Vis, da concentração de azul de metileno restante na solução.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A difração de Raios X das nanopartículas de TNS é apresentada na Figura 1. Observa-se picos largos e de pouca intensidade, característicos de amostras com baixa cristalinidade. Em um processo de síntese similar, Qamar et al., produziram TNS com picos de difração idênticos à amostra preparada neste trabalho (detalhe da figura 1). Os picos 2θ em 10° e 28° correspondem ao espaçamento interplanar, os demais picos são o início da transformação das fases hexatitanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) e trititanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$). As duas estruturas são bastante similares e a presença de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ nos produtos de decomposição é uma forte evidência de que a amostra TNS aqui preparada tem composição aproximada $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e sua fórmula universal é $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Pode-se observar que o padrão de difração do TiO_2 P-25 possui fases bem definidas, caracterizadas por picos de pequena largura e elevada intensidade, típicos de materiais com alta cristalinidade. Este material já foi bastante estudado e segundo a Degussa é formado por 75% de Anatásio e 25% de Rutilo, o que potencializa sua eficiência como fotocatalisador.

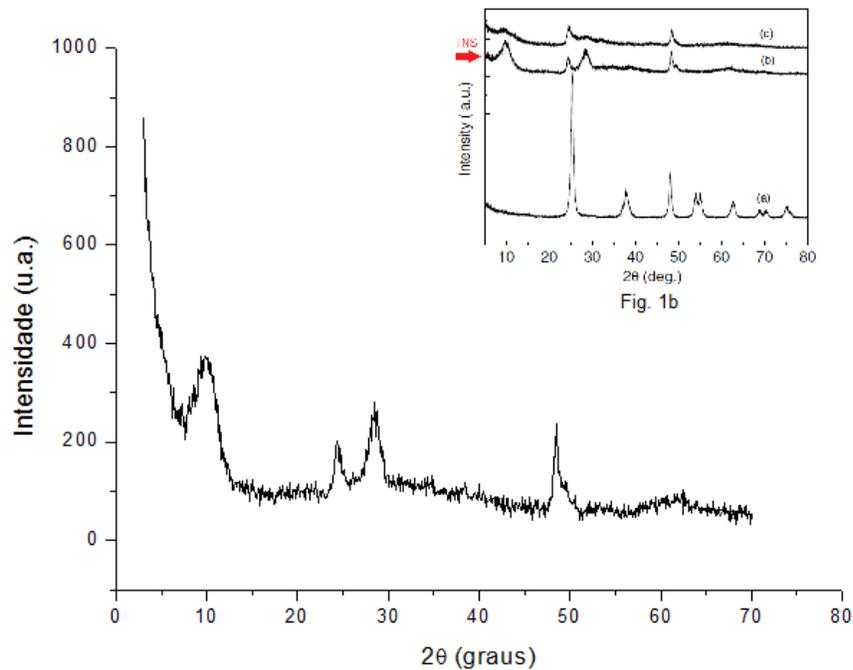


Figura 1: Difração de Raios X do TNS sintetizado. No detalhe têm-se o padrão de difração do TNS relatado por [5].

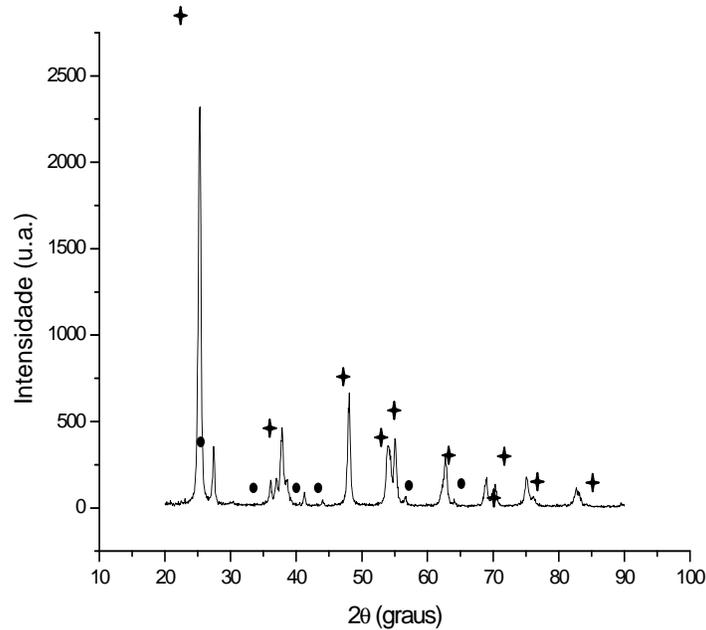


Figura 2: Difração de Raios X das nanopartículas de TiO_2 -P25 produzido pela Degussa. Com distribuição de fases, segundo o fabricante, 75% Anatase (+) e 25% Rutilo (•).

A análise por microscopia eletrônica (MEV-FEG) das amostras (figura 3) revela uma estrutura aglomerada de ambas as nanopartículas. No entanto pode-se identificar de forma mais clara as nanopartículas individualizadas na amostra de TiO_2 , com tamanho de aproximadamente 10 nm. Por outro lado, apesar de não se poder afirmar sobre a morfologia das partículas de TNS, constata-se que são bem menores que as do P-25; fazendo um paralelo com os estudos de [5], espera-se que se encontrem na forma de bastões ou até mesmo nanotubos.

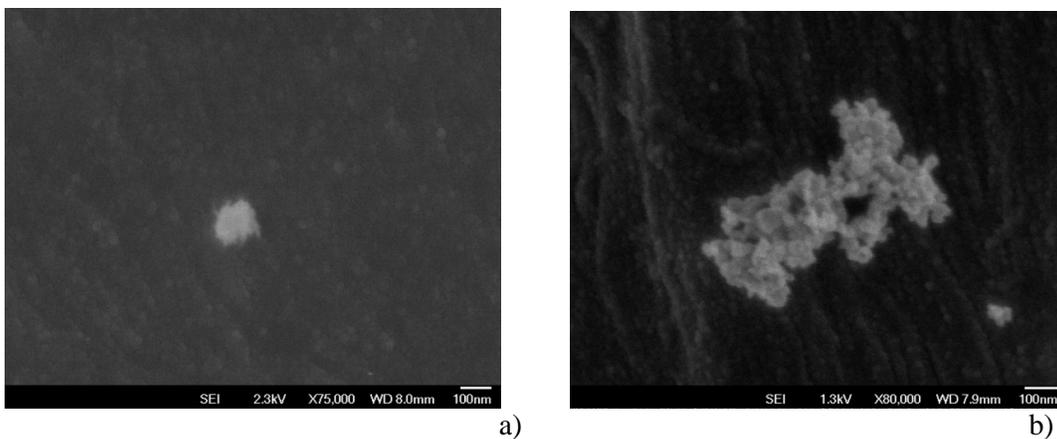


Figura 3: a) Micrografia da amostra TNS e b) Micrografia da amostra P-25

A caracterização das partículas de TiO₂ e TNS quanto à área de superfície específica (pelo método BET) e tamanho e distribuição de poros (método BJH) foi realizada em um analisador de superfície específica ASAP-2000 da Micromeritics. Nas figuras 4 e 5 são apresentados os gráficos de adsorção e desorção em função da pressão relativa para os materiais estudados. Analisando as curvas, nota-se que as partículas de TiO₂ começam a adsorver maiores volumes à pressões relativas elevadas o que indica a presença de poros de maior dimensão em relação as partículas de TNS. Também é observado um padrão mais regular na distribuição dos poros do TNS, além de adsorver uma quantidade muito superior em volume, em comparação ao TiO₂.

O TNS apresentou área superficial cerca de cinco vezes maior que a do TiO₂, além de possuir também, menor tamanho médio de poros e maior volume. Isso indica que a quantidade de poros existente no TNS é maior que a do TiO₂, uma vez que mesmo possuindo menor tamanho médio, o volume médio de poros é superior.

Na tabela 1 é apresentado os valores da área superficial, tamanho e volume de poros calculados a partir das curvas de adsorção e desorção de N₂ nas nanopartículas de TiO₂ e TNS.

Tabela I: Área superficial específica, tamanho e volume médio de poros do P-25 e do TNS.

	TiO ₂ P-25	TNS
Área superficial específica (m ² /g)	61,6	320,6
Tamanho médio de poros (Å)	86,2	60,0
Volume médio de poros (cm ³ /g)	0,16	0,62

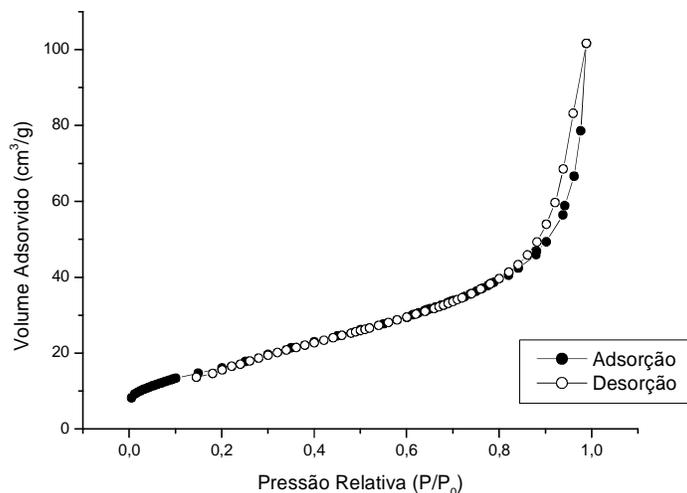


Figura 4: Adsorção e Desorção de N₂ nas nanopartículas de P-25

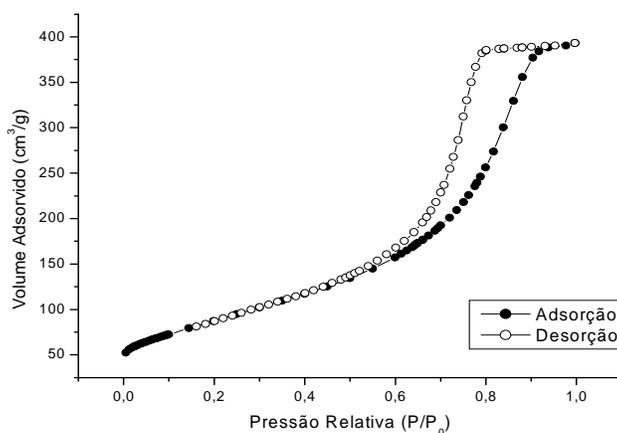


Figura 5: Adsorção e Desorção de N₂ nas nanopartículas de TNS

Pelos ensaios de degradação do corante Azul de Metileno, figura 6, observa-se que o TNS adsorveu praticamente todo o corante da solução nos primeiros minutos, no escuro, e portanto não se pode avaliar seu potencial fotocatalisador. Será necessário a realização de ensaios com maior concentração do corante na solução, de modo a se atingir a saturação de adsorção, para então avaliar a decomposição por fotocatalise. Quanto ao P-25 não se observou a adsorção durante os primeiros 60 minutos no escuro, e com a irradiação UV a degradação do corante se deu de forma praticamente constante, até atingir 55% de degradação após 400 minutos de irradiação, o que segundo a literatura é uma baixa taxa de degradação.

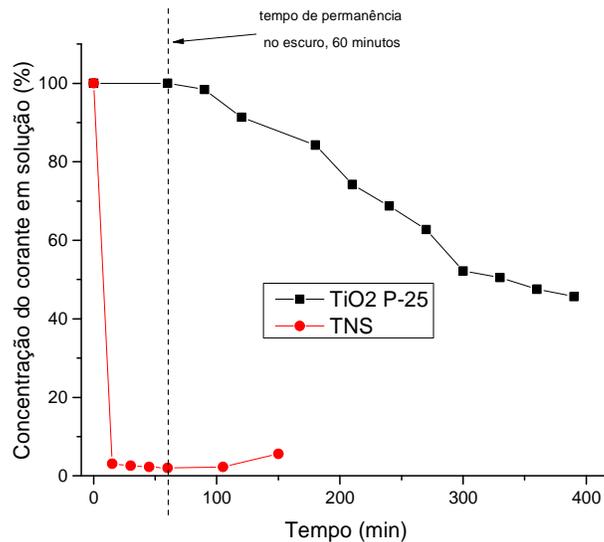


Figura 6: Concentração do azul de metileno na solução em função do tempo de exposição à irradiação UV para o P-25 e o TNS. A figura mostra também o comportamento dos dois materiais durante o tempo de permanência no escuro.

CONCLUSÕES

A metodologia de síntese do TNS é simples e de baixo custo, se mostrando uma alternativa promissora ao TiO₂ no tratamento de efluentes industriais via fotocatalise heterogênea. O TNS obtido apresenta elevada superfície específica e elevado volume de poros, o que explica a elevada adsorção do corante. Novos estudos serão realizados para avaliar a capacidade de adsorção do TNS e a sua potencialidade como fotocatalisador.

AGRADECIMENTOS

À CAPES pela bolsa de estudos e ao IPEN.

REFERÊNCIAS

- [1] M. Pera-titus, V. García-molina, M. A. Baños, J. Giménez, S. Esplugas, *Applied catalysis. B, Environmental*, 2004, v.47, pp. 219-256.
- [2] M. Yasmina, K. Mourad, S. H. Mohammed, C. Khaoula, *Energy Procedia*, 2014, v.50, pp. 559-566.
- [3] A. A. Ashkarran, M. R. Mohammadizadeh, *Materials Research Bulletin*, 2008, v.43, pp. 522-530.
- [4] E. K. Ylhäinen, M. R. Nunes, A. J. Silvestre, O. C. Monteiro, *Journal of Materials Science*, 2012, v.47, pp. 4305-4312.
- [5] M. Qamar, C. R. Yoon, H. J. Oh, D. H. Kim, J. H. Jho, K. S. Lee, W. J. Lee, H. G. Lee, S. J. Kim, *Nanotechnology*, 2006, v.17, pp. 5922-5929.