

13º Congresso de Inovação, Ciência e Tecnologia do IFSP - 2022

SÍNTESE DE HETEROESTRUTURAS Nb₂O₅/WO₃ E APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

LINCOLN N. JESUS¹, JACQUELINE F. GOMES², THAÍS A. RODRIGUES³, DOUGLAS M. S. D. DUQUE⁴, VAGNER R. MENDONÇA⁵

¹ Graduando em Licenciatura em Física, IFSP, Câmpus Itapetininga, lincoln.nathan.hl@gmail.com.

² Graduanda em Licenciatura em Física, IFSP, Câmpus Itapetininga, jacqueline.f@aluno.ifsp.edu.br.

³ Doutoranda em Ciência dos Materiais, bolsista CAPES, UFSCar, Câmpus Sorocaba, thais.rodrigues@estudante.ufscar.br.

⁴ Licenciado em Física, Técnico de Laboratório de Química, IFSP, Câmpus Itapetininga, douglas.duque@ifsp.edu.br.

⁵ Doutor em Ciências, Professor EBTT, IFSP, Câmpus Itapetininga, urm@ifsp.edu.br.

Área de conhecimento (Tabela CNPq): 1.06.03.01-8, Cinética Química e Catálise.

RESUMO: Dentre os impactos nocivos da ação humana no meio ambiente, destaca-se a contaminação da água por compostos orgânicos. Uma forma sustentável para degradar esses contaminantes é a Fotocatálise Heterogênea, processo que se baseia na excitação de um semicondutor através de radiação e oxidação de grupos OH⁻, gerando o radical hidroxila, um forte oxidante, sendo o principal responsável pela degradação de compostos orgânicos nestes processos. Contudo, um dos limitantes desse processo é a rápida recombinação do par e^-/h^+ formado na excitação, dessa forma, uma alternativa para contornar este problema é a formação de heteroestruturas, que promovem a separação das cargas fotogeradas. Um dos materiais promissores para serem aplicados nesse processo é o Nb₂O₅, pois além de suas propriedades físico-químicas, este material pode ser obtido a partir de compostos sem valor comercial, agregando valor científico e econômico a este material, principalmente, devido ao Brasil ser o maior exportador de Nióbio do mundo. A formação de heteroestruturas entre o Nb₂O₅ e WO₃ se mostra promissora, devido suas propriedades adequadas. Dessa forma, esse trabalho estudou a formação de heteroestruturas Nb₂O₅/WO₃ pelo método hidrotérmico e aplicação destas na degradação dos corantes RhB e MB sob luz UV.

PALAVRAS-CHAVE: Nióbio; Óxidos; Heteroestruturas; Fotocatálise Heterogênea.

SYNTHESIS OF Nb₂O₅/WO₃ HETEROSTRUCTURES AND APPLICATION IN THE DEGRADATION OF ORGANIC COMPOUNDS

ABSTRACT: Between the harmful impacts of human action on the environment, water contamination by organic compounds stands out. A sustainable way to degrade these contaminants is Heterogeneous Photocatalysis, a process that is based on the excitation of a semiconductor through radiation and oxidation of OH-groups, generating the hydroxyl radical, a strong oxidant, being the main responsible for the degradation of organic compounds in these processes. However, one of the limitations of this process is the rapid recombination of the e^-/h^+ pair formed in excitation, thus, an alternative to work around this problem is the formation of heterostructures, which promote the separation of photogenerated charges. One of the promising materials to be applied in this process is Nb₂O₅, because in addition to its physicochemical properties, this material can be obtained from compounds without commercial value, adding scientific and economic value to this material, mainly due to Brazil being the largest exporter of Niobium in the world. The formation of heterostructures between Nb₂O₅ and WO₃ is promising, due to its adequate properties. Thus, this work studied the formation of Nb₂O₅/WO₃ heterostructures by the hydrothermal method and their application in the degradation of RhB and MB dyes under UV light.

KEYWORDS: Niobium; Oxides; Heterostructures; Heterogeneous Photocatalysis.

INTRODUÇÃO

Com o crescente aumento populacional nas últimas décadas, diversos problemas ambientais foram gerados, em destaque, a contaminação da água pela indústria têxtil (RAFAEL, 2020). Dessa forma, estudos buscando alternativas para resolver esse problema são recorrentes. Dentre as possibilidades está a Fotocatálise Heterogênea, que pode ser utilizada na degradação de compostos orgânicos. Este processo se caracteriza por incidir fótons na superfície de semicondutores, que tenham energia igual ou superior a energia “proibida” do material, dessa forma, promovendo o elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando um buraco na BV (h^+) e um elétron na BC (e^-), dessa forma possibilitando a oxidação e redução do contaminante (SILVA, 2020). No entanto, há lacunas a serem preenchidas, como a alta recombinação do par e^-/h^+ , cessando o processo. A formação de heteroestruturas pode favorecer o aumento do tempo de vida do par e^-/h^+ , pois promove a separação física das cargas fotogeradas (BUENO, 2019). Pelas características físicas e químicas do Nb_2O_5 , este foi empregado na formação de heteroestruturas de maneira bem-sucedida (SU, 2021). Além disso, no contexto nacional, o Nb_2O_5 , se torna mais interessante, pois além das propriedades físico-químicas conhecidas, pode ser obtido através de materiais sem valor comercial para a indústria, dessa forma, agregando valor econômico ao mesmo, além das científicas atreladas a essas pesquisas. E a formação de heteroestruturas entre o Nb_2O_5 e o WO_3 se mostra promissora, pois o WO_3 apresenta propriedades adequadas, já que De Castro (2014) formou heteroestruturas de TiO_2/WO_3 .

Com base no exposto, estudou-se o desenvolvimento de metodologias de síntese de heteroestruturas Nb_2O_5/WO_3 pelo método hidrotérmico e, os materiais foram avaliados quanto à capacidade de degradação dos corantes Rodamina B e Azul de Metileno sob radiação UV.

MATERIAL E MÉTODOS

Síntese do Nb_2O_5

Para obtenção do Nb_2O_5 , foi utilizado o método hidrotérmico, de acordo com roteiro descrito na literatura (LEITE, 2006), dessa forma, utilizou-se 4,8 g do precursor Oxalato Amoniacal de Nióbio ($NH_4[NbO(C_2O_4)_2].nH_2O$ – cedido pela CBMM) disperso em água e agitado constantemente por aproximadamente 30 min, então foram acrescentados 9,6 mL de Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2 – 35 % Dinâmica), formando uma solução amarelada, que foi colocada em um copo de teflon e completado com água destilada até 110 mL. Em seguida, o copo foi levado ao reator de aço, sob temperatura de 150 °C por 12 h. O sólido foi seco na estufa à 60 °C por aproximadamente um dia. Por fim, o pó foi macerado. Essa amostra foi identificada como Nb_2O_5 12, e para a segunda tentativa de obter heteroestruturas entre Nb_2O_5 e WO_3 utilizando o oxalato amoniacal de nióbio como precursor, a rota foi realizada durante 24 h e, identificada por Nb_2O_5 24.

Síntese do WO_3

Como descrito na literatura (DE CASTRO, 2014), para obter o precursor WO_3 foi utilizado o método hidrotérmico, dessa forma, foi dissolvido ácido túngstico (H_2WO_4 – Sigma, Aldrich 99 %), em peróxido de hidrogênio, na concentração de 0,025 mol L⁻¹. Dessa forma, foram utilizados 225 mg de H_2WO_4 e 9 mL de H_2O_2 . Após aguardar a completa dissolução do pó, que ocorre em aproximadamente 4 h à temperatura ambiente, a solução, então transparente, teve seu volume completado com água para 110 mL e, em seguida foi levada ao reator de aço, sob temperatura de 200 °C por 24 h. Em seguida foi secado na estufa à 60 °C por aproximadamente 1 dia. Por fim, o pó foi macerado.

Síntese do Peroxo-Complexo de Nióbio

O Peroxo-Complexo de Nióbio (PCN), é uma fase intermediária a formação de Nb_2O_5 , como descrita por Da Silva, (2019). Dessa forma, foram utilizados 2 g de Oxalato Amoniacal de Nióbio dispersos em 46 mL de água destilada. Após 30 min de agitação constante, foram adicionados 4 mL de H_2O_2 , então o frasco de vidro foi vedado e levado para estufa à 80 °C durante 1 h. Após esse período, o frasco foi retirado e a solução amarelada formada foi centrifugada para separação e seco à 60 °C. Por fim, o pó foi macerado, apresentando coloração amarela. Para um estudo comparativo em relação às heteroestruturas, esta amostra foi tratada no reator de aço com água destilada nas mesmas condições, à 150 °C durante 24 h, sendo identificada como Nb_2O_5 25.

Síntese da Heteroestrutura Nb_2O_5/WO_3

Inicialmente para a formação das heteroestruturas foram estudados dois precursores para o Nb_2O_5 e dois para o WO_3 , formando quatro rotas de sínteses, na proporção molar de 20 % de WO_3 em relação ao Nb_2O_5 . Dessa forma, utilizou-se 0,668 g de Nb_2O_5 obtido no laboratório como rota já descrita e,

adicionou-se 1º) uma solução de 0,169 g de H_2WO_4 dissolvido em 6,8 mL de H_2O_2 ; e 2º) 0,109 g de WO_3 sintetizado no laboratório, esse método é conhecido por “*bloco de construção*”, já que utiliza os óxidos pré-formados na síntese. O segundo precursor do Nb_2O_5 é o PCN, já descrito anteriormente, similar ao precursor anterior, foi utilizado 0,828 g de PCN e 3º) uma solução de 0,168 g de H_2WO_4 dissolvido em 6,8 mL de H_2O_2 ; e 4º) 0,109 g de WO_3 sintetizado no laboratório. Em todos os casos, o recipiente foi completado com água destilada até 110 mL. Como a síntese do WO_3 relatada na literatura, descreve um tratamento hidrotérmico à 200 °C, as rotas contendo o H_2WO_4 como precursor foram tratadas nessa temperatura, enquanto as demais rotas foram sintetizadas à 150 °C, todas durante 24 h. Para um estudo comparativo, o Nb_2O_5 e WO_3 pré-formados e sintetizados no laboratório, foram tratados novamente no reator de forma isolada e, na presença de água à 150 °C durante 24 h, identificadas por Nb_2O_5 36 e WO_3 20048, respectivamente.

Posteriormente, outro precursor para o Nb_2O_5 utilizado foi o Oxalato Amoniacal de Nióbio, então para a formação das heteroestruturas foi utilizado a rota similar ao Nb_2O_5 , descrita anteriormente, no entanto, antes de completar com água foi adicionado 160 mg de WO_3 obtida através da rota já descrita, então o volume foi completado para 110 mL e o recipiente foi levado ao reator de aço à 150 °C durante 24 h. O material foi centrifugado para separação e obtenção do pó formado. O sólido foi seco na estufa à 60 °C por aproximadamente um dia. Por fim, o pó foi macerado.

As rotas e suas identificações são mostradas na Tabela 1.

TABELA 1 – Identificações das amostras sintetizadas.

Amostra	Precursor de Nb_2O_5	Precursor de WO_3	Identificação
Nb_2O_5 tratado no reator	Nb_2O_5 12	-	Nb_2O_5 36
Heteroestrutura Nb_2O_5/WO_3 sintetizado à 150 °C	Nb_2O_5 12	WO_3 200	Nb+W150
Heteroestrutura Nb_2O_5/WO_3 sintetizado à 150 °C	PCN	WO_3 200	PCN+W150
Heteroestrutura Nb_2O_5/WO_3 sintetizado à 200 °C	Nb_2O_5 12	H_2WO_4 dissolvido em H_2O_2	Nb+AT200
Heteroestrutura Nb_2O_5/WO_3 sintetizado à 200 °C	PCN	H_2WO_4 dissolvido em H_2O_2	PCN+AT200
Heteroestrutura Nb_2O_5/WO_3 sintetizado à 150 °C	Oxalato Amoniacal de Nióbio	WO_3 200	OAN+W30

Testes Fotocatalíticos

Para estudar as propriedades fotocatalíticas das amostras obtidas, visando analisar se estas formaram as heteroestruturas desejadas, foram realizados testes fotocatalíticos frente a degradação das moléculas modelos dos corantes Rodamina B (RhB) e Azul de Metileno (MB) nas concentrações de 5 e 10 mg.L⁻¹, respectivamente. Foi utilizado 5 mg de fotocatalisador em uma concentração de 250 mg.L⁻¹, em relação ao volume do corante. Os testes foram conduzidos em um fotoreator contendo lâmpadas UV na tampa e sistema de refrigeração. A absorvância do corante era medida em intervalos de tempo, utilizando para isso o espectrofotômetro FEMTON 600S. O decaimento percentual da concentração do corante foi calculado pela Lei de Lambert-Beer e apresentados na forma de gráficos do decaimento pelo tempo de exposição à luz UV. As amostras ficaram no escuro durante 30 minutos antes do início dos testes, para se estabelecer o equilíbrio de adsorção e dessorção.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos na degradação do corante RhB sob radiação UV utilizando as amostras sintetizadas são apresentadas na Figura 1.

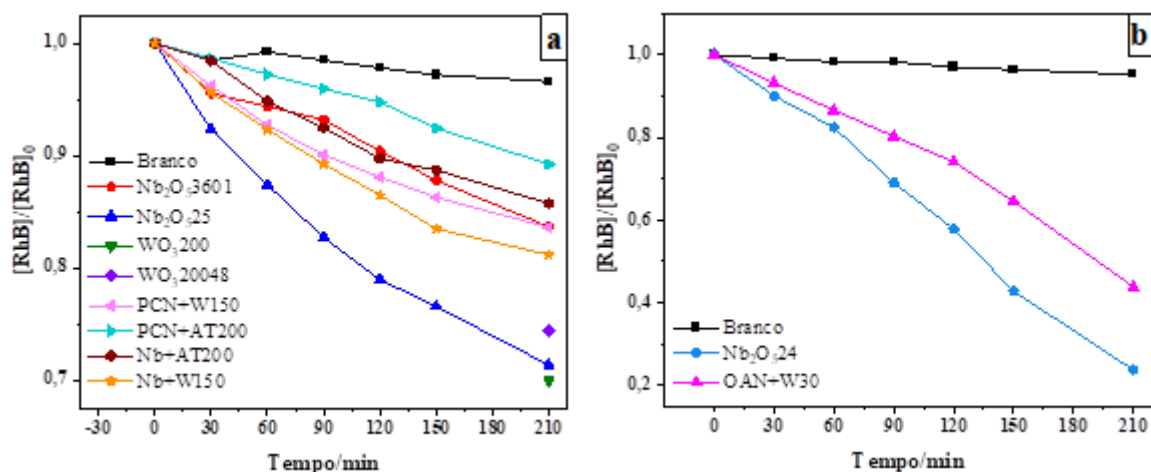


FIGURA 1. Degradação do corante RhB na presença da heteroestrutura de Nb_2O_5/WO_3 obtida e os materiais isolados, utilizando a) diferentes precursores para os materiais; b) oxalato amoniacal de nióbio como precursor para o Nb_2O_5 .

Analisando os gráficos da Figura 1, é possível notar que a tentativa de formação de heteroestruturas entre o Nb_2O_5 e WO_3 não ocorreu de maneira satisfatória. Em relação a Figura 1a, observa-se que o posterior tratamento hidrotérmico da amostra de WO_3 200 não interferiu significativamente no desempenho da amostra, no entanto, quando esta foi adicionada ao reator na presença do precursor do Nb_2O_5 , amostras identificadas por Nb+W150 e PCN+W150, o desempenho fotocatalítico diminuiu, o mesmo ocorreu com a amostra de Nb_2O_5 25, identificada nas heteroestruturas como PCN+W150 e PCN+AT150. A única melhora identificada foi na amostra Nb+W150, que em relação ao Nb_2O_5 36, precursor para o Nb_2O_5 , apresentou um resultado melhor, no entanto, não representa nem 5 % de melhora, estando próximo a margem de erro do equipamento. Ainda é possível observar que a amostra PCN+AT200 que apresentou o pior desempenho entre as amostras, se deve possivelmente ao aumento de temperatura, que interfere negativamente nas propriedades fotocatalíticas do Nb_2O_5 , como visto em trabalhos anteriores (LOPES, 2014). No gráfico da Figura 1b, pode ser observado que a formação da heteroestrutura utilizando o precursor oxalato amoniacal de Nióbio não ocorreu, já que o material isolado apresentou desempenho superior.

Importante ressaltar que as amostras WO_3 200 e WO_3 20048 são representadas no gráfico por apenas um ponto, pois a cinética destas amostras é inviável, devido a dispersão do pó na solução líquida, dessa forma, é necessário centrifugá-la ao final dos testes, para conseguir fazer uma medição, mas as amostras estiveram presente no fotoreator durante todo teste, só não foram realizadas medições.

No gráfico da Figura 2, é apresentado os resultados obtidos na degradação do corante MB sob radiação UV, utilizando a heteroestrutura obtida e o Nb_2O_5 isolado.

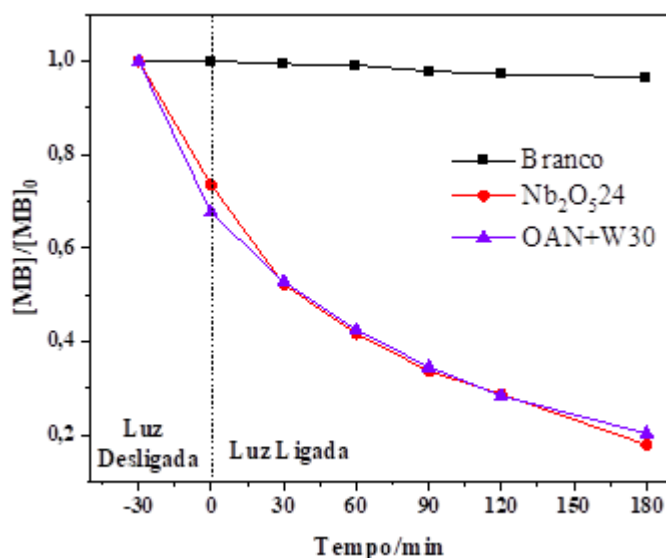


FIGURA 2. Decaimento da concentração do corante MB na presença da heteroestrutura de Nb₂O₅/WO₃ obtida e o material isolado.

É possível notar que não há uma diferença significativa entre a heteroestrutura e o Nb₂O₅ isolado, percebe-se que durante o período de 30 min que as amostras ficaram no escuro, a concentração do corante diminuiu, devido a adsorção do corante nas amostras, como já é relatado na literatura (MORAES, 2018). No entanto, tantas em relação as propriedades fotocatalíticas quanto adsorptivas não há diferenças.

Importante ressaltar, que a amostra de WO₃ obtida no laboratório conforme rota descrita da metodologia, não foi testada, pois como o pó dispersou na solução dos corantes, não era viável obter um resultado real, sendo necessário centrifugar, para realizar uma medição confiável, no entanto, devido a falta do equipamento, não foi possível coletar este dado.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nos testes utilizando os corantes RhB e MB não demonstraram que a junção dos materiais tenha melhorado suas propriedades, visto que o Nb₂O₅ isolado apresentou desempenho superior no caso do corante RhB e iguais ao utilizar MB, portanto, nessas condições de síntese a junção de Nb₂O₅ e WO₃ não melhorou suas propriedades fotocatalíticas como o esperado, no entanto, não significa que o método não seja eficaz, podendo os resultados estarem relacionados com as propriedades físico-químicas dos materiais ou, principalmente, as proporções e condições utilizadas não terem sido as ideias para a formação das heteroestruturas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e a CAPES pelas bolsas cedidas aos autores, ao IFSP e, a CBMM por ter cedido materiais importantes ao projeto.

REFERÊNCIAS

- BUENO, R.T.; LOPES, O.F.; CARVALHO, K.T. G.; RIBEIRO, C.; MOURÃO, H.A.J.L.; Semicondutores heteroestruturados: Uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. **Química Nova**, v. 42, p. 661-675, 2019.
- DA SILVA, G.T.S.T.; NOGUEIRA, A.E.; OLIVEIRA, J.A.; TORRES, J.A.; LOPES, O.F.; RIBEIRO, C. Acidic surface niobium pentoxide is catalytic active for CO₂ photoreduction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 242, p. 349-357, 2019.
- DE CASTRO, I.A.; AVANSI, W.; RIBEIRO, C. WO₃/TiO₂ heterostructures tailored by the oriented attachment mechanism: insights from their photocatalytic properties. **CrystEngComm**, v. 16, p. 1514-1524, 2014.
- LEITE, E. R.; VILA, C.; BETTINI, J.; LONGO, E. Synthesis of niobia nanocrystals with controlled morphology. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 18088-18090, 2006.
- LOPES, O.F.; PARIS, E.C.; RIBEIRO, C. Synthesis of Nb₂O₅ nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, p. 800-808, 2014.
- MORAES, N.P.; SILVA, F.N.; SILVA, M.L.C.P.; CAMPOS, T.M.C.; THIM, G.P.; RODRIGUES, L.A. Methylene blue photodegradation employing hexagonal prismshaped niobium oxide as heterogeneous catalyst: Effect of catalyst dosage, dye concentration, and radiation source. **Materials Chemistry and Physics**, v. 214, p. 95-106, 2018.
- RAFAEL, R.A.; NORONHA, F.B.; GASPAR, A.B.; Synthesis and characterization of Ti-Nb₂O₅ catalysts for discoloration reaction of bromophenol blue and indigo carmine Dyes. **Topics in Catalysis**, 2020.
- SILVA, I.F.B.; MARTINS, A.R.; KRAMBROCK, K.; ROSMANINHO, M.G.; BINATTI, I.; MOURA, F.C.C. Understanding photocatalytic activity and mechanism of nickel-modified niobium mesoporous nanomaterials. **Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry**, v. 388, p. 112868, 2020.
- SU, K.; LIU, H.; GAO, Z.; FORNASIERO, P.; WANG, F. Nb₂O₅-based photocatalysts. **Advanced Science**, v. 8, p. 2003156, 2021.