

14º Congresso de Inovação, Ciência e Tecnologia do IFSP - 2023

Desenvolvimento de Síntese e Estudo das Propriedades Fotocatalíticas de Heteroestruturas Nb₂O₅/CuO

LINCOLN N. JESUS¹, RONALD D. J. M. FIDENCIO², DOUGLAS M. S. D. DUQUE³,
VAGNER R. MENDONÇA⁴

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

² Graduando em Engenharia Mecânica, bolsista PIBIFSP, IFSP, Câmpus Itapetininga, ronaldjmfidencio@gmail.com

³ Licenciado em Física, Técnico de Laboratório de Química, IFSP, Câmpus Itapetininga, douglas.duque@ifsp.edu.br

⁴ Doutor em Ciências, Professor EBT, IFSP, Câmpus Itapetininga, vrn@ifsp.edu.br

Área de conhecimento (Tabela CNPq): 1.06.03.08-5 Termodinâmica Química

RESUMO: Dentre os impactos nocivos da ação humana no meio ambiente, destaca-se a contaminação da água. Uma forma sustentável para degradar contaminantes em água é a Fotocatálise Heterogênea. 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. Dessa forma, esse trabalho estudou a formação de heteroestruturas Nb₂O₅/CuO pelo método hidrotérmico e solvotérmico para a aplicação destas na degradação de um contaminante modelo sob luz UV.

PALAVRAS-CHAVE: Nióbio; Heteroestruturas; Fotocatálise Heterogênea.

Development of Synthesis and Study of Photocatalytic Properties of Nb₂O₅/CuO Heterostructures

ABSTRACT: Among the harmful impacts of human actions on the environment, water contamination stands out. A sustainable way to degrade contaminants in water is Heterogeneous Photocatalysis. One of the promising materials to be applied in this process is Nb₂O₅, as besides its physicochemical properties, this material can be obtained from compounds with no commercial value, adding scientific and economic value to it, mainly due to Brazil being the world's largest exporter of Niobium. Therefore, this study investigated the formation of Nb₂O₅/CuO heterostructures through the hydrothermal and solvothermal methods for their application in the degradation of a model contaminant under UV light.

KEYWORDS: Niobium; Heterostructures; Heterogeneous Photocatalysis.

INTRODUÇÃO

A heteroestrutura é quando materiais de diferentes composições ou estruturas compartilham a mesma interface, denominada heterojunção (Bueno et al., 2019). Estas junções conferem às heteroestruturas propriedades eletrônicas distintas à dos materiais separados. Considerando que diversos processos de remediação ambiental, como a foto-oxidação de contaminantes em sistemas aquosos ou fotorredução de CO₂ em sistemas gasosos – processos estes que fazem parte de um amplo campo denominado Fotocatálise Heterogênea – estão relacionados com processos eletrônicos que ocorrem na superfície de um sólido, a aplicação de heteroestruturas adequadas pode conferir um aumento na eficiência de um determinado material em um processo (Lopes et al., 2019). Neste contexto emerge a utilização do Nb₂O₅, óxido semiconductor contendo Nióbio, metal abundante e de interesse nacional. A aplicação deste semiconductor na forma isolada foi demonstrada na última década, entretanto, este ainda apresenta algumas sérias limitações (Lopes et al., 2019). Uma alternativa

para superar este problema é a combinação deste com outros materiais, formando uma heteroestrutura (Bueno et al., 2019). Com base no exposto, este projeto propõe o desenvolvimento de metodologias de síntese de heteroestruturas Nb₂O₅/CuO e aplicação destas em processos de fotodegradação de contaminantes em água. Diferentes métodos de síntese serão estudados e os materiais serão avaliados quanto à capacidade de degradação de um contaminante modelo sob radiação UV.

MATERIAL E MÉTODOS

Síntese do Nb₂O₅

Para obtenção do Nb₂O₅ foi utilizado o método hidrotérmico, descrito na literatura (Leite et al., 2006). Para obter o Nb₂O₅ pelo método hidrotérmico utilizou-se 3 g do precursor Oxalato Amoniacal de Nióbio (NH₄[NbO(C₂O₄)₂].nH₂O – cedido pela CBMM), dissolvido em água e então foram acrescentados 5,9 mL de Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂ – 35 % Dinâmica), formando uma solução amarelada, que foi colocada em um copo de teflon e completado com água destilada até 130 mL. Em seguida, o copo foi levado ao reator hidrotérmico, sob temperatura de 150 °C por 24 h. Essa amostra será identificada por Nb₂O₅-A. Para a formação de heteroestruturas, será utilizado o Nb₂O₅ préformado, para isso foi repetida a mesma metodologia, no entanto, as condições usadas foram 120 °C e 12 h, esta amostra está identificada como Nb₂O₅-P. Foi realizada a mesma síntese para obtenção do Nb₂O₅ pelo método solvotérmico, para fins comparativos, dessa forma, foi utilizado 3 g do precursor Oxalato Amoniacal de Nióbio (NH₄[NbO(C₂O₄)₂].nH₂O – cedido pela CBMM) dissolvido em 23,6 mL de água e então acrescentados 5,9 mL de Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂ – 35 % Dinâmica), foi colocado em um copo de teflon e completado com etanol (Dinâmica 99,5%) até 130 mL. Em seguida, o copo foi levado ao reator hidrotérmico, sob temperatura de 120 °C por 20 h. Esta amostra foi identificada como Nb₂O₅-S.

Síntese do CuO

Para a obtenção do CuO foram utilizados os métodos solvotérmico e por precipitação. Para obter o CuO pelo método solvotérmico foi seguido o roteiro descrito na literatura (Nogueira et al., 2017), dessa forma, utilizou-se 0,0660 g do precursor Acetato de Cobre II (C₄H₆CuO₄.H₂O – Êxodo Científica), em 50 mL de etanol (Dinâmica 99,5%) sob agitação magnética, a 50 °C por aproximadamente 40 min para a dissolução completa, foi colocado em um copo de teflon e completado com etanol até 110 mL. Em seguida é levado ao reator hidrotérmico, sob temperatura de 120 °C por 20 h. Identificado por CuO-S. Nas mesmas proporções essa síntese foi repetida utilizando água destilada, em vez de etanol, dessa forma, pelo método hidrotérmico, portanto nas condições de 150 °C e 24 h, esta amostra foi identificada por CuO-A. Para obter o CuO pelo método por precipitação foi adaptado o roteiro descrito na literatura (Nogueira et al., 2016), utilizado 2 g do precursor Acetato de Cobre II (C₄H₆CuO₄.H₂O – Êxodo Científica) em 250 mL de água com 1 mL de Ácido Acético Glacial sob temperatura de 90°C e agitação magnética, então adicionado 2g de KOH. Identificado como CuOP01.

Síntese de Heteroestruturas Nb₂O₅/CuO

Tomando como referência o trabalho de Nogueira et al., (2017), foi realizado o planejamento experimental das sínteses visando obter heteroestruturas de Nb₂O₅/CuO. As metodologias utilizadas foram o tratamento hidrotérmico e solvotérmico. Para isso, variou-se os precursores do Nb₂O₅ e CuO na síntese, fixando a proporção molar de 10 % de CuO em relação ao Nb₂O₅. Foi estudado dois precursores para o Nb₂O₅ e dois para o CuO, formando oito rotas de sínteses, para isso utilizou-se 0,3767 g de Nb₂O₅ obtido pela rota hidrotérmica no laboratório como já descrita e, adicionou-se 1º) uma solução de 0,0228 g de Acetato de Cobre dissolvido em água; e 2º) 0,0085 g de CuO sintetizado no laboratório por precipitação, disperso em água; 3º) uma solução de 0,0228 g de acetato de cobre dissolvido em etanol; 4º) 0,0085 g de CuO sintetizado no laboratório por precipitação, disperso em etanol. O segundo precursor do Nb₂O₅ é o oxalato amoniacal de nióbio, já descrito anteriormente, foi utilizado 3 g deste material dissolvidos em água, em seguida foi adicionado 5,9 mL de peróxido de hidrogênio e, adicionou-se 5º) uma solução de 0,066 g acetato de cobre dissolvido em água; e 6º) 0,0243 g de CuO sintetizado no laboratório por precipitação, disperso em água; 7º) uma solução de 0,066 g acetato de cobre dissolvido em etanol; 7º) 0,0243 g de CuO sintetizado no laboratório por

precipitação, disperso em etanol. As rotas 1, 2, 5 e 6 o recipiente foi completado com água destilada até 110 ml e levado ao reator hidrotérmico por 24 h a 150 °C, enquanto nas rotas 3, 4, 7 e 8 o recipiente foi completado com etanol até 110 mL e levado ao reator hidrotérmico por 20 h a 120 °C. O método utilizado nas rotas 2 e 4 é conhecido por “bloco de construção”, já que utiliza os óxidos préformados na síntese. Para um estudo comparativo, amostras de Nb₂O₅ e CuO sintetizados no laboratório, foram tratados novamente no reator de forma isolada de 2 formas: 1º) na presença de água à 150 °C durante 24 h; 2º) na presença de etanol à 120 °C durante 20 h.

As rotas e suas identificações são mostradas na Tabela 1 e 2.

TABELA 1 .Identificação das amostras obtidas por tratamento hidrotérmico.

Amostra	Precursor de Nb ₂ O ₅	Precursor de CuO	Identificação	pH
Nb ₂ O ₅ /CuO	Oxalato Amoniacal de Nióbio	Acetato de cobre	OAN+ActCu-A	5
Nb ₂ O ₅ /CuO	Oxalato Amoniacal de Nióbio	CuOP01	OAN+CuO-A	3
Nb ₂ O ₅ /CuO	Nb ₂ O ₅ -P	CuOP01	Nb ₂ O ₅ +CuO-A	5
Nb ₂ O ₅ /CuO	Nb ₂ O ₅ -P	Acetato de cobre	Nb ₂ O ₅ +ActCu-A	5

TABELA 2. Identificação das amostras obtidas por tratamento solvotérmico.

Amostra	Precursor de Nb ₂ O ₅	Precursor de CuO	Identificação	pH
Nb ₂ O ₅ /CuO	Oxalato amoniacal de nióbio	Acetato de cobre	OAN+ActCu-S	4
Nb ₂ O ₅ /CuO	Oxalato amoniacal de nióbio	CuOP01	OAN+CuO-S	3
Nb ₂ O ₅ /CuO	Nb ₂ O ₅ -P	CuOP01	Nb ₂ O ₅ +CuO-S	5
Nb ₂ O ₅ /CuO	Nb ₂ O ₅ -P	Acetato de cobre	Nb ₂ O ₅ +ActCu-S	5

Em todas as sínteses o material obtido foi centrifugado para obtenção do pó formado, seco em uma estufa a 60°C, durante aproximadamente um dia e, posteriormente macerado e armazenado. Importante ressaltar que o pH apresentado nas tabelas anteriores, foi medido utilizando fitas, que embora sejam um indicativo do pH, não representam um valor absoluto nem muito preciso.

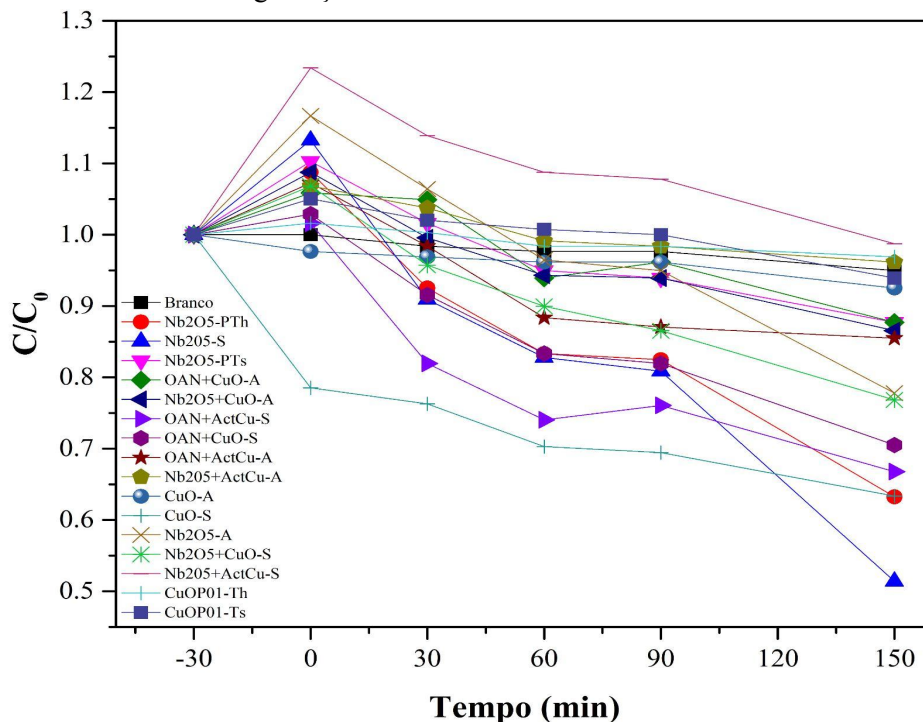
Testes Fotocatalíticos

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) na concentração de 5mg.L⁻¹. 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 absorbância 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 apresentado 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 utilizando as amostras das heteroestruturas de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CuO}$, foram plotados em gráficos e são apresentados na Figura 1.. É apresentado o tempo no escuro, a fim de mostrar se houve ou não adsorção do corante pelas amostras. Por isso, há no ponto de zero minutos um aumento na absorbância, pois além de não ter havido adsorção, houve dispersão do pó na solução, causando espalhamento na medida.

FIGURA 1. Curva de degradação do corante RhB utilizando amostras de heteroestruturas



Analisando o gráfico da Figura 1, é possível notar que a tentativa de formação de heteroestruturas do Nb_2O_5 com CuO não ocorreu de maneira satisfatória. As amostras de Nb_2O_5 isoladas, $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-PTh}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-S}$, apresentaram melhor desempenho que as tentativas de modificação, com 35% e 45% de degradação do corante respectivamente. Observou-se que há interferência do tratamento do Nb_2O_5 em seu desempenho. A amostra que sofreu tratamento solvotérmico ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-PTs}$) degradou 10% enquanto o Nb_2O_5 formado sem tratamento ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-A}$) degradou 20%, e a amostra que passou por tratamento hidrotérmico ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-PTh}$) 35%, quase o dobro a mais que a anterior.

As amostras de CuO tratadas apresentaram baixa eficiência na degradação do corante RhB, próximas a 5%, em relação às tentativas de modificação, na presença do $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-P}$, as amostras com precursor acetato de cobre, identificadas por $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{+ActCu-S}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{+ActCu-A}$, apresentaram resultados na mesma faixa, porém, as amostras com o precursor CuOP01 , identificadas por $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{+CuO-A}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{+CuO-S}$, apresentaram resultados melhores, tendo $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{+CuO-S}$ se equiparando ao desempenho do $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-A}$.

As tentativas que utilizaram como precursor de Nb_2O_5 o OAN foram as que mostraram o melhor resultado das modificações. As amostras que sofreram tratamento hidrotérmico tiveram desempenho na faixa dos 15% de degradação, mas nas amostras tratadas pelo método solvotérmico, OAN+ActCu-S e OAN+CuO-S , tiveram degradação maior que o $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-A}$, respectivamente 30% e 35% de degradação.

A amostra de CuO formada por tratamento hidrotérmico (CuO-A) apresentou resultado com degradação abaixo de 5%, enquanto a amostra de síntese solvotérmica (CuO-S) aparenta ter adsorvido o corante, como pode ser observado, após 30 min no escuro (sem luz) a concentração já havia decaído.

É notável uma melhor eficiência de degradação para a maioria das amostras realizadas em tratamento solvotérmico. Além disso, há um padrão de melhor eficiência fotocatalítica para as amostras realizadas em tratamento solvotérmico e utilizando como precursor o CuO já formado.

A amostra Nb₂O₅-S apresentou um desempenho similar às amostras Nb₂O₅-PTh, OAN+CuO-S até 90 min, mas ocorreu um salto de degradação aos 150 min, o que demonstra que esse método pode ser melhor em relação às propriedades fotocatalíticas em comparação ao tratamento hidrotérmico. Contudo, é necessário repetir essa amostra, para confirmar esse dado.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no teste utilizando o corante RhB não demonstraram que a junção dos materiais tenha melhorado suas propriedades, visto que o Nb₂O₅ isolado apresentou desempenho superior na degradação do contaminante, portanto, nessas condições de síntese a junção de Nb₂O₅ e CuO 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 ideais para a formação das heteroestruturas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao IFSP pela bolsa cedida a um dos autores, ao IFSP e a CBMM por ter cedido materiais importantes ao projeto

REFERÊNCIAS

BUENO, R. T. et al.. Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. Química Nova, v. 42, n. 6, p. 661–675, jun. 2019.

LEITE, E. R. et al. Synthesis of niobia nanocrystals with controlled morphology. The Journal of Physical Chemistry B, v. 110, n. 37, p. 18088 – 18090, Ago. 2006.

LOPES, O. F. et al.. ÓXIDOS DE NÍOBIO: UMA VISÃO SOBRE A SÍNTESE DO Nb₂O₅ E SUA APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA. Química Nova, v. 38, n. 1, p. 106–117, jan. 2015.

NOGUEIRA, A. E. et al. CuO synthesized by solvothermal method as a high capacity adsorbent for hexavalent chromium. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 498, p. 161 – 167, Mar 2016.

NOGUEIRA, A. E. et al. Enhanced Cr(VI) photoreduction in aqueous solution using Nb₂O₅/CuO heterostructures under UV and visible irradiation. Chemical Engineering Journal, v. 312, p. 220 – 227, mar. 2017.