

ISSN 2175-8395

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Instrumentação
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

**ANAIS DO VII WORKSHOP DA REDE DE
NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO**

Maria Alice Martins
Odílio Benedito Garrido de Assis
Caue Ribeiro
Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Editores

Embrapa Instrumentação
São Carlos, SP
2013

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação

Rua XV de Novembro, 1452
Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: (16) 2107 2800
Fax: (16) 2107 2902
www.cnpdia.embrapa.br
E-mail: cnpdia.sac@embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: João de Mendonça Naime
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori
Dr. Washington Luiz de Barros Melo
Sandra Protter Gouvea
Valéria de Fátima Cardoso
Membro Suplente: Dra. Lucimara Aparecida Forato

Revisor editorial: Valéria de Fátima Cardoso
Capa - Desenvolvimento: NCO; criação: Ângela Beatriz De Grandi
Imagem da capa: Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus
Loures Mourão, Viviane Soares

1a edição

1a impressão (2013): tiragem 50

Todos os direitos reservados.
A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei no 9.610).
CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.
Embrapa Instrumentação

Anais do VII Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio –
2012 - São Carlos: Embrapa, 2012.

Irregular
ISSN 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Assis, Odílio Benedito Garrido de.
III. Ribeiro, Caue. IV. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. V. Embrapa Instrumentação.

© Embrapa 2013

DESENVOLVIMENTO DE PARTÍCULAS DE WO₃:Ti APLICADAS A PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS PARA DESPOLUIÇÃO DE ÁGUAS

Oliveira, J. A.¹; Castro, I. A.²; Ribeiro, C.²; Paris, E. C.²; Giralddi, T. R.¹

¹Instituto de Ciência e Tecnologia – UNIFAL, Poços de Caldas/MG

²Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos/SP
jessicarianeoliveira@hotmail.com

Projeto Componente: 5

Plano de Ação: 3

Resumo

Neste trabalho, estudou-se a possibilidade da utilização dos Processos Oxidativos Avançados (POAs) para o tratamento de efluentes. Para tanto, o processo de fotocatalise na degradação do corante Rodamina B foi analisado. Os fotocatalisadores empregados foram o óxido de titânio e o óxido de tungstênio, cujos pós foram obtidos com diferentes proporções mássicas dos semicondutores.

Palavras-chave: TiO₂, WO₃, fotocatalise.

Publicações relacionadas

“Desenvolvimento de partículas de WO₃:Ti aplicadas a processos oxidativos avançados para despoluição de águas”, Seminário de Iniciação Científica da Universidade Federal de Alfenas (MG) – 20/10/2012, Poços de Caldas (MG).

“WO₃/TiO₂ nano-heterostructure obtained by polymeric precursor method” trabalho aceito para ser apresentado na forma de pôster, XVII International Sol-Gel Conference, August 25-30, 2013 Madrid. SPAIN.

“WO₃/TiO₂ nano-heterostructure obtained by polymeric precursor method” artigo submetido para Applied Catalysis B.

Introdução

As autoridades governamentais têm se preocupado cada vez mais com os problemas ambientais, dentre eles, a poluição dos recursos hídricos. Assim, para o tratamento de efluentes, geralmente, são utilizados os Processos Oxidativos Avançados (POAs), destacando-se a fotocatalise que ocorre na presença de um semicondutor, sendo o TiO₂ o mais utilizado. Contudo, a eficiência fotocatalítica do TiO₂ é comprometida pela recombinação eletrônica das cargas fotogeradas durante os POAs. Para evitar essa recombinação, pode-se realizar a junção com outros semicondutores, como, por exemplo, WO₃-TiO₂ (CERVANTES, ZAIA, SANTANA, 2009). Dessa maneira, neste trabalho sintetizaram-se, pelo Método dos Precursores Poliméricos, partículas de TiO₂ puro, WO₃ puro, e em diferentes proporções mássicas de TiO₂ para o

estudo de suas atividades fotocatalíticas na degradação do corante Rodamina B (RhB).

Materiais e métodos

O Método dos Precursores Poliméricos consiste na formação de um citrato metálico, com posterior adição de etilenoglicol para promover a polimerização. Para a obtenção do citrato de titânio, dissolveu-se ácido cítrico (AC) em água deionizada com posterior adição de isopropóxido de titânio – 3:1 (AC:Ti). Já para o citrato de tungstênio, ácido tungstico foi solubilizado em aproximadamente 50ml de H₂O₂, sendo esta mistura adicionada em uma solução aquosa de AC – 10:1 (AC:W). Ambas as soluções ficaram sob constante agitação e foram aquecidas a 70°C, durante 30 min, para complexação.

Os citratos (CI) obtidos foram misturados nas seguintes proporções mássicas: TiO₂ puro, WO₃ puro e com 10%, 20%, 50%, 80% e 90% de TiO₂.

Posteriormente, adicionou-se etilenoglicol (EG) para promover a polimerização – 40:60 (EG:CI). As soluções obtidas foram pirolisadas a 300°C por 2 horas, a uma taxa de aquecimento de 5°C/min, e em seguida calcinadas a 500°C por 2 horas, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. As partículas de WO₃:TiO₂ foram, assim, obtidas.

Para a caracterização das partículas foram realizadas análises de DRX e adsorção física de nitrogênio. Já a degradação da RhB foi analisada por ensaios fotocatalíticos na região do UVC.

Assim, uma solução aquosa de RhB 5 mg/l foi preparada. Em seis diferentes béqueres foram adicionados 50 ml dessa solução e, em cada um, 0,01 g de uma das amostras dos catalisadores preparados. O sistema foi mantido à temperatura ambiente, sob constante agitação e iluminado por lâmpadas UVC. A degradação do corante foi monitorada por medidas de absorbância, realizadas em um espectrômetro UV-vis, em diferentes tempos de exposição à luz.

Resultados e discussão

Pela análise da Fig. 1 pode-se dizer que o WO₃ se encontra na fase monoclinica e o TiO₂ apresenta picos relativos majoritariamente à fase anatase. Constatou-se também que para as amostras de 10% a 50% TiO₂, ocorre uma mistura de ambas as fases cristalinas de TiO₂ e WO₃. A partir da amostra de 80% TiO₂, nenhum pico de WO₃ e nenhum deslocamento dos picos de TiO₂ foram observados, evidenciando que provavelmente não há dopagem por W. Além disso, uma anomalia na amostra de 50% TiO₂ foi detectada; verificou-se que os picos de difração da mesma não são bem definidos, indicando que as partículas da amostra são amorfas, ou seja, apresentam baixa cristalinidade e não estão organizadas de forma ordenada e sistemática no material.

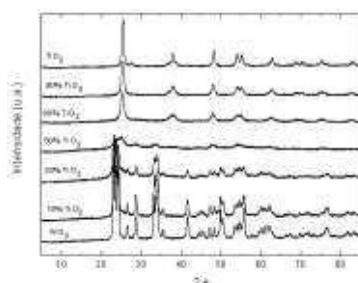


Fig. 1. DRX das partículas WO₃:TiO₂.

Pela adsorção física de nitrogênio foi possível obter a área superficial das amostras, Tab. 1,

sendo que a amostra 50% de TiO₂ apresentou área superficial de 107,6 m².g⁻¹. Das amostras estudadas, esta foi a que apresentou maior área superficial.

Tab 2. Área superficial específica das amostras, determinada pela equação de BET.

Amostra	Área superficial específica (m ² .g ⁻¹)
WO ₃	2,2
WO ₃ : 10%TiO ₂	24,3
WO ₃ : 20%TiO ₂	37,1
WO ₃ : 50%TiO ₂	107,6
WO ₃ : 80%TiO ₂	97,4
WO ₃ : 90%TiO ₂	68,2
TiO ₂	87

A morfologia de todas as amostras foi analisada por Microscopia Eletrônica por Emissão de Campo (FEG), Fig. 2.

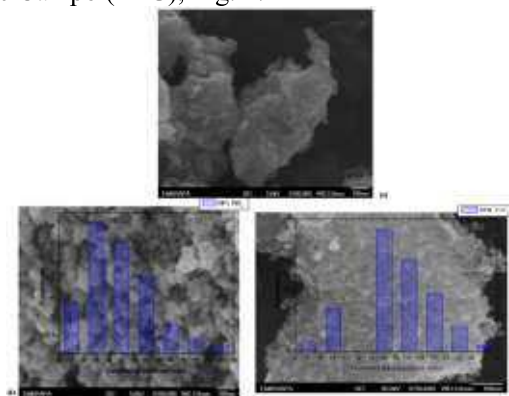


Fig. 2. Imagem de FEG da amostra: (a) W50T; (b) W20T e (c) W90T; e seus respectivos histogramas de distribuição de tamanho.

De acordo com a Fig. 2(a), verifica-se que a amostra 50% TiO₂ apresenta morfologia mais homogênea em relação às demais amostras. Além disso, é possível verificar que nesta composição, as partículas apresentam estrutura amorfa. Essa afirmação é sustentada pelo difratograma de raios-X, apresentado na Fig. 1, que também demonstra que a amostra 50% TiO₂ apresenta baixa cristalinidade. Provavelmente, essa estrutura amorfa possa ser um dos fatores responsáveis pela melhor atividade fotocatalítica dessas partículas.

Pela Fig. 2(b), pode-se dizer que a amostra 20% TiO₂ apresenta partículas variando entre 20-90 nm, contudo a distribuição de tamanho é deslocada ligeiramente para a esquerda, demonstrando que a maior frequência de tamanho de partícula fica em torno da faixa de 30-50 nm. Já pela Fig. 2(c), pode-se afirmar que a amostra 90% TiO₂ apresenta partículas variando entre 8-24

nm. Entretanto, essa distribuição de tamanho de partícula não é uniforme, concentrando-se em torno de 14-18 nm.

A Fig. 3 ilustra a atividade fotocatalítica, na região UVC, das diferentes partículas sintetizadas. A diminuição da concentração do corante (C/C_0) indica que a RhB foi oxidada completa ou parcialmente. É possível verificar que a presença dos catalisadores acelera a degradação da RhB sob luz UV, já que a solução de RhB pura, não apresentou qualquer alteração de concentração.

Além disso, constata-se que a amostra 50% TiO_2 apresenta a melhor atividade fotocatalítica, devido ao fato de que as partículas da mesma promoveram a degradação do corante quase totalmente em 20 minutos. Também se pode dizer que as amostras 10% TiO_2 e 80% TiO_2 apresentaram boa atividade fotocatalítica, visto que as mesmas degradaram consideravelmente a RhB nos primeiros 60 minutos do ensaio.

Ademais, em geral, melhores atividades fotocatalíticas foram verificadas nas heterojunções quando comparadas aos óxidos isolados.

Provavelmente, pode-se explicar esse fato pela recombinação de cargas entre WO_3 e TiO_2 que ajuda no processo de fotodegradação. Deve-se destacar também que, após 180 min, todas as heteroestruturas apresentaram bons níveis finais de degradação, ou seja, pode-se encontrar o resíduo abaixo de 5%.

Essas diferenças podem ser correlacionadas às áreas superficiais aferidas, sendo possível verificar uma grande influência da área superficial na atividade fotocatalítica das amostras. Aquelas com grande área superficial apresentaram mais fotoatividade, especialmente a amostra 50% TiO_2 .

Assim, além do efeito de interface para as heteroestruturas, a área superficial pode influenciar o número total de sítios ativos e consequentemente na degradação da RhB. A partir dos resultados descritos é possível dizer que a melhor razão WO_3/TiO_2 é aquela em que há os teores intermediários dos óxidos, onde uma alta área superficial foi obtida e a formação da heteroestrutura é mais eficaz.

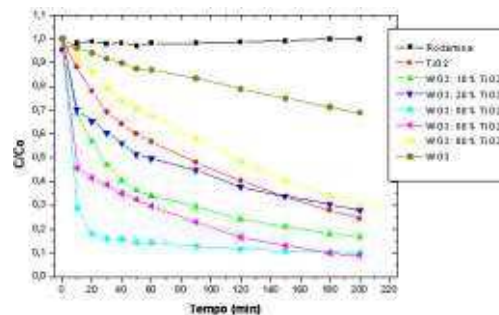


Fig.3 Ensaio fotocatalítico na região UVC.

Conclusões

Nanopartículas de WO_3 puro, TiO_2 puro e nas proporções mássicas de 10%, 20%, 50%, 80% e 90% TiO_2 foram sintetizadas com êxito pelo Método dos Precursores Poliméricos. Além disso, ensaios fotocatalíticos foram realizados e bons resultados foram obtidos, sendo que a composição que apresentou melhor atividade fotocatalítica foi a de 50% WO_3 :50% TiO_2 (m/m).

Essa amostra apresentou estrutura amorfa, e maior área superficial específica, sendo esses fatores possíveis explicações para a sua alta atividade fotocatalítica no processo de degradação do corante RhB – foi necessário aproximadamente 20 minutos para a degradação desse composto orgânico. As amostras 10% e 80% de TiO_2 também apresentaram boa atividade fotocatalítica – contudo, consideravelmente inferior à da amostra 50% TiO_2 –, já que degradaram consideravelmente o corante nos primeiros 60 minutos de exposição à luz UVC.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fapemig pela bolsa e pelos recursos concedidos (Projeto TEC - APQ-01316-12) e ao CNPq pelos recursos concedidos (Projeto RECAM 64913/2010-3).

Referências

CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO_2 na descoloração de corantes sintéticos. Quim. Nova, vol. 32, nº 9, p. 2423-2428, 2009.