

OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS DE SÍNTESE PARA OBTENÇÃO DE SEMICONDUTORES NANOPARTICULADOS COM BOA PERFORMANCE PARA FOTOCATÁLISE

André Guilherme Castellões Mesquita Gonçalves¹ (IC), Guilherme Oliveira Siqueira (PQ)¹

¹Universidade Federal de Itajubá

Palavras-chave: Catalisadores heterogêneos, Fotocatálise, Semicondutores.

Introdução

A fotocatalise emergiu como um dos campos mais promissores para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis, especialmente após o marco estabelecido por Fujishima e Honda em 1972, ao descobrirem a fotólise da água em superfícies de TiO_2 sob luz solar. Desde então, o conceito de fotocatalise ganhou grande relevância, principalmente por seu potencial de aplicação na resolução de problemas ambientais, como a remoção de poluentes e a degradação de compostos tóxicos. Esse processo envolve a ativação de semicondutores pela luz, seja natural ou artificial, levando à geração de espécies reativas que promovem reações químicas de interesse (FUJISHIMA; HONDA apud LIU et al., 2023).

Entre os fotocatalisadores mais eficazes, destacam-se materiais como TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS e NiO , sendo o dióxido de titânio (TiO_2) amplamente utilizado devido às suas características notáveis, como alta fotoatividade, estabilidade química, baixo custo e ausência de toxicidade (QAHTAN et al., 2023).

O presente estudo concentra-se na síntese e caracterização de dois fotocatalisadores promissores, o NaNbO_3 e o KNbO_3 , que serão sintetizados utilizando o método hidrotermal. Este método tem se destacado pela sua capacidade de controlar a morfologia e o tamanho das partículas, o que é fundamental para otimizar as propriedades dos fotocatalisadores (KUMADA et al., 2007). A análise do rendimento e das características estruturais desses materiais visa avaliar sua eficiência em processos fotocatalíticos, explorando seu potencial em novas aplicações ambientais e industriais.

Metodologia

O niobato de sódio foi preparado variando-se as concentrações de hidróxido de sódio (NaOH) e oxalato amoniacal de nióbio ($\text{C}_4\text{H}_4\text{NNbO}_9$) e tempo. Foi utilizado uma autoclave aquecida por manta, onde a temperatura foi de 160°C para todas as amostras sintetizadas, dentro deste foi colocado para todas as amostras sintetizadas um recipiente de teflon cujo volume final da solução era de 80ml.

O niobato de potássio foi sintetizado utilizando-se hidróxido de potássio (KOH) e oxalato amoniacal de nióbio ($\text{C}_4\text{H}_4\text{NNbO}_9$), em um vaso reacional de teflon a solução foi preparada e colocada em uma autoclave aquecida por manta, todos sintetizados à 160°C , com tempos de 1h e 6h de sínteses, assim obtendo diferentes quantidades finais de massa. As sínteses destes materiais foram baseadas e modificadas a partir das referências escolhidas pelo orientador para se obter um bom rendimento.

Os materiais foram caracterizados a partir do uso da difração de raios-x, e microscopia eletrônica de varredura. Após os materiais serem sintetizados estes por sua vez foram testados no teste fotocatalítico, para assim observar sua eficiência. Foram realizados testes de adsorção dos materiais sintetizados, juntamente com o teste de cinética, ambos os testes realizados sem uso de luz. Além destes testes foi feito a construção de curvas de padrão para o índigo carmim, principal corante utilizado nos testes de fotocatalise.

Resultados e discussão

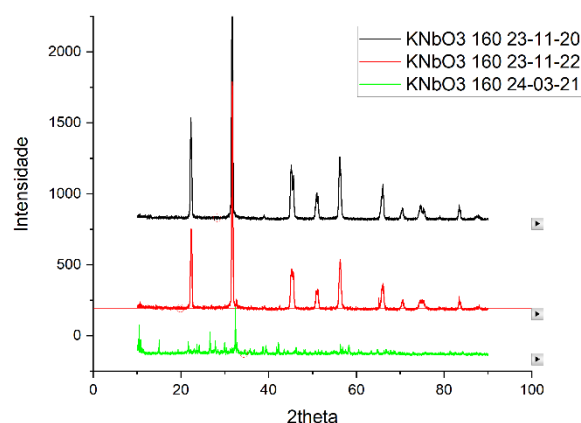


Figura 1- Difração de raio x dos materiais de KNbO_3 sintetizados.

Foi obtido nas duas primeiras (primeira com condições- 160°C , 1 hora, $[\text{KOH}]=12,00231688 \text{ mol.L}^{-1}$

¹, [Oxal]=0,101925045 mol.L⁻¹ e segunda com condições - 160°C, 6 horas, [KOH]=12,01973801 mol.L⁻¹, [Oxal]=1,000561093 mol.L⁻¹) sínteses do niobato de potássio fases puras do material, mas na última síntese (160°C, 1 horas, [KOH]=12,03981019 mol.L⁻¹, [Oxal]=1,003861641 mol.L⁻¹) foi obtido o material com outras duas fases, sendo estas: KOH e K₄Nb₆O₁₇, demonstrando que o material não se encontra puro.

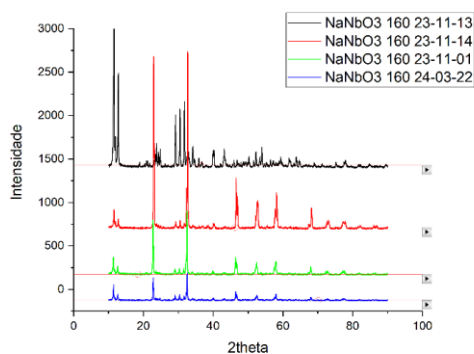


Figura 2 - Difração de raio x dos materiais sintetizados de NaNbO₃.

A obtenção do material de NaNbO₃ em todas as suas sínteses foi obtida mais de uma fase, sendo estas NaNbO₃-Lueshite, Na₈Nb₅O₁₉.13H₂O, demonstrando que o material obtido não era puro.

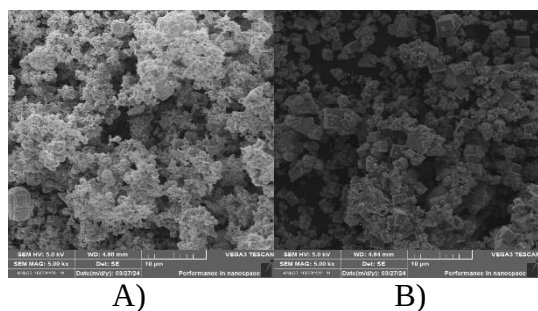


Figura 3- a) Niobato de potássio sintetizado a 160°C, 1 hora, [KOH]=12,00231688 mol.L⁻¹, [Oxal]=0,101925045 mol.L⁻¹. b) Niobato de potássio sintetizado a 160°C, 6 horas, [KOH]=12,01973801 mol.L⁻¹, [Oxal]=1,000561093 mol.L⁻¹.

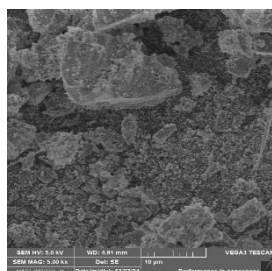


Figura 4 - Niobato de potássio sintetizado a 160°C, 1 horas, [KOH]=12,03981019 mol.L⁻¹, [Oxal]=1,003861641 mol.L⁻¹.

A figura 3 e 4 mostram a microscopia eletrônica do material KNbO₃ na Figura 3-a) (Niobato de potássio sintetizado a 160°C, 1 hora, [KOH]=12,00231688 mol.L⁻¹, [Oxal]=0,101925045 mol.L⁻¹) tem-se aglomerados de partículas pequenas, nanométricas, evidenciando pela textura, o que o MEV não tem resolução suficiente para identificar com precisão as morfologias, assim sendo necessário o uso do MET; com partículas de tamanhos aproximados de 0,860 μm, já na Figura 3-b) (Niobato de potássio sintetizado a 160°C, 6 horas, [KOH]=12,01973801 mol.L⁻¹, [Oxal]=1,000561093 mol.L⁻¹) tem-se além de partículas com formato cúbico grandes de tamanhos aproximados de 1,95 μm tem-se aglomerados de partículas pequenas de tamanhos próximos de , já no material niobato de potássio sintetizado a 160°C, 1 horas, [KOH]=12,03981019 mol.L⁻¹, [Oxal]=1,003861641 mol.L⁻¹ (figura 4) tem se partículas com formas angulares, com bordas e cantos definidos e partículas muito pequenas, sendo necessário o uso do MET para uma melhor precisão, com tamanhos de aproximadamente 3,23 μm (partículas grandes) e 0,69 μm (partículas pequenas).

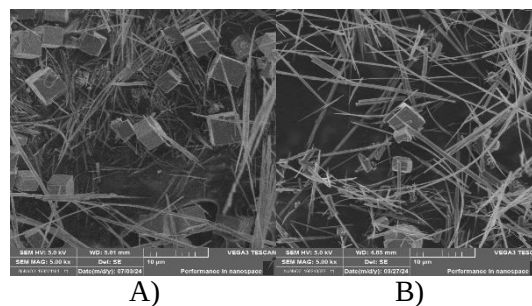


Figura 5 – a) Niobato de sódio sintetizado a 160°C, 1 hora, [NaOH]=12,012 mol.L⁻¹, [Oxal]=1,00622 mol.L⁻¹. b) Niobato de sódio sintetizado a 160°C, 1 hora, [NaOH]=12,0599375 mol.L⁻¹, [Oxal]=1,010149185 mol.L⁻¹.

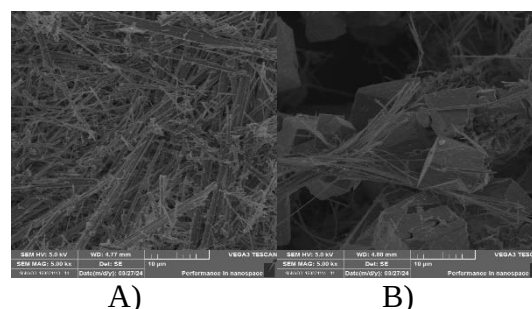


Figura 6- A) Niobato de sódio sintetizado a 160°C, 1 hora, [NaOH]=12,0069375 mol.L⁻¹, [Oxal]=0,060725956 mol.L⁻¹. B) Niobato de sódio sintetizado a 160°C, 6

horas, $[\text{NaOH}] = 12,01465625 \text{ mol.L}^{-1}$,
 $[\text{Oxal}] = 1,00500033 \text{ mol.L}^{-1}$.

Os materiais niobato de sódio sintetizado a 160°C , 1 hora, $[\text{NaOH}] = 12,012 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Oxal}] = 1,00622 \text{ mol.L}^{-1}$ e niobato de sódio sintetizado a 160°C , 1 hora, $[\text{NaOH}] = 12,0599375 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Oxal}] = 1,010149185 \text{ mol.L}^{-1}$ possuem formas cúbicas e filamentos com tamanhos aproximados de $4,43\mu\text{m}$ (cúbicos) e $5,33\mu\text{m}$ de comprimento (filamentos) e $0,539\mu\text{m}$ de largura (filamentos). Já para os materiais niobato de sódio sintetizado a 160°C , 1 hora, $[\text{NaOH}] = 12,0069375 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Oxal}] = 0,060725956 \text{ mol.L}^{-1}$ possui aglomerados de filamentos com tamanhos próximos de $7,3\mu\text{m}$ de comprimento e $0,653\mu\text{m}$ e para o niobato de sódio sintetizado a 160°C , 6 horas, $[\text{NaOH}] = 12,01465625 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Oxal}] = 1,00500033 \text{ mol.L}^{-1}$ possui formas cúbicas e laminares com tamanhos próximos de $6,65\mu\text{m}$ (cúbico) e $8,17\mu\text{m}$ de comprimento (filamentos) e $0,426\mu\text{m}$ de largura (filamentos).

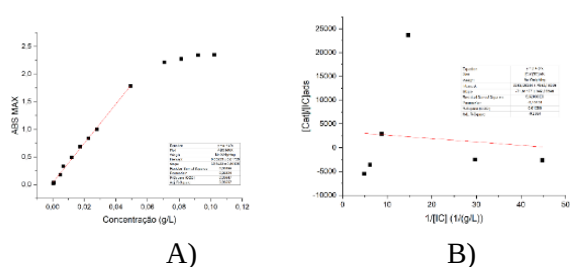


Figura 7- a) Curva padrão do índigo carmim. b) Teste de adsorção.

A curva padrão para o índigo carmim, figura 7 - a), obtida foi satisfatória obtendo uma boa linearidade com R^2 de 0.99; assim servindo para aplicação tanto nos testes de adsorção, cinética de adsorção e para o teste fotocatalítico.

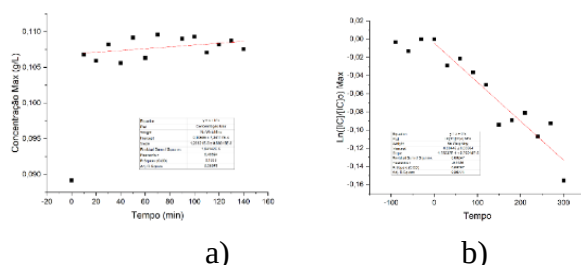


Figura 8 - a) Cinética de adsorção. b) Teste fotocatalítico com o KNbO_3 e corante índigo carmim.

Os testes foram feitos majoritariamente com o material KNbO_3 , podendo concluir que para os testes de adsorção e cinético, figura 8 - a), não foi obtido valores favoráveis

e sim erros estatísticos, demonstrando que o material não possui uma boa atividade de adsorção, já para o seu teste fotocatalítico 8b), pode-se observar que o este material possui boa atividade na degradação do corante índigo carmim utilizado na análise.

Conclusões

Os resultados mostraram boas propriedades fotocatalíticas nos materiais sintetizados e obtenção de particulados pequenos. O KNbO_3 foi obtido com maior pureza que o NaNbO_3 , que apresentou fases inesperadas. Houve problemas nos testes de adsorção por erros de medição, mas a curva padrão de índigo carmim foi eficaz para a análise da fotocatalise. A pesquisa focou na otimização da síntese desses semicondutores, com potencial para tratamento de efluentes e preservação ambiental.

Agradecimentos

Gostaria de expressar minha profunda gratidão à Universidade Federal de Itajubá por fornecer o ambiente e os recursos necessários para a realização desta pesquisa. Agradeço também ao CNPq pelo apoio financeiro que permitiu a realização deste trabalho. Um agradecimento especial à minha família e amigos, que me ajudaram nesse processo e para meu orientador, o Dr. Guilherme Oliveira Siqueira, por sua orientação ao longo deste projeto.

Referências

1. FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, v. 238, p. 37–38, 1972.
2. LIU, X. et al. Recent advances in photocatalytic water splitting: from fundamentals to applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 168, p. 113-124, 2023.
3. QAHTAN, T. F. et al. Titanium dioxide as a photocatalyst for environmental remediation. *Environmental Chemistry Letters*, v. 21, p. 765–790, 2023.
4. KUMADA, N.; KYODA, T.; YONESAKI, Y.; TAKEI, T.; KINOMURA, N. Hydrothermal synthesis and photophysical properties of KNbO_3 and NaNbO_3 . *Journal of Materials Science*, v. 42, p. 7451–7456, 2007.