

O uso da atmosfera inerte no tratamento térmico na obtenção de matrizes de nanotubos de TiO_2 decorados com CuWO_4 para a mineralização de efluente real

*Bruna R. S. Ibiapina^{1,2}; Vanessa N. Lima²; Márcia R. Silva²; Francisco A. S. Ribeiro^{2,3}; Taisa C. M. Dantas²; Naiana S.C.S. Neves²; Emanuel J. de Souza²; Felipe C. S. Trindade²; Maria B. N. Neta²; Carine E. M. Lagrange²; Giovanna Machado^{1,2,3}

¹ Programa de Pós-graduação em Química, DQF - Departamento de Química Fundamental, UFPE - Universidade Federal de Pernambuco, Avenida Jornalista Aníbal Fernandes, s/n, Cidade Universitária, 50740-560, Recife - PE, Brasil

² CETENE - Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste, Av. Prof. Luís Freire, 01, Cidade Universitária, 50740-545, Recife - PE, Brazil

³ Pós-Graduação em Ciência de Materiais, PPG-MTR, UFPE Universidade Federal de Pernambuco, Avenida Jornalista Aníbal Fernandes, s/n, Cidade Universitária, 50740-560, Recife - PE, Brasil

*E-mail de correspondências: bruna.ibiapina@ufpe.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Este trabalho relata a síntese in situ de arranjos de nanotubos de TiO_2 (TNA) decorados com CuWO_4 usando um método hidrotérmico. Os fotoanodos de $\text{CuWO}_4/\text{TiO}_2$ foram preparados por anodização anódica clássica de folhas de titânio comerciais, seguida por decoração hidrotérmica com CuWO_4 e posterior tratamento térmico em forno tubular sob fluxo de N_2 . A caracterização estrutural por difração de raios X (DRX), destaca a mistura de fase anatase-rutilo e alto grau de cristalinidade. Os ensaios fotocatalíticos demonstraram a estabilidade de CW/NTA600_N na mineralização de efluente bruto alcançando 28 a 29 % até do terceiro ciclo de processo fotocatalítico e um aumento na remoção de matéria orgânica dissolvida. O sistema demonstrou boa estabilidade operacional, confirmando seu potencial para uso em aplicações fotocatalíticas.

Palavras-chave: Nanotubos de TiO_2 , CuWO_4 , atmosfera inerte, efluente real, fotocatalise heterogênea

ABSTRACT - This work reports the in situ synthesis of TiO_2 nanotube arrays (TNA) decorated with CuWO_4 using a hydrothermal method. The $\text{CuWO}_4/\text{TiO}_2$ photoanodes were prepared by classical anodic anodization of commercial titanium foils, followed by hydrothermal decoration with CuWO_4 and subsequent heat treatment in a tubular furnace under N_2 flow. Structural characterization by X-ray diffraction (XRD) highlights the anatase-rutile phase mixture and high degree of crystallinity. The photocatalytic tests demonstrated the stability of CW/NTA600_N in the mineralization of raw effluent, reaching 28 to 29% until the third cycle of the photocatalytic process and an increase in the removal of dissolved organic matter. The system demonstrated good operational stability, confirming its potential for use in photocatalytic applications.

Keywords: TiO_2 nanotubes, CuWO_4 , inert atmosphere, real effluent, heterogeneous photocatalysis.

Introdução

O desenvolvimento de materiais nanoestruturados tem atraído atenção significativa da comunidade científica, principalmente devido às suas propriedades morfológicas, ópticas e eletrônicas ajustáveis (1-3). Diversos métodos têm sido empregados para sintetizar nanotubos de TiO_2 , a fim promover modificações estruturais e morfológicas. A síntese de materiais em atmosferas gasosas já é uma técnica bem estabelecida, no qual é possível destacar a síntese de nanopartículas de Cu de alta pureza por formação induzida por gás. Podendo o recozimento induzir mudanças estruturais nos TNAs e consequentemente melhorias em processos fotocatalíticos (4).

No entanto, para melhorar a eficiência dos fotoanodos de TiO_2 na conversão de energia solar e na degradação de poluentes, existem limitações. Uma estratégia promissora é a funcionalização do TiO_2 por formação de heterojunções com outros óxidos metálicos. O tungstato de cobre (CuWO_4), possui uma excelente estabilidade química e

capacidade de absorver luz visível e com eficiência na degradação de poluentes orgânicos (5-7).

Este trabalho relata a síntese in situ de arranjos de nanotubos de TiO_2 (TNAs) decorados com CuWO_4 por método hidrotérmico e posterior tratamento térmico sob fluxo de nitrogênio (N_2) ao qual foram aplicados na degradação de efluente bruto de uma lavanderia do agreste pernambucano, com irradiação solar simulada, apontando seu potencial em fotocatalise ambiental.

Experimental

Preparação de matriz de nanotubos de TiO_2 (TNA)

Folhas comerciais de titânio ASTM#2 foram submetidas a uma limpeza prévia sob ultrassom (Ultracleaner 1600 A). Fonte de alimentação CC (Supplier AC power source) foi usada para fornecer um potencial constante de 60 V por 90 min. Placas de Ti (ânodo) e Cu (cátodo) de mesma área (8,4 cm^2). A solução eletrolítica composta de 0,45 % (m/m) de NH_4F solubilizada em mono etilenoglicol e água milliQ (90:10). Em seguida, as amostras foram lavadas e secas ao

ar em temperatura ambiente (25°C). Os TNA foram tratados termicamente (annealing) à 600 °C sob fluxo de N₂ por 3 h em forno tubular (SANCHIS) (TNA600_N).

Preparação de Matrizes de nanotubos de TiO₂/CuWO₄

O fotoânodo (CuWO₄/TiO₂ TNA) foi sintetizado por um método hidrotérmico. Síntese de nanopartículas CuWO₄ foi obtida pela mistura da solução de Na₂WO₄ (1 mol/L) foi preparada 17 mL com água milliQ sob agitação constante a (~25 °C) por 5 minutos, 136 µL de uma solução de Cu(NO₃)₂ (0,125 mol/L) foram adicionados à primeira solução para a formação de suspensão de CuWO₄. Amostra de titânio de 1,5 cm² foi inserida juntamente com 16 mL da solução precursora de nanopartículas de CuWO₄ e submetida a 200 °C (10 °C/min, 12 h). Para garantir a cristalização completa das amostras de A-TNA decoradas com CuWO₄ (CW/TNA), foram calcinados em forno tubular sob fluxo de N₂ a 600 °C por 3 horas (CW/TNA600_N).

Caracterização e ensaios de efluente real

As análises estruturais foram realizadas utilizando difratômetro de raios X modelo DRX – 6000 (Shimadzu) com potência de 2 kVA, tensão de 30 kV, corrente de 30 mA e radiação K α de cobre (λ = 0,15418 nm).

A atividade fotocatalítica de fotoanodos sob radiação solar simulada foi mensurada através da mineralização de efluente bruto de uma lavanderia. Os ensaios foram realizados em um fotorreator de janela de quartzo, a uma temperatura de 30°C e irradiado usando um simulador solar de lâmpada de xenônio (Xe) de 300 W (Newport) com um filtro global AM 1,5, calibrado a 100 mW/cm². Todos os experimentos foram conduzidos com 25 mL do efluente bruto contendo os fotoanodos, sob ambientes irradiados e no escuro na fase inicial de adsorção durante 15 minutos para permitir a homogeneização da solução e o equilíbrio de adsorção-dessorção entre a superfície do catalisador e o efluente. Ao final da reação em 3h investigou-se a mineralização por carbono orgânico total (COT) (TOC-L Shimadzu), seguindo o Método NPOC (8). A análise de demanda química de oxigênio (DQO) foi avaliada utilizando um Kit Comercial (HANNA).

Resultados e Discussão

Conforme caracterização estrutural DRX, ambas as amostras apresentaram uma orientação predominante na fase anatase (011) em Figura 1, com picos respectivos, em valor de 2 θ de 25,30°(ICSD 72769) com alto grau de cristalinidade. Ambas as amostras apresentaram um pico de fase rutilo em 2 θ = 27,5° (ICSD 257864), sugerindo uma estrutura de fase composta. No qual a presença de misturas de fases pode aumentar a eficiência fotocatalítica (4,9).

A fim de explorar a eficiência e estabilidade fotocatalítica foram realizados ensaios fotocatalíticos em 3 h na presença de luz simulada em 3 ciclo da amostra de CW/NTA600_N em efluente bruto. A resultados apresentaram mineralização do efluente de 28,18% no primeiro ciclo, 29,54 no segundo ciclo e 29,37 % no terceiro ciclo, mostrando a estabilidade do catalisador ao longo de três ciclo de fotocatalise, podendo avaliar a estabilidade do catalisador por mais ciclos de reuso.

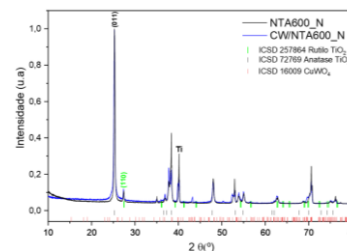


Figura 1. Padrão de DRX das amostras NTA600_N e CW/NTA600_N

Na análise de DQO houve um aumento da remoção de matéria orgânica dissolvida no segundo e terceiro ciclo. Assim, o catalisador apresenta-se eficiente na mineralização de efluente bruto proveniente de lavanderias.

Tabela 2. Valores em percentual de DQO e TOC das amostras em 3 h de processo fotocatalítico.

Amostras	DQO(%)	TOC(%)
CW/NTA600_N 1º CICLO	4,58	28,18
CW/NTA600_N 2º CICLO	14,89	29,54
CW/NTA600_N 3º CICLO	13,75	29,37

Conclusões

A obtenção dos materiais com tratamento térmico em forno tubular sob fluxo de N₂ mostra-se uma técnica vantajosa, pois fornece um método controlado e escalável para o crescimento de semicondutores de alta qualidade. A síntese de NTAs decorados com CuWO₄ a partir de análises estruturais confirmam a mistura de fases (anatase-rutilo) nos materiais TiO₂. Os resultados confirmam a eficiência de CW/NTA600_N na mineralização do efluente bruto ao longo de 3 ciclos de processo fotocatalítico, apresentado estabilidade e remoção da matéria orgânica dissolvida. Sua estabilidade e eficiência sugerem estudos adicionais envolvendo tempos de exposição prolongados para ampliar essa aplicabilidade em processos de remediação ambiental.

Agradecimentos

Este trabalho foi apoiado pela FINEP, CNPq, UFPE e CETENE.

Referências

- Hou, H., Shao, G., Wang, Y., Wong, W. Y., & Yang, W. (2023). *Carbon Energy*, January.
- Roy, P., Berger, S., & Schmuki, P. (2011). *Angewandte Chemie - International Edition*, 50(13), 2904–2939.
- Reghunath, S., Pinheiro, D., & KR, S. D. (2021). *Applied Surface Science Advances*, 3, 100063.
- Anwar, T., Li, W., Hussain, N., Chen, W., Ur, R., Sagar, R., & Tongxiang, L. (2016). *Journal of Electrical Engineering* 4, 43–51.
- Liang, M., Li, X., Jiang, L., Ran, P., Wang, H., Chen, X., Xu, C., Tian, M., Wang, S., Zhang, J., Cui, T., & Qu, L. (2020). *Applied Catalysis B: Environmental*, 277(October 2019), 119231.
- Lima, A. E. B., Costa, M. J. S., Santos, R. S., Batista, N. C., Cavalcante, L. S., Longo, E., & Luz, G. E. (2017). *Electrochimica Acta*, 256, 139–145.
- Waimbo, M., Anduwan, G., Renagi, O., Badhula, S., Michael, K., Park, J., Velusamy, S., & Kim, Y. S. (2020). *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 204, 111781.
- 5310 TOTAL ORGANIC CARBON. *Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater*, 23rd, 2012.
- Sassi, S.; Bouich, A.; Bessais, B.; Khezami, L.; Soucase, B.M.; Hajjaji, A.(2024) *Materials* 2024, 17, 5182.