

ADSORÇÃO DE ALARANJADO DE METILA EM TITANATOS NANOESTRUTURADOS¹

THE ADSORPTION OF METHYL ORANGE IN NANOSTRUCTURED TITANATES

**Stefanie Camile Schwarz², Alejandro Carvalho Sanches³,
Solange Binotto Fagan⁴, Renata Platcheck Raffin⁵ e Luis Otavio de Sousa Bulhões⁵**

RESUMO

As nanofitas de titanato de sódio são sintetizadas via tratamento hidrotermal em meio alcalino, utilizando o dióxido de titânio (TiO₂) na fase anatase como precursor, a temperatura de 200°C e pressão de 20 bar. A análise da morfologia indica a formação de nanofitas com 200 nm de largura, com cerca de 3 µm de comprimento. A área específica foi de 33 m²g⁻¹, cerca de 30 % maior do que a área do precursor. O material foi analisado por difração de raios X, sendo caracterizado como Na₂Ti₄O₉. O alaranjado de metila foi utilizado como corante modelo para investigar as propriedades de adsorção do titanato de sódio. As medidas foram realizadas com uma solução aquosa de alaranjado de metila 2×10⁻⁵ mol dm⁻³ com pH=6,0, a temperatura de 25°C. A cinética heterogênea de adsorção é de ordem zero com a constante específica de 5,3×10⁻⁵ mol dm⁻³ s⁻¹. O material é promissor para o tratamento de efluentes envolvendo uma etapa de adsorção seguida de fotocatalise.

Palavras-chave: compostos de titânio, nanofitas, síntese hidrotermal.

ABSTRACT

The sodium titanate nanoribbons are synthesized through hydrothermal treatment in alkaline medium by using titanium dioxide (TiO₂) in the anatase phase as the precursor, at the temperature of 200°C and pressure of 20bar. The morphology analysis indicates the formation of nanoribbons that are 200nm wide, about 3 µm in length. The specific area was 33 m² g⁻¹, approximately 30% larger than the area of the precursor. The material was analyzed by X-ray diffraction, and characterized as Na₂Ti₄O₉. The methyl orange was used as a model dye to investigate the adsorption properties of the sodium titanate. The measurements were performed with an aqueous solution of methyl orange 2 × 10⁻⁵ mol dm⁻³ at pH = 6.0 at 25°C. The heterogeneous kinetic adsorption is of zero order with the specific constant of 5.3 × 10⁻⁵ mol dm⁻³ s⁻¹. The material is promising for the treatment of effluents involving an adsorption step followed by photocatalysis.

Keywords: titanium compounds, nanoribbons, hydrothermal synthesis.

¹ Trabalho realizado no Programa de Pós-graduação em Nanociências.

² Aluna de doutorado do Programa de Pós-graduação em Nanociências - Centro Universitário Franciscano

³ Aluno de mestrado do Programa de Pós-graduação em Nanociências - Centro Universitário Franciscano

⁴ Orientadora - Programa de Pós-graduação em Nanociências - Centro Universitário Franciscano.

⁵ Colaboradores. Programa de Pós-graduação em Nanociências - Centro Universitário Franciscano

INTRODUÇÃO

O dióxido de titânio (TiO_2) é um óxido que possui característica de material anfótero, além de ser polimorfo (GRIBB; BANFIELD, 1997). Destaca-se em diferentes materiais devido à disponibilidade de ajustar suas propriedades físicas e químicas para importantes aplicações, como células solares, sensores de gases, fotocatalise e diversas aplicações ambientais (THOMPSON; YATES, 2006; CHEN; MAO, 2007; BAVYKIN; WALSH, 2009). No entanto, as estruturas unidimensionais como nanotubos, nanofitas e nanofios, formados por folhas de titanatos, podem exibir propriedades diferentes de seus similares sólidos (bulk), podendo intensificar e modificar algumas propriedades desses materiais (CHEN; MAO, 2007).

As nanoestruturas unidimensionais produzidas à base de dióxido de titânio têm sido bastante estudadas devido ao seu potencial para inúmeras aplicações tecnológicas (TENNE, 2006; CHEN; MAO, 2007), assim como, devido à sua elevada área superficial, levando a um grande número de aplicações nas áreas que envolvem fenômenos de superfície.

A descoberta de nanomateriais como nanotubos de titânio sintetizados pelo método hidrotermal (KASUGA et al., 1998) tem despertado grande interesse devido à possibilidade de alterar a morfologia e tamanho. Segundo Kasuga et al. (1998), a formação dos nanotubos ocorre durante a lavagem ácida pós- tratamento hidrotérmico, no processo de troca iônica dos íons de sódio. A acidez do agente utilizado na lavagem influencia no aumento da área superficial, a partir da intensificação da porosidade do material (THENNARASU et al., 2013).

Pequenas variações em parâmetros de síntese como o pH, concentração do precursor, podem acarretar mudanças na morfologia, tamanho, constituição química, entre outras propriedades das nanoestruturas sintetizadas. Trabalhos experimentais demonstram a síntese desses materiais sob várias temperaturas e valores de pH, através do método hidrotermal (RIBEIRO et al., 2007; RIBEIRO et al., 2009).

Vários estudos utilizam a síntese hidrotermal para a obtenção de nanofitas (KIATKITTIPONG et al. 2013; THENNARASU et al., 2013). As nanofitas têm sido consideradas a concepção de uma nova classe dos nanomateriais que poderão ser a base de sensores e componentes eletrônicos baratos e ultra-miniaturizados. Segundo estudos, essas nanofitas podem ser feitas de óxidos de metais semicondutores, oferecendo, assim, vantagens significativas se comparadas aos nanofios e nanotubos.

Os corantes são um dos principais efluentes industriais gerados pela indústria têxtil, alimentícia e de papel, sendo os compostos azo a maior classe de poluentes (HEPEL; HAZELTON, 2005). Várias metodologias são utilizadas para o tratamento desses efluentes, a saber, oxidação química (TEHRANI-BAGHIA et al., 2010), fotodegradação (QIANQUIAN et al., 2011) e adsorção (LEODOPOULOS et al., 2012; MOHAMMADI et al., 2011). Entre estes métodos, a adsorção é considerada um método com alta eficiência, baixo custo e facilidade de operação em tecnologia para o tratamento de efluentes contendo corantes (MOHAMMADI et al., 2011). Esta etapa é pre-

liminar para a degradação do corante por processo eletroquímico ou fotocatalítico (HEPEL; HAZELTON, 2005).

Dessa forma, este trabalho tem como objetivo obter nanofitas de titanato a partir de óxido de titânio, utilizando a síntese hidrotermal e avaliar a capacidade de adsorção de compostos orgânicos por esse material.

METODOLOGIA DE PREPARAÇÃO DO TITANATO

Para este estudo, efetuou-se o tratamento hidrotermal usando TiO_2 na fase anatase (RONCONI et al., 2008). Inicialmente, 0,1g de TiO_2 foi disperso em 10 mL de solução aquosa contendo 40 g/L de NaOH, utilizando banho ultrassônico, durante 1 hora. A dispersão foi colocada em um béquer de teflon no interior do reator hidrotermal e mantida sob agitação magnética. O reator é aquecido a 200°C durante 10 horas, sendo a temperatura controlada por meio de controlador de temperatura (INCON). O sistema é controlado por sensores de temperatura e de pressão, os quais possibilitam o controle do sistema que pode operar em temperatura constante, com uma pressão de 20 bar. Após a reação, o material resultante é lavado exaustivamente com água deionizada até pH 7. Com o material resultante da síntese hidrotermal não foi realizada a troca iônica do Na^+ com H^+ , realizou-se a lavagem exaustiva com solução de HCl concentrado.

CARACTERIZAÇÃO

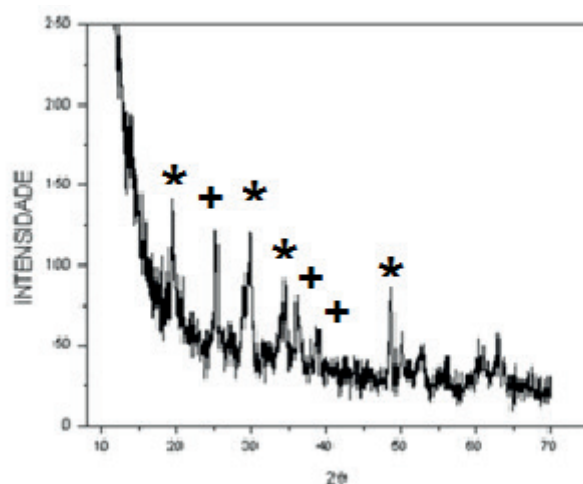
O material resultante da síntese hidrotermal foi analisado por difração de raios X, utilizando o difratômetro X (D2 Phaser da Bruker). A morfologia das amostras foi analisada com o microscópio FEG - Inspect F50 - FEI. A área específica foi determinada por adsorção de nitrogênio, usando a isoterma de Brunauer, Emmett e Teller (BET) com o auxílio do equipamento da MICROMERITICS, modelo ASAP 2000.

Para o estudo da adsorção do alaranjado de metila (CAS: 547-58-0, LabSynth) sobre as nanofitas de titanato, foram utilizadas 12 mg do óxido nanoestruturado disperso em erlemeyers com 5mL de solução aquosa contendo o alaranjado de metila $2 \cdot 10^{-5} \text{mol/L}$, pH 6. Os frascos erlemeyers foram mantidos sob agitação em um *shaker* (NT 712 Nova técnica) a 25°C , durante diferentes intervalos de tempo associados ao tempo de adsorção. Após o tempo de adsorção, a amostra foi centrifugada durante 20 minutos a 3500rpm na centrífuga refrigerada (NT 815 Nova Técnica), sendo a temperatura mantida a 20°C . Após a precipitação do óxido disperso na suspensão 2 mL do sobrenadante, foi retirado para a análise espectroscópica na região do visível em $\lambda = 464 \text{ nm}$, que corresponde ao máximo de absorção do corante alaranjado de metila. Para os ensaios de espectroscopia na região do UV vis, foi utilizado o espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-1650 PC.

RESULTADOS

O material obtido apresenta um difratograma de raios X distinto do TiO_2 na fase anatase, conforme a figura 1. A análise dos picos de difração indica a presença de titanatos que podem ser avaliados pelos difratogramas de referência do $\text{Na}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ (JCPDS card 33-1294). Também observa-se com baixa intensidade a presença de TiO_2 na fase anatase (JCPDS card 21-1272), que se mantém entre os produtos da reação em algumas condições da solução de tratamento hidrotérmal e do tempo de processamento.

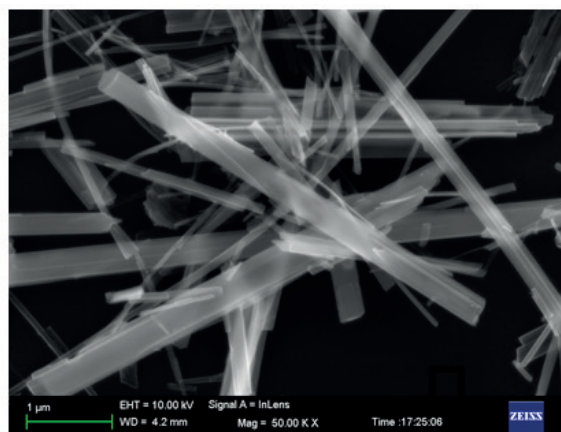
Figura 1 - Difratograma de raios X das nanofitas (*) de TiO_2 crescidas a 200°C e 20 bar durante 10 h, utilizando o TiO_2 na fase anatase (+) como precursor.



O produto majoritário da reação, observado nos picos de difração da figura 1, é o $\text{Na}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, devido aos picos característicos em $2\theta = 18, 28, 34$ e 48° . A presença do precursor, o TiO_2 , na fase anatase, é evidenciada pela presença dos picos em $2\theta = 25,4, 36$ e 38° .

A morfologia do material pode ser observada na figura 2, onde o produto resultante tem a forma de fitas com comprimento da ordem de $3\ \mu\text{m}$ e larguras distribuídas entre 80 e 500 nm.

Figura 2 - Nanofitas de TiO_2 sintetizadas a 200°C e 20 bar durante 10 h.

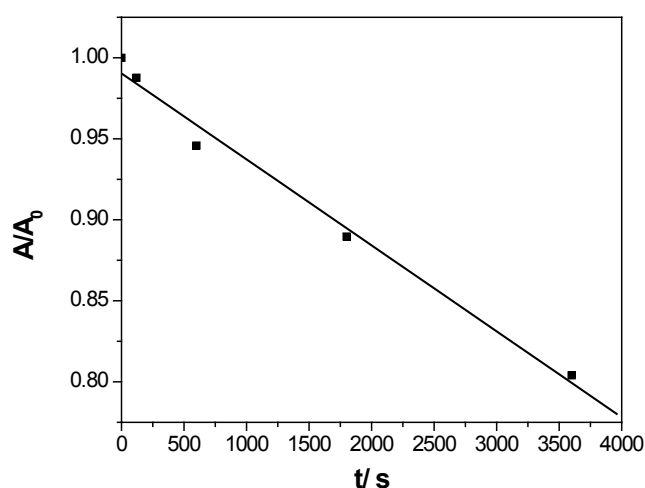


A área específica do titanato é da ordem de $33 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, maior que o TiO_2 na fase anatase utilizado como precursor ($27 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Os resultados do teste de adsorção são mostrados na figura 3, onde o decaimento da absorbância, devido à adsorção do alaranjado de metila na superfície do titanato de sódio, varia com uma cinética de ordem zero, característica de um processo heterogêneo (ATKINS; PAULA, 2014). A constante específica de velocidade do processo, obtida considerando o processo de ordem zero, é $5,3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Esse processo lento pode ser atribuído à baixa área específica do material. A área específica pode ser aumentada com a troca iônica do sódio por próton e com tratamento térmico a baixas temperaturas.

Esse resultado de adsorção de corante demonstra o potencial de aplicação das nanofitas de titanatos para a remoção de moléculas tóxicas ou estruturas de interesse ambiental. A etapa lenta de adsorção é interessante para a ocorrência de uma etapa posterior de transferência de elétrons por fotocatalise, pela irradiação da superfície do semicondutor com luz UV, levando à oxidação completa da molécula orgânica (QIANQUIN et al., 2011; THOMPSON; YATES, 2006).

Figura 3 - Variação da absorbância relativa durante a cinética de adsorção do alaranjado de metila sobre titanato de sódio a 25°C .



CONCLUSÃO

As nanofitas de titanatos de sódio foram obtidas por tratamento hidrotermal a 200°C e 20 bar, utilizando como precursor o TiO_2 na fase anatase. O material produzido após 10 horas de reação hidrotermal tem uma morfologia do tipo filiforme, com comprimento da ordem de $3 \mu\text{m}$ e larguras distribuídas entre 80 e 500 nm. O titanato de sódio tem área específica maior que a do TiO_2 na fase anatase. A cinética de adsorção do corante alaranjado de metila sobre a superfície do titanatos de sódio é de ordem zero, com velocidade específica da ordem de $5,3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Dessa forma, as nanofitas de titanato de sódio podem ser consideradas promissoras no uso de tratamento de efluentes com uma primeira etapa de adsorção e, posteriormente, a fotodecomposição.

REFERÊNCIAS

ATKINS, P.; PAULA, J. **Atkins' Physical Chemistry**. 10. ed. London: Oxford University Press, 2014.

BAVYKIN, D. V.; WALSH, F. C. Elongated titanate nanostructures and their applications. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 8, p. 977-997, 2009.

CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 7, p. 2891-2959, 2007.

GRIBB, A. A.; BANFIELD, J. F. Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂. **Am. Mineral**, v. 82, p. 717, 1997.

HEPEL, M.; HAZELTON, S., Photoelectrocatalytic degradation of diazo dyes on nanostructured WO₃ electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 5278-5291, 2005.

KASUGA, T. et al. Formation of Titanium Oxide Nanotube. **Langmuir**, v. 14, n. 12, p. 3160-3163, 1998.

KIATKITTIPONG, K. et al. Photocatalysis of heat treated sodium- and hydrogen-titanate nanoribbons for water splitting, H₂/O₂ generation and oxalic acid oxidation. **Chemical Engineering Science**, v. 93, p. 341-349, 2013.

LEODOPOULOS, Ch. et al. Single and simultaneous adsorption of methyl orange and humic acid onto bentonite. **Appl. Clay Sci.**, v. 70, p. 84-90, 2012.

MOHAMMADI, N. et al. Adsorption process of methyl orange dye onto mesoporous carbon material-kinetic and thermodynamic studies, **J. Colloid Interface Sci.**, v. 362, n. 2, p. 457-462, 2011.

QIANQIAN, Z.; TANG, B.; GUOXIN, H. High photoactive and visible-light responsive graphene/titanate nanotubes photocatalysts: preparation and characterization. **J. Hazard. Mater.**, v. 198, p. 78-86, 2011.

RIBEIRO, C. et al. Anisotropic growth of oxide nanocrystals: Insights into the Rutile TiO₂ phase. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 5871, 2007.

RIBEIRO, C. et al. Phase transformation in titania nanocrystals by the oriented attachment mechanism: the role of the pH value. **Chemistry European Journal (Weinheim)**, v. 15, p. 2217, 2009.

TEHRANI-BAGHA, A. R. et al. Degradation of a persistent organic dye from colored textile wastewater by ozonation. **Desalination**, v. 260 (1–3), p. 34-38, 2010.

TENNE, R. Inorganic nanotubes and fullerene-like nanoparticles. **Nature Nanotechnology**, v. 1, n. 2, p. 103-111, 2006.

THENNARASU S.; RAJASEKAR K.; BALKIS K. A.; Hydrothermal temperature as a morphological control factor: Preparation, characterization and photocatalytic activity of titanate nanotubes and nanoribbons. **Journal of Molecular Structure**, v. 1049, p. 446-457, 2013.

THOMPSON, T. L.; YATES, J. T. Surface science studies of the photoactivation of TiO₂-new photochemical processes. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 10, p. 4428-4453, 2006.

