SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS DE TiO_2 MODIFICADOS COM ESCÂNDIO E PRATA PREPARADOS PELO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS

Douglas Washington da Silva[1]; Alberto Adriano Cavalheiro[2]; Rafael Aparecido Ciola Amoresi[3]; Jusinei Meireles Stropa[4], Daniela Cristina Manfroi Rodrigues[5]

[1]Química/UEMS-Naviraí; Bolsista PIBIC/UEMS; e-mail: douglas_levis@hotmail.com

[2]Química/UEMS-Naviraí; Orientador e Pesquisador CNPq; e-mail: albecava@uems.br

[3]Química/UEMS-Naviraí; Bolsista PIBIC/CNPq; e-mail: rafaelciola@yahoo.com.br

[4]UFMS/Campo Grande; Mestrando/CNPq; e-mail: jusineistropa@gmail.com

[5]UNESP/Araraquara; Doutoranda/CNPq; e-mail: danimanfroi@hotmail.com

Área de conhecimento: Físico-Química Inorgânica

Resumo

A investigação do Método dos Precursores Poliméricos para Síntese do semicondutor de TiO_2 e sua modificação com escândio e prata foi executada neste trabalho mediante uso de técnicas de caracterização físicas, como Análise Térmica, Difratometria de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura. Os processos de cristalização e a transição de fases que ocorrem em função da calcinação têm efeito controlador na morfologia do material e na natureza da fase cristalina obtida. Um controle maior do processo de queima do precursor carbonizado se faz necessário devido a geração de calor extra que acaba por elevar a temperatura a patamares acima de 600°C e provoca a formação de fase rutilo e aglomeração das partículas em grandes aglomerados.

Palavras chave: Micropoluente. Semicondutor. Microscopia Eletrônica. Fotocatálise.

Introdução

A água é responsável pela geração e manutenção da vida, pois compõe grande parte das células e está envolvida em todos praticamente todos os processos biológicos dos organismos vivos, por isso o mau uso dos recursos hídricos e sua poluição por indústrias e outras atividades afetam a qualidade de vida [(1,2)]. O tratamento hídrico é feito nas Estações de Tratamento de Água (ETAs) ou no caso de efluentes industriais, o efluente é previamente despoluído na própria indústria antes de seu descarte. Contudo muitos microrganismos e poluentes orgânicos não são removidos. [(3)]

Tratamentos alternativos devem ser feitos para degradar esses poluentes orgânicos refratários, muitos deles com algum efeito carcinogênico ou patológico sobre os seres que a consomem. Os processos oxidativos avançados (POAs), como a ozonólise, fotólise, foto-fenton e outros, são bem eficientes na degradação desse tipo de composto [4-5]. A fotocatálise heterogênea se baseia em sólidos semicondutores, geralmente o dióxido de titânio (TiO_2), que apresenta duas regiões de energia, a banda de Valencia (baixa energia) e banda de condução (maior energia) [6-8]. O intervalo de energia entre essas regiões é chamada de band gap, mas quando o semicondutor é irradiado com energia igual ou superior ao seu band gap, um elétron salta da banda de valência para a banda de condução formando o par elétron-lacuna. Isso leva a processo redoxes na superfície do material, que culmina na geração de radicais hidroxilas e superóxido, que por sua vez, degradam os micropoluentes orgânicos, mineralizando-os [9-13].

A eficiência do sistema esta diretamente relacionada com o método de preparo do material. O método dos Precursores Poliméricos tem se destacado na síntese desses tipos de pós nanométricos, pois proporciona alta área superficial e tamanho de partícula controlado e o controle da cristalinidade do material permite aumentar muito a eficiência do fotocatalisador. Outro fator que influencia na fotoatividade do material é a predominância da fase anatase (fotoativa) [14-15]. Assim, o processo de síntese deve garantir a maior cristalinidade possível para que o par elétron-lacuna não se recombinam facilmente por armadilhas de defeitos estruturais. Por outro lado, a ótima cristalinidade deve ser alcançada abaixo de 550°C para evitar a transição de fase anatase para rutilo [15-16]. Modificar a natureza do semicondutor para que ele passe a absorver energia mais próxima a região do visível é objeto de muitos estudos e é neste contexto que se insere este trabalho, com a investigação dos modificadores escândio e prata obtidos pelo Método dos Precursores Poliméricos.

Materiais e Métodos

Os precursores modificados com escândio e prata foram obtidos pelo Método dos Precursores Poliméricos, que se baseia na adição de ácido cítrico PA, da marca F. MAIA, em um béquer contendo isopropanol P.A., marca QUEMIS. Sob agitação e leve aquecimento, adiciona-se tetraisopropóxido de titânio IV 97% (TIPT), marca ALDRICH, com razão molar de 1:2,5 em relação ao titânio para que ocorra a complexação do metal. Com a solução homogênea adiciona-se etileno glicol com razão molar Ti:Etileno glicol de 1:5 e, em seguida, enquanto o álcool é evaporado, substitui-se o solvente por água. O modificador prata é preparado a partir da dissolução de nitrato de prata $AgNO_3$ PA, marca TecLab em água e o

modificador escândio é dissolvido separadamente com acido nítrico HNO_3 P.A., marca F. MAIA sob agitação e temperatura de 70°C. Adiciona-se ácido cítrico e etileno glicol na mesma razão anterior, homogeneíza-se e mistura-se a solução de citrato de titânio previamente preparada.

A mistura homogênea é deixada sob agitação e leve aquecimento até a poliesterificação completa, que é marcada pelo aumento de viscosidade e escurecimento da solução. Quando o precursor atinge o limite de viscosidade (impedindo a agitação magnética) o precursor é levada a carbonização a 400°C por 2 horas em béquer reacional. O carvão obtido é então triturado e levado à calcinação a 400°C por 10 horas e 550°C por 3 horas. As amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X utilizando um difratômetro da marca RIGAKU, modelo D/MAX-2100, com radiação k-alfa de cobre e filtro de ferro e em seguida, é feita a comparação do perfil de difração com a base de dados JCPDS para identificação de fases.

Resultados e Discussão

Na Figura 1 é apresentada a Análise Termogravimétrica do poliéster precursor, com atmosfera de ar sintético e fluxo de 30 ml/min. A curva de perda de massa em função do aumento da temperatura e correspondente derivada a primeira são mostradas. Pela derivada à primeira, observa-se que a perda de massa acentuada se concentra em torno 430°C, apesar de se iniciar em 350°C e se estender até 500°C. Esta perda de massa é referente à matéria orgânica perdida na combustão na forma de gases, principalmente CO_2. Após esta perda, o material calcinado corresponde a óxidos dos elementos constituintes.

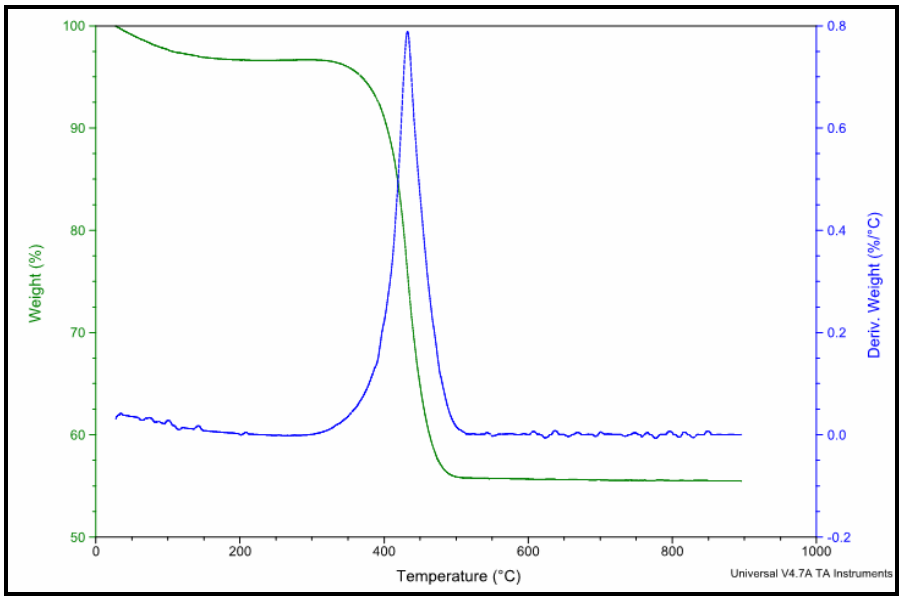

Figura 1. Análise Térmica do poliéster, usando ar sintético com fluxo de 30 ml/ min.

Na Figura 2 estão representados os difratogramas de raios-X para as amostras de dióxido de titânio modificadas com escândio e prata, após calcinação a 400°C por 10 horas (a) e calcinação a 550°C por 3 horas (b). Observa-se que a amostra calcinada a 400°C é menos cristalina do que a amostra calcinada a 550°C por 3 horas, devido a seus picos serem muito mais alargados e mons intensos do que os visualizados para a amostra calcinada a 550°C por 3 horas. Entretanto, na amostra calcinada a 550°C por 3 horas ocorre transição da fase para rutilo (letra R sobre os picos) em uma parte do material. A 400°C por 10 horas observa-se somente a fase anatase (letra A sobre os picos).

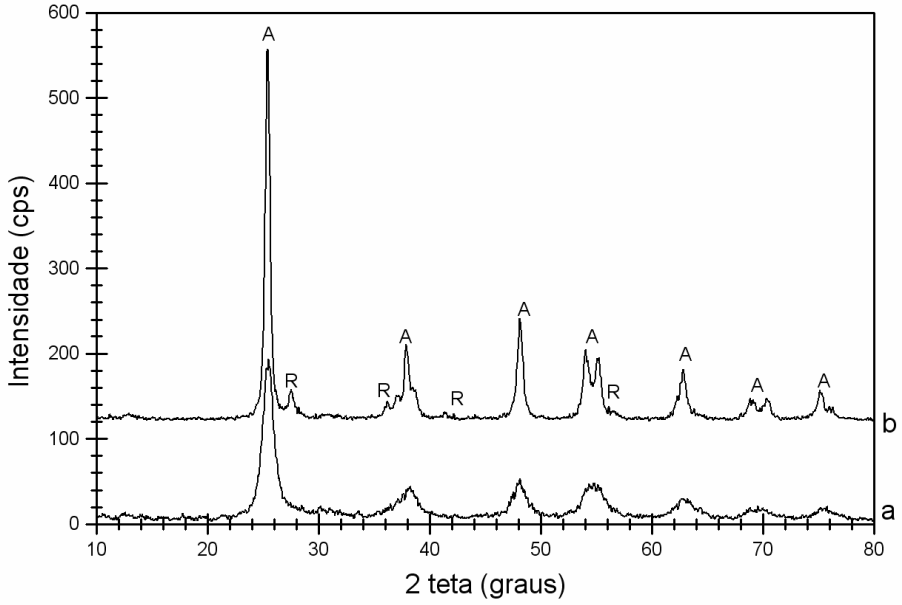

Figura 2. Difratogramas de raios-X obtidos para as amostras de 1%Ag- $Ti_{0,99}Sc_{0,01}O_{1,995}$: a) precursor polimérico a 400°C por 10 horas e b) pó calcinado a 550°C por 3 horas.

A literatura traz que a transição anatase rutilo ocorre geralmente em torno de 600°C, sendo 550°C uma temperatura segura de calcinação para evitar a formação da fase rutilo. A presença da fase rutilo a 550°C só se explica admitindo-se que a combustão ocorrida na queima da matéria orgânica, caráter altamente exotérmico, liberou grande quantidade de calor durante este processo, o que faz com que regiões com maior oferta de ar, geralmente a parte superficial do material, apresente elevações locais de temperatura. Como a temperatura do forno está 3m 550°C, uma elevação local de temperatura por queima de carvão é capaz de fazer a parte superior do material suplantar a temperatura de transição de fase (600°C), o que acaba por permitir o aparecimento de fase rutilo no material.

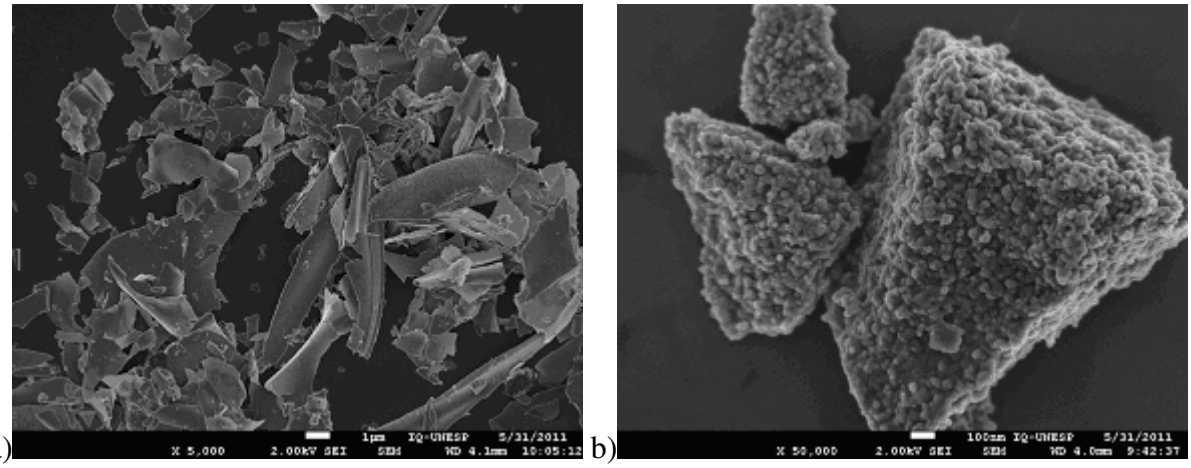

Figura 3. Microscopia Eletrônica de Varredura para: a) o precursor carbonizado a 400°C por 2 horas e b) pó calcinado a 550°C por 3 horas.

Na Figura 3 são mostradas imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para o poliéster precursor carbonizado a 400°C por 2 horas (a) e a 550°C por 3 horas (b). Observa-se que o poliéster carbonizado é constituído de lascas com dimensões de 10 a 50 mícron e que o pó é constituído por partículas nanométricas de 10 nanômetros, aglomerados em blocos com até 500nanômetros. Esta morfologia é conseqüência do grande calor na combustão que promove a aglomeração das partículas. Isso mostra que o processo de queima do poliéster precursor (partículas reativas de carvão) deve ser feito em temperatura menor e por mais tempo, sofrendo etapas de trituração antes que a aglomeração de partículas ocorra.

Conclusões

Neste trabalho observou-se que as amostras de dióxido de titânio preparadas pelo Método dos Precursores Poliméricos apresentaram maior variação de homogeneidade de fase. A amostra calcinada a 550°C é mais cristalina do que a amostra calcinada a 400°C, apesar de apresentar fase rutilo e alto grau de aglomeração. Por análise térmica, verificou-se que a total eliminação da matéria orgânica ocorre somente próxima a 500°C e o calor extra liberado na combustão leva a formação de fase rutilo e partículas altamente aglomeradas, comprometendo a área superficial dos pós. Isso mostra que o processo de queima do poliéster precursor deve ser calcinado de modo mais brando, em temperatura menor e por mais tempo, com trituração antes da aglomeração de partículas.

Agradecimentos

Ao PIBIC/UEMS/CNPq pela bolsa concedida, ao CNPq através da Ação Transversal (Nanotecnologia) processo 577409/2008-5 pelo auxílio financeiro.

Referencias

1. OLIVEIRA, E. J. A.; ROSSATO, M. V. Água – Bem Maior da Humanidade, **Revista Eletrônica de Contabilidade**, v.3, n.1, 2006.

2. BOTTA, S. G.; RODRIGUEZ, D. J.; LEYVA, A. G.; LITTER, M. I. Features of the transformation of Hg^{II} by heterogeneous photocatalysis over TiO_2. **Catalysis Today**, v.76, n.2-4, p.247-258, 2002.

3. FUJISHIMA, A.; ZHANG, X. TRYK, D. A. Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to application in environmental cleanup. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.32, n.14, p.2664-2672, 2007.

4. TAMBOSI, J. L. Remediação de Efluentes da Indústria de Papel e Celulose por Processos Oxidativos Avançados e Coagulação Férrica. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Química). Florianópolis-SC, 2005.

5. CAVALHEIRO, A, BRUNO, J, SAEKI, M, VALENTE, J, FLORENTINO, A. Effect of Scandium on the Strutural and Photocatalytic Properties of Titanium Dioxide Thin Films. **Journal of Materials Science**. v. 43, p. 602-608, 2008.

6. LACEY, M. E.Q.; SCHIRMER, W. N.; Uso da Fotocatálise para a Desinfecção e Desodorização do Ar Interno. **Ambiência**. v.4, n.2, p.309-325. 2008.

7. HERMANN, J-M. Fundamentals and misconception in photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.216, n.2-3, p.85-93, 2010.

8. JIANG, Z. WANG, H. HUAN, H. CAO, C. Photocatalysis enhancement by electric field: TiO_2 thin film for degradation of dye X-3B, **Chemosphere**, v.56, n.5, p.503-508, 2004.

9. BALASUBRAMANIAN, G.; DIONYSIOU, D. D.; SUIDON, M. T.; SUBRAMANIAN, V.; BAUDIN, I.; LAINE, J. M. Titania powder modified sol-gel process for photocatalytic applications. **Journal of Materials Science**. v.38, n.4, p.823-831. 2003.

10. BALASUBRAMANIAN, G.; DIONYSIOU, D.D.; SUIDON, M. T.;; BAUDIN, I.; LAINE, J. M. Evaluanting the activities of emmobilized TiO2 power films for the photocatalytic degradation of organic contaminants in water. **Applied Catalisis B: Environmental**. v.47, p. 73-84. 2004.

11. BOZANO, D. F. **Tese** (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrônomas, UNESP, Botucatu, 2003.

12. BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Química Nova**. v.25, n.25, 2002.

13. CARVALHO. A, R.; SCHLITTLER F. H. M.; TARNISIELO. V. L. Relação da Atividade Agropecuária com Parâmetros Físicos Químicos da Água. **Química Nova**, v.23, n.5, p.618-622, 2000.

14. BARBOSA, R; BARROS, B. S; PORTO, R.I; GAMA. L. Síntese e Caracterização do Espinélio Zn7Sb2O12 dopado com terras raras, **Revista matéria,** v.10. n.2, p.364, 2005.

15. SILVA, T. C. F. da. Processos Oxidativos para Tratamento de Efluentes de Indústrias de Celulose Kraft Branqueada. **Dissertação** (Magister Scientiae), Viçosa-MG, 2007.

16. ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de Fotodegradação de Compostos Orgânicos Catalisado por TiO_2. **Química Nova**, v.21, n.3, p.319-325, 1998.