SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS DE TiO_2 MODIFICADOS COM SILÍCIO E ZIRCÔNIO PREPARADOS PELO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS

Cinthia Teodoro de Oliveira[1]; Alberto Adriano Cavalheiro[2]; Silvanice Aparecida Lopes dos Santos[3]; Jusinei Meireles Stropa[4], Daniela Cristina Manfroi Rodrigues[5]

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

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

[3]Química/UEMS-Naviraí; IC-Química/UEMS; e-mail: silvanicelopes@gmail.com

[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

O Método dos Precursores Poliméricos é hábil para obtenção de vários tipos de óxidos com grande reatividade superficial quando obtido na forma particulada. Vários tipos de óxidos tipo MO_2 como os de titânio, zircônio e silício, podem ser obtidos por esta metodologia. Neste trabalho, a síntese de dióxido de titânio puro e modificado com silício e zircônio foi monitorada por análise térmica e Difratometria de raios X, demonstrando a influência de vários parâmetros de síntese e calcinação. O material não modificado aprenta-se com grande quantidade de fase rutilo não desejada, mesmo abaixo da temperatura normal de transição de fase anatase-rutilo (600°C) e a morfologia do material é fortemente influenciada pelo processo de calcinação em atmosfera oxidante.

Palavras chave: Semicondutor. Microscopia. Precursores Poliméricos, Análise Térmica

Introdução

Uma grande variedade de óxidos é estudada do ponto de vista da rota de síntese. O semicondutor de dióxido de titânio é muito utilizado em catálise heterogênea e em aplicações fotocatalíticas. O tratamento de micropoluentes orgânicos presentes tanto em ambientes aquáticos como atmosféricos é de vital importância, devido ao fato de a maioria deles serem carcinogênico e mutagênico. Este tipo de poluente, que advém de efluentes industriais, farmacêuticas, têxteis ou de atividades agropecuárias não podem ser removidos por técnicas

convencionais de tratamento, o que confere ao estudo dos processos de síntese deste material grande importância [1-4].

A fotocatálise heterogênea utiliza o semicondutor de dióxido de titânio e irradiação por luz ultravioleta para promover a geração de espécies oxidantes, como o radical hidroxila ($^{\cdot}OH$), que tem alto poder oxidante e leva a mineralização dos poluentes. O silício e o zircônio são empregados como modificadores em várias matrizes utilizadas em catálise e adsorventes, por isso, é interessante investigar o comportamento deste tipo de material segundo a metodologia proposta, visando adquirir conhecimento na metodologia de síntese de fases mistas de óxido de titânio modificado com silício e zircônio, mas mantendo aspectos comparativos com a fase não modificada [5-8].

O Método dos Precursores Poliméricos tem vantagens de preparo da solução e alta homogeneidade, demonstrando obtenção de pós cristalinos e nanométricos com tamanho de partículas controladas. Devido à maior quantidade de matéria orgânica nos poliésteres precursores, os pós resultam em maior área superficial, o que aumenta a eficiência em fotocatálise heterogênea. O método baseia-se na formação de uma resina polimérica produzida pela poliesterificação entre um complexo metálico, usando ácidos hidroxicarboxílicos e um poliol. A escolha deste último influencia a formação de poros e a área superficial do material, pois suas estruturas diferentes se complexam de formas distintas com o ácido [9,10].

Dentro deste contexto, uma cerâmica mesoporosa pode ser sintetizada a partir de precursores organometálicos, onde a etapa crítica se encontra no tratamento térmico. Materiais com alta difusividade iônica, quando obtidos por esta metodologia, podem resultar em pós aglomerados e sinterizados, devido à reação exotérmica na queima da cadeia carbônica. Entretanto, ao utilizar atmosfera inerte, a matéria orgânica residual permanece como fase mista na matriz, elevando a reatividade superficial das partículas. Materiais inorgânicos podem ser utilizados como suporte para matrizes de carbono mesoporoso, com potencial para uso como adsorventes em muitos processos de separação e purificação. O carbono exibe predominância para matriz microporosa, o que faz de suportes inorgânicos, em geral a sílica, serem adequados para ajustar o tamanho de poros. Um material contendo carbono e cerâmica pode ser usado como precursor para obtenção de material inorgânico com porosidade e tamanho de partículas controladas, mediante combustão da matéria orgânica residual, levando a um material predominantemente mesoporoso [11].

Materiais e Métodos

A rota de síntese utilizada para a obtenção dos materiais aqui investigados foi o método dos precursores poliméricos. A rota engloba etapas de complexação dos cátions com ácido cítrico 99,5%, marca Synth, homogeneização e posterior poliesterificação com etileno glicol. Este poliéster é então polimerizado antes da decomposição térmica para obtenção do material. O precursor de titânio foi o tetraisopropóxido de titânio IV 97%, marca ALDRICH, de silício foi o Tetraortosilicato de etila 99%, Aldrich, e de zircônio, o tetrapropóxido de zircônio IV 70%. Uma mistura de ácido cítrico em isopropanol é aquecida a 60°C e os precursores metálicos são adicionados sempre na razão ácido cítrico : metal de 4 :1. O agente polimerizante etileno glicol é adicionado após homogeneização desta mistura prévia sempre na razão molar de 3:1, em relação ao ácido cítricoe a solução é levada a poliesterificação entre 90-120°C e polimerização a 250°C por 2 horas, em forno tipo mufla, com atmosfera estática.

A resina poliéster formada foi caracterizada por Análise Termogravimétrica (TG) utilizando um equipamento da Netszch - Thermische Analyse, operando com padrão de alfa alumina (α-Al_2O_3) e termopar de Pt 10 (Pt/Pt-Rh 10%). Os materiais obtidos após calcinação foram analisados Microscópia Eletrônico de Varredura, com um equipamento da marca JEOL e por difratometria de raios-X, utilizando um difratômetro da marca RIGAKU, modelo D/MAX-2100/PC, com radiação k-alfa de cobre e filtro de ferro. Após 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 térmica do precursor polimérico e pré-carbonizado e 410°C obtido em atmosfera de ar sintético com fluxo de 40 ml/ min com aquecimento de 10°C por minuto. A curva de perda de massa em função do aumento da temperatura e correspondentes cálculos de perda de massa são mostrados na Figura. Observa-se que uma pequena perda de massa ocorre até 300°C (~3%), o que é relacionado a dessorção de compostos voláteis os poros do precursor pré-carbonizado utilizado para esta análise. A perda de água adsorvida neste material é muito improvável, pois sua natureza de carbono amorfo é altamente hidrofóbico, não permitindo adsorção de substâncias polares. A partir de 300°C começa uma acentuada perda de massa, que se estende até 510°C (~40%), convertendo o precursor em um material branco composto somente pelos óxidos constituintes. O resíduo de óxido é aproximadamente 56% da massa total do precursor e a grande perda de massa se refere a matéria orgânica perdida na forma de gases, principalmente CO_2, devido a combustão do poliéster pela oferta de ar durante a queima.

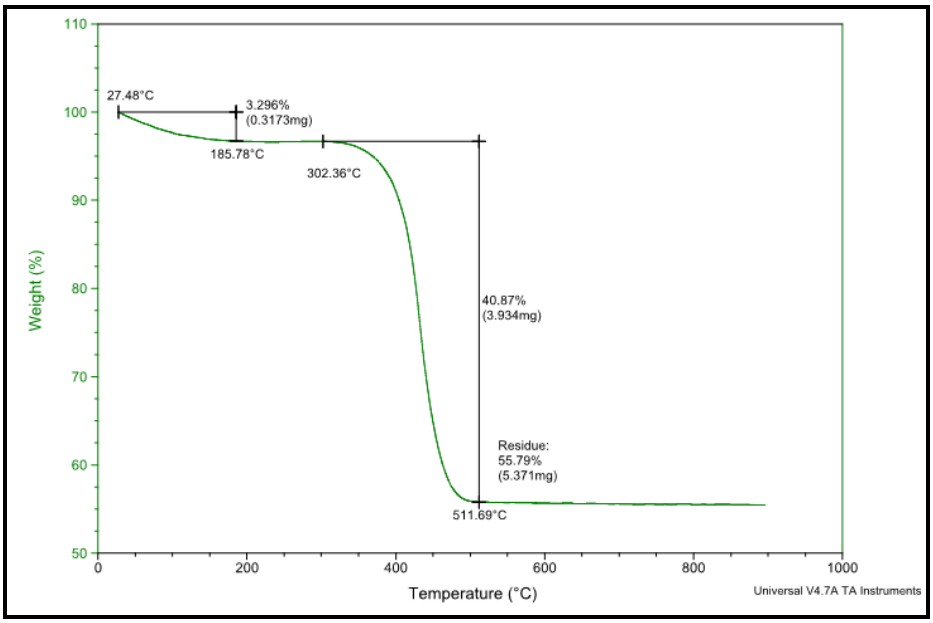


Figura 1. Análise Térmica do precursor polimérico obtido em atmosfera de ar sintético com fluxo de 40 ml/ min e aquecimento de 10°C por minuto.

Na Figura 2 é apresentado o difratogramas de raios-X para a amostra de dióxido de titânio não modificada calcinada a 550°C por 3 horas.

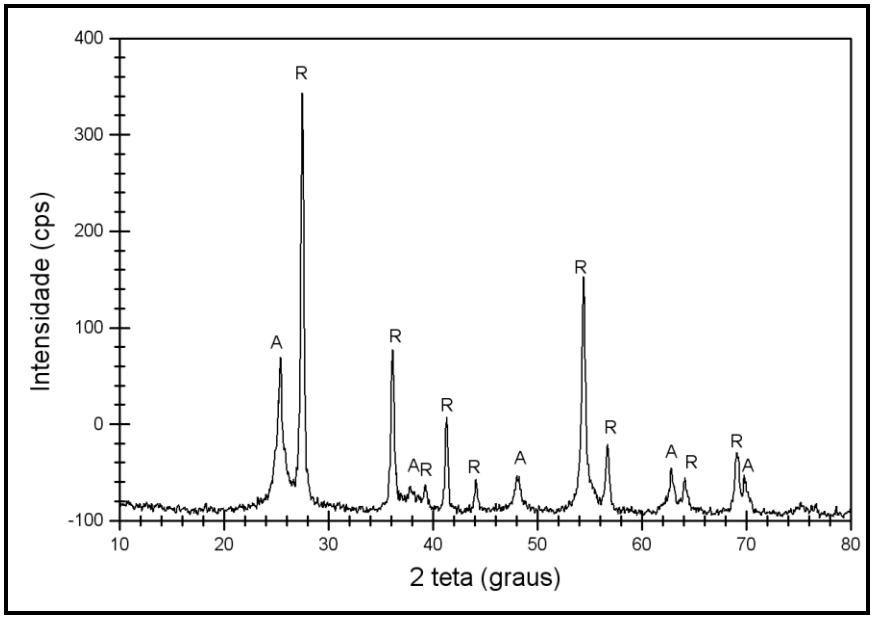


Figura 2. Difratograma de raios-X obtidos para as amostras de dióxido de titânio obtido pelo método dos precursores poliméricos, calcinada a 550°C por 3 horas.

Observam-se picos de duas fases, anatase (letra A sobre seus picos) e rutilo (letra R). A literatura traz que a transição anatase rutilo ocorre geralmente em torno de 600°C, mas a combustão ocorrida na queima da matéria orgânica é muito exotérmica e libera grande quantidade de calor durante este processo, o que faz com que regiões com grande oferta de ar,

geralmente a parte superficial, apresente elevações de temperatura, suplantando a temperatura de transição de fase, o que acaba por permitir o aparecimento de fase rutilo no material.

Na Figura 3 são mostradas imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para o precursor pré-carbonizado a 410°C por 4 horas (a) e o pó calcinado 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 500 nanômetros. Esta morfologia é conseqüência do grande calor na combustão que promove a aglomeração das partículas recém formadas. Isso mostra que o processo de queima do poliéster precursor deve ser calcinado de modo mais brando, em temperatura menor e por mais tempo, sofrendo etapas de trituração antes que o processo de aglomeração de partículas ocorra. Mesmo no precursor carbonizado, há a presença de aglomerados de partículas já formadas, o que mostra que a oferta de ar durante a carbonização e a elevada temperatura de combustão acaba por calcinar previamente parte do precursor.

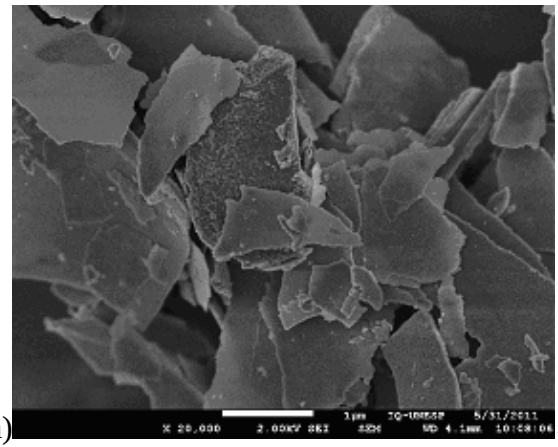
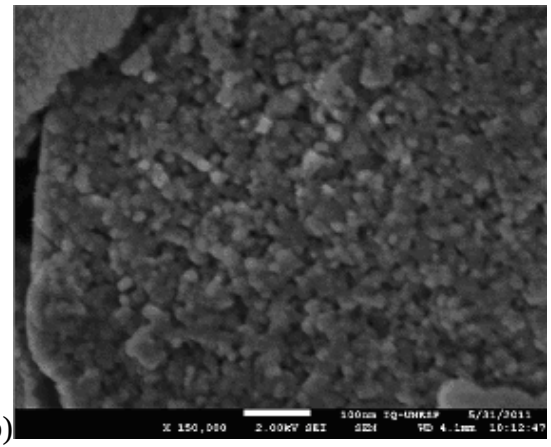
a)  b) 

Figura 3. Microscopia Eletrônica de Varredura para: a) o precursor carbonizado a 410°C por 4 horas e b) pó calcinado a 550°C por 3 horas.

Conclusões

Neste trabalho observou-se que a síntese de dióxido de titânio preparado pelo método dos precursores poliméricos apresenta maior variação no controle de fases. Por Análise térmica, verificou-se que a total eliminação da matéria orgânica ocorre somente acima de 510°C, o que muito próximo da transição de fase anatase –rutilo.Com o calor extra liberado na combustão, regiões da amostras podem suplantar facilmente a temperatura de 600°C, principalmente na superfície rica em ar, o que acaba por permitir a formação da fase não desejada rutilo. A calcinação a 550/C do precursor com alta carga orgânica levou a formação

de pós com grande concentração de fase rutilo no material e partículas altamente aglomeradas, comprometendo a área superficial dos pós.

Agradecimentos

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

Referencias

1. KOOL, H. J.; KUPER, F.; HAERINGER, H. V.; KOEMAN, J. H. A carcinogenicity study with mutagenic organic concentrates of drinking-water in the Netherlands. **Food and Chemical Toxicology**, v.23, n.1, p.79-85, 1985.

2. VERLIEFDE, A.; CORNELISSEN, E.; AMY, G.; BRUGGEN, B. V. D.; DIJK, H. V. Priority organic micropollutants in water sources in Flanders and the Netherlands and assessment of removal possibilities with nanofiltration. **Environmental Pollution**, v.146, n.1, p.281-289, 2007.

3. REDDY, V. R.; BEHERA, B. Impacto f water pollution on rural communities: Na economic analysis. **Ecological Economics**, v.58, n.3, p.520-537, 2006.

4. LACEY, M. E. Q.; SCHIRMER, W. N. O uso da fotocatálise para a desinfecção e desodorização do ar interno. **Ambiência**, v.4, n.2, p.309-325, 2008.

5. NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise hetereogênea e a sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v.21, n.1, p.69-72, 1998.

6. HALLAVER, C. **Modeling of Thermal Oxidation and Stress Effects**. 2007, Tese (Doutorado em Ciências Técnicas) Technische Universität Wien. Österreich, Wien, Áustria.

7. SANTOS, S. A. L.; CAVALHEIRO, A. A.; AMORESI, R. A. C. Estudos da Adição de Silício na Estabilidade Estrutural em Pós de TiO_2 Obtidos pelo Método Sol-Gel. *In*: 1° ENCONTRO DE PESQUISA E EXTENSÃO E 8° ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTIFICA -UEMS, Dourados, 2010. ***Anais***... Mato Grosso do Sul, v.1, n.1. Disponível em: http://periodicos.uems.br/index.php/enic8/article/view/960/281. Acesso em: 13 de abril de 2011.

8. OLIVEIRA, H. G. **Tratamento de efluente por energia solar: Fotocatálise heterogênea eletro-assistida utilizando eletrodos de TiO_2 nanocristalino e células solares**. 2008, 115p. Tese (mestrado em Química na área de Físico-Química) Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Campinas.

9. COSTA, A. C. F. M.; RAMALHO, M. A. F.; NEIVA, L. S.; ALVES-JR, S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.2, n.3, p.14-19, 2007.

10. RODRIGUES, D. C. M. **Síntese de filmes finos do sistema PMN-PT pelo Método dos Precursores Óxidos**. 2009, 86p. Tese (Mestrado em Ciência dos Materiais). UNESP. São Paulo, Ilha Solteira.

11. DISKIN, A.M.; CUNNINGHAM, R.H.; ORMEROD, R.M. “The Oxidative Chemistry of Methane over Supported Nickel Catalysts”. **Catalysis Today**, v.46, n.2-3, p.147-154, 1998.