

ESTUDO DA ADIÇÃO DE SILÍCIO NA ESTABILIDADE ESTRUTURAL EM PÓS DE TiO_2 OBTIDOS PELO MÉTODO SOL-GEL

Silvanice Aparecida Lopes dos Santos¹, Alberto Adriano Cavalheiro²; Rafael Aparecido Ciola Amoresi³.

¹Química/UEMS-Naviraí, Bolsista ITI/CNPq; e-mail: silvanicelopes@gmail.com

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

³Química/UEMS-Naviraí, Bolsista ITI/CNPq; e-mail: rafaelciola@hotmail.com

Área temática: Físico-Química Inorgânica

Resumo

O dióxido de titânio é aplicado em fotocatalise para despoluição de águas devido a alta fotoatividade da fase anatase na região da frequência UVA. Mas a fase cristalina anatase é estável até 600°C, se convertendo irreversivelmente em fase rutilo acima desta temperatura. Neste trabalho pós de TiO_2 foram preparados pelo método Sol-Gel, visando investigar a influência da modificação com silício em concentração molar de 20mol% sobre a estrutura cristalina e estabilização da fase anatase acima de 600°C através da difratometria de raios-X. foram utilizadas temperaturas de 250°C, 450°C e 900°C sempre por tempo de 2 horas em forno mufla com atmosfera de ar estático. Após caracterização por difratometria de raios-X os difratogramas foram comparados com a base de difração e demonstrou-se que todas as amostras calcinadas a baixa temperatura (250°C e 450°C), modificadas ou não com silício, apresentaram fase única anatase, mas com maior cristalinidade para as amostras não modificadas. A amostra não modificada calcinada a 900°C apresentou total conversão para a fase rutilo, enquanto a amostra modificada com silício manteve-se com a fase única anatase. Concluiu-se que, em presença de silício, o material pode ser calcinado em temperaturas maiores que 600°C, sem a ocorrência da transformação de fase anatase para rutilo e o não deslocamento na posição dos picos nos difratogramas das amostras modificadas em relação às puras mostra que o fenômeno é extrínseco e de nível nanométrico, diferente de quando ocorre formação de soluções sólidas.

Palavras-chave: DRX. Anatase. Rutilo. Fotocatalise. Materiais.

Introdução

O semicondutor dióxido de titânio (TiO_2) é muito investigado para aplicações em fotocatalise para despoluição de águas contaminadas por micropoluentes orgânicos. A atividade fotocatalítica depende da estrutura cristalina dos semicondutores, pois esta influencia a energia de bandgap do material, que deve se situar na região da frequência UV-A, que é a energia necessária para converter a radiação luminosa em potencial de carga de superfície no material. Este potencial de carga de superfície transforma as moléculas de água e de oxigênio dissolvido em radicais com alto poder oxidante, capazes de degradar compostos orgânicos a gás carbônico e água, substâncias inerentes à água potável (KITANO, 2007; NOGUEIRA, 1997; MOURÃO, 2009; RIZZO, 2009). Entretanto, a fase cristalina deste material que exibe maior fotoatividade é a fase anatase, normalmente estável até 600°C durante o processo de calcinação, sendo que acima desta temperatura, há a conversão estrutural irreversível para a fase rutilo (ZIOLLI, 1998; CAVALHEIRO, 2007).

Há vários métodos de preparação deste material, mas o método Sol-Gel é o que permite maior controle morfológico e estrutural, além de permitir a adição de modificadores (CAVALHEIRO, 2008). Deste modo, o objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar estruturalmente por difratometria de raios-X pós de TiO_2 , obtidos pelo método Sol-Gel, investigando a influência da modificação com silício em concentração molar de 20mol%, pela interpretação do perfil de difração das amostras sob a óptica da transformação de fases.

Materiais e Métodos

A obtenção dos pós de dióxido de titânio (TiO_2) foi executada medindo-se os volumes dos reagentes de partida, tetraisopropóxido de titânio IV 97% (ALDRICH), tetraetóxido de silício IV (ALDRICH) e ácido acético glacial P.A. (F. Maia) diretamente em capela. Foram preparadas amostras de TiO_2 puro e modificado com 20mol% de silício ($\text{Si}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_2$). Foi mantida a relação molar de 4 mols de ácido acético para cada mol de metal em todas as amostras. De modo a evitar a hidrólise prematura do alcóxido de titânio, adicionou-se primeiramente o ácido acético em um béquer sob agitação magnética leve, sem aquecimento e de modo lento e contínuo e aguardou-se até que a mistura se tornasse completamente homogênea (~30 min). Em seguida, foi adicionado álcool isopropílico P.A. (QUEMIS) em volume igual ao da mistura prévia, de modo a ajustar a concentração molar para retardar a formação do gel. Por fim, 1 mL de ácido nítrico P.A. (F. MAIA) para ajustar o pH e deixou-se agitar por mais 2 horas.

Após este tempo, a solução foi deixada em repouso em temperatura ambiente e tapada até sua gelificação completa, que ocorreu após 24 horas. Após a gelificação, o gel foi levado à estufa a 110°C por 24 horas para secagem completa. O gel seco foi então retirado e triturado em almofariz e levado a estufa novamente a 150°C por mais 24 horas para eliminação de orgânicos voláteis. Repetiu-se o processo por mais uma vez e alíquotas foram calcinadas em 3 diferentes temperaturas (250°C, 450°C e 900°C) por 2 horas em forno mufla com atmosfera de ar estático. Por fim, as amostras foram caracterizadas por difratometria de raios-X (RIGAKU, D/MAX-2100) e analisadas na base de dados de difração [JCPDS, 2003].

Resultados e Discussão

Os pós de TiO_2 e $(\text{Si}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_2$ foram caracterizados por difratometria de raios-X e os difratogramas foram comparados com a base de dados de difração [JCPDS, 2003]. Na Figura 1 estão as amostras de TiO_2 não modificadas com silício, calcinadas a 250°C (T25), 450°C (T45) e 900°C (T90). As amostras calcinadas a baixa temperatura (250 e 450°C) apresentaram fase única anatase, mas com maior cristalinidade para a amostra T45, visualizada pela maior intensidade dos picos, principalmente em 25° e 48° (2-teta) e pelo desmembramento nítido de pico em 44 e 45° (2-teta), quando comparado com o difratograma da amostra T25. A amostra T90 apresentou alta cristalinidade e fase rutilo, como esperado, segundo dados da literatura, que apresentaram transformação de fase anatase para rutilo acima da temperatura de 600°C.

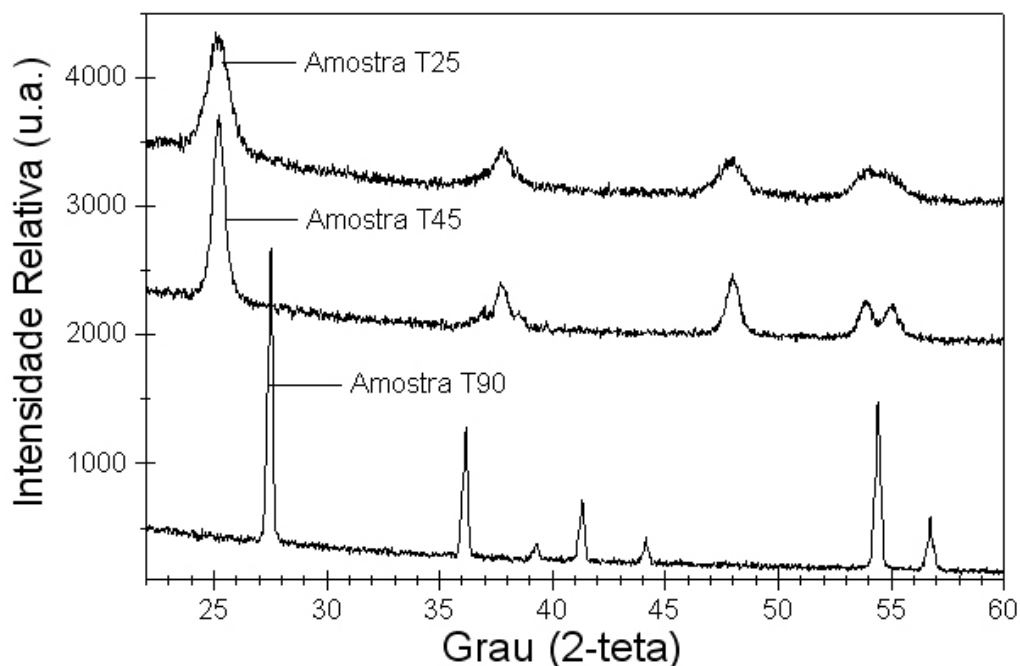


Figura 1. Difratograma de raios-X das amostras de TiO_2 calcinadas a 250, 450 e 900°C por 2 horas em atmosfera estática.

Na figura 2 estão as amostras de pós de $(\text{Si}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_2$, referentes ao TiO_2 modificado com 20mol% de silício, calcinadas a 250°C (Amostra TS25), 450°C (Amostra TS45) e 900°C (Amostra TS90). As amostras modificadas e calcinadas em qualquer temperatura exibiram cristalinidade inferior à respectiva amostra não modificada e calcinada na mesma temperatura. Abaixo de 600°C, todas as amostras exibiram fase única anatase, diferente do ocorrido para a temperatura de 900°C na amostra não modificada com silício (T90), que apresentou fase rutilo. A amostra não modificada com silício (TS90), por sua vez, apresentou fase única anatase e um perfil de difração muito parecido com a amostra T45, enquanto a TS45 apresenta-se semelhante a T25, demonstrando que a presença de silício retarda a cristalização do material. Em presença de silício, o material pôde ser calcinado em temperaturas maiores que 600°C, sem a ocorrência da transformação de fase anatase para rutilo, que possui fotoatividade desprezível sob luz UV-A. O não deslocamento dos picos para ângulos maiores nas amostras modificadas demonstra que o processo de interferência não se deu por formação solução sólida, mas sim através de fenômeno extrínseco em escala nanométrica, impedindo o crescimento local dos núcleos de cristalização.

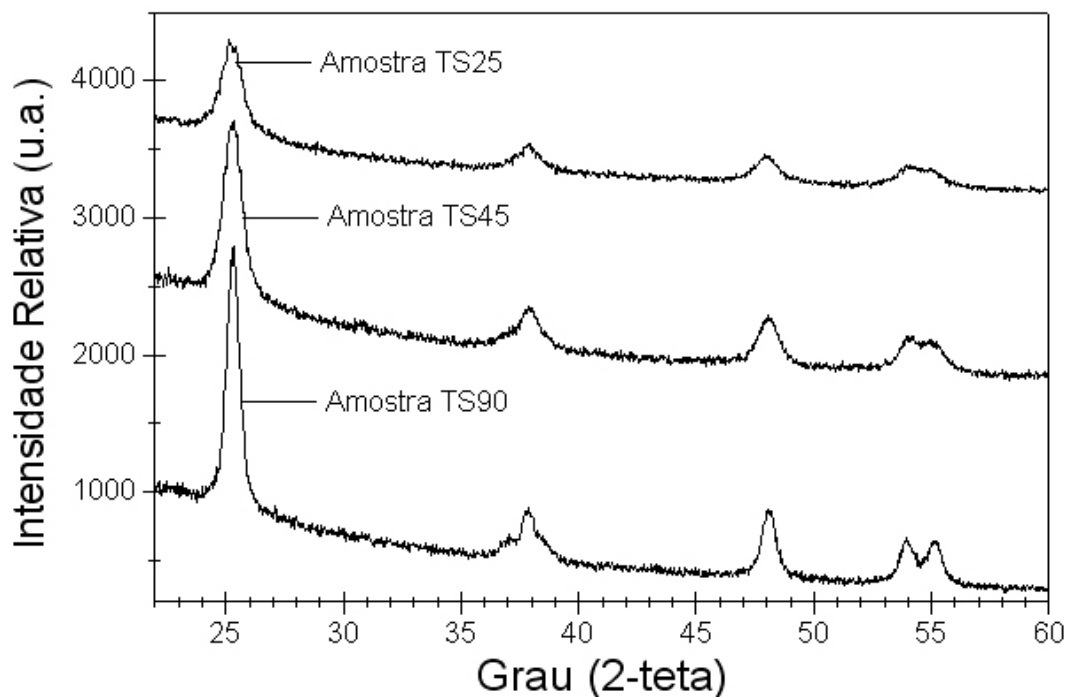


Figura 2. Difratoograma de raios-X das amostras de $(\text{Si}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_2$ calcinadas a 250, 450 e 900°C por 2 horas em atmosfera estática.

Conclusões

A inserção de silício no dióxido de titânio teve papel decisivo no processo de cristalização do material, permitindo a calcinação do material em temperaturas acima de 600°C, sem a formação da fase rutilo. O não deslocamento na posição dos picos demonstrou o caráter extrínseco do fenômeno de retardamento de cristalização em escala nanométrica.

Agradecimentos

Ao CNPq, através da Ação Transversal - Jovens Pesquisadores (Nanotecnologia) processo 577409/2008-5 pelo auxílio financeiro e bolsas de Iniciação Tecnológica Industrial e a Gerência da Unidade de Naviraí e a Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul pela infraestrutura e apoio administrativo.

Referências

- CAVALHEIRO, A. A.; BRUNO, J. C.; SAEKI, M. J.; VALENTE, J. P. S.; FLORENTINO, A. O. Photocatalytic Decomposition of Diclofenac Potassium Using Silver-Modified TiO₂ Thin Films. **Thin Solids Films**. v. 516, n. 18, p. 6240-6244, 2007.
- CAVALHEIRO, A. A., BRUNO, J. C., SAEKI, M. J., VALENTE, J. P. S.; FLORENTINO, A. O. Effect of scandium on the structural and photocatalytic properties of titanium dioxide thin films. **Journal of Materials Science**. v. 43, p. 602-608, 2008.
- JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards/International Center for Diffraction Data-ICDD, **Powder Diffraction File**. Pennsylvania: JCPDS/ICDD, 2003.
- KITANO, M.; MATSUOKA, M.; UESHIMA M.; MASAKAZU, A. Recent Developments in Titanium Oxide-Based Photocatalysts. **Applied Catalysis A: General**. v.325, n.1, p.1-14, 2007.
- MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R. D.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO C. Nanoestrutura em Fotocatálise: Uma Revisão Sobre Estratégias de Síntese de Fotocatalisadores em Escala Nanométrica. **Química Nova**. v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. **Química Nova**. v. 21, n. 1, p. 69-72, 1997.
- RIZZO, L.; MERIC, S.; KASSINOS, D.; GUIDA, M.; RUSSO, F.; BELGIORNO, V. Degradation of Diclofenac by TiO₂ Photocatalysis: UV Absorbance Kinetics and Process Evaluation through a Set of Toxicity Bioassays. **Water Research**. v.43, n.4, p.979-988, 2009.
- ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de Fotodegradação de Compostos Orgânicos Catalisada por TiO₂. **Química Nova**. v. 21, n. 3. p. 319-325, 1998.