

PARÂMETROS EXPERIMENTAIS DE RECOBRIMENTO DE SUBSTRATOS DE VIDRO COM DIÓXIDO DE TITÂNIO OBTIDOS PELO MÉTODO SOL-GEL

**Rafael Aparecido Ciola Amoresi¹; Alberto Adriano Cavalheiro²; Silvanice Aparecida
Lopes dos Santos³**

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

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

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

Área temática: Físico-Química Inorgânica

Resumo

O TiO_2 é um semicondutor aplicado em fotocatalise para descontaminação de águas contaminadas com micropoluentes orgânicos. Neste trabalho, soluções precursoras de titânio obtidas pelo método Sol-Gel foram depositadas em substratos de vidro borossilicato por dip-coating, variando-se a velocidade de emersão e a quantidade de deposições, de modo a averiguar a variação na espessura dos filmes finos obtidos e os efeitos na transmitância óptica. Todos os filmes obtidos apresentaram transparência no visível e dados de difratometria de raios X mostraram uma fase única, anatase, para TiO_2 . O cálculo de espessura pelo método de contagem de franjas com dados dos espectros UV-Vis dos filmes mostrou que a velocidade mais lenta de emersão produz filmes menos espessos em todas para qualquer quantidade de deposição, quando comparado ao mesmo número de deposições. Mas o efeito da quantidade de deposição é muito mais proeminente do que a variação da velocidade de emersão. Creditou-se este efeito a rugosidade dos filmes pré-depositados, que arrasta mais solução quanto mais rápida é a emersão. O aumento de espessura atingiu um nível crítico para as propriedades ópticas com 5 deposições em velocidade de emersão rápida, apresentando leve translucidez causada pela maior difração da luz devido a elevada rugosidade do filme.

Palavras-chave: Fotocatalise. Micropoluentes. Água. Filmes finos. Dip-coating.

Introdução

Vêm merecendo atenção nos últimos anos, processos de descontaminação de águas contaminadas por micropoluentes orgânicos, como corantes sintéticos, pesticidas, fertilizantes, entre outros, pois apesar da diminuta quantidade nos mananciais hídricos são capazes de provocar grande desequilíbrio ecológico e comprometer a qualidade da água como recurso natural (KITANO, 2007; ALMEIDA, 2004; PRADO, 2003; MOURÃO, 2009). A fotocatalise é uma destas soluções, pois utiliza semicondutores capazes de converter luz de alta energia, como a luz UV-A, em potencial de carga de superfície no material, que transforma as moléculas de água e de oxigênio dissolvido em radicais com alto poder oxidante que degrada os compostos orgânicos a gás carbônico e água, substâncias inerentes à água potável (RIZZO, 2009; CAVALHEIRO, 2007; NOGUEIRA, 1997).

O material mais pesquisado para isso é o dióxido de titânio (TiO_2), pelo seu baixo custo, não toxicidade, resistência a corrosão e facilidade de fabricação na forma de filmes finos. Entretanto, a fase cristalina deste material que exibe maior fotoatividade e a anatase, uma fase estável até 600°C durante sua síntese e que, se convertendo irreversivelmente em fase rutilo acima desta temperatura, perde praticamente toda fotoatividade (CAVALHEIRO, 2007; NOGUEIRA, 1997). A utilização do TiO_2 na forma de pós exibe dificuldades para remoção do material particulado depois de finalizado o processo. Por isso, o desenvolvimento na forma de filmes finos imobilizados em substratos transparentes a luz UVA, como o vidro borossilicato é de grande interesse (YU, 2001; CAVALHEIRO, 2008).

A investigação dos parâmetros de recobrimento, normalmente utilizando soluções Sol-Gel e técnica de imersão como dip-coating, centra-se nas propriedades estruturais, ópticas e morfológicas dos filmes. Deste modo, o objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar filmes finos de TiO_2 obtidos pelo método Sol-Gel e recobrimento por dip-coating, avaliando a estrutura cristalina obtida e a características óptica dos materiais, visando aplicação em despoluição de águas contaminadas com micropoluentes orgânicos por fotocatalise.

Materiais e Métodos

A obtenção dos filmes finos de dióxido de titânio (TiO_2) é executada com a mistura de tetraisopropóxido de titânio IV 97% (Aldrich) e de ácido acético glacial P.A. (F. Maia) com 4 mols de ácido acético para cada mol de titânio. Adicionou-se o alcóxido de titânio ao ácido acético contido em um béquer sob agitação de modo lento e contínuo e após a mistura se tornar homogênea é adicionado álcool isopropílico P.A. (QUEMIS) em volume igual ao da mistura para retardar a formação do gel. Por fim, adiciona-se solução 0,1 molar de ácido

nítrico em volume equivalente a 5% do volume da mistura, agitando-se por 2 horas (Cavalheiro, 2007; Cavalheiro, 2008).

Utilizando um dip-coater automatizado (Marconi MA765), os substratos foram imersos por 30 segundos e emersos em duas diferentes velocidades ($0,3 \text{ mm.s}^{-1}$ e $0,6 \text{ mm.s}^{-1}$). Foram testadas 3 diferentes quantidades de deposição (1, 3 e 5) para cada velocidade de emersão. Entre cada deposição, os substratos recobertos são calcinados em forno mufla em atmosfera de ar estático por 2 horas a 250°C . Após a última deposição os substratos são levados à calcinação a 450°C . As amostras foram caracterizadas por difratometria de raios-X (Rigaku, D/MAX-2100/PC) de 20 a 80° 2-teta e por espectrofotometria UV-Vis (Ultrospec, modelo 2000) no intervalo de 300 a 1100 nm , cujos espectros foram usados para cálculo de espessura pelo método da contagem de franjas (Cavalheiro, 2008; Goldstein, 1998).

Resultados e Discussão

Todos os filmes apresentaram transparência e a análise por difratometria de raios X mostrou que há fase única anatase. A análise por espectroscopia UV-Vis, os espectros foram utilizados para cálculo de espessura através do método de contagem de franjas utilizando o programa FTG (Fig.1). Nesta figura se observa que há sinalizações dos picos e vales da onda, utilizados para cálculo da variação do comprimento de onda entre os picos e os vales e a posição efetiva deles, parâmetros utilizados para o cálculo da espessura. Nesta amostra representativa da técnica, a espessura obtida foi de 469 nm , com desvio padrão de $1,11\%$.

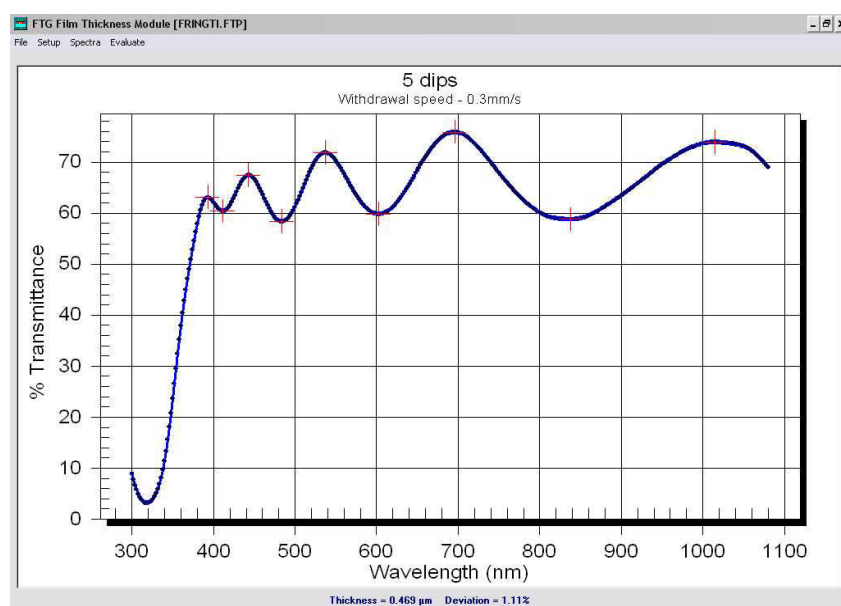


Figura 1. Captura de tela do programa FTG mostrando o espectro UV-Vis do filme fino de TiO_2 obtido após 5 deposições com velocidade de emersão de $0,3 \text{ mm.s}^{-1}$.

A compilação dos resultados está na Figura 2, que mostra que a velocidade mais lenta de emersão leva a filmes com menor espessura, mas a diferença aumenta para maiores quantidades de deposição, em um claro efeito além do acumulado para a diferença entre cada deposição. Acredita-se que o efeito da rugosidade dos filmes pré-depositados aumenta a quantidade de solução arrastada durante a emersão e a emersão mais rápida não permite que a solução escoe tão rapidamente quanto a emersão lenta, gelificando maior quantidade de material e aumentando sua capacidade de arraste de solução. O filme obtido com 5 deposições em velocidade de emersão rápida ($0,6\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) já se apresentou levemente translúcido devido a maior rugosidade do filme, provocando maior difração da luz.

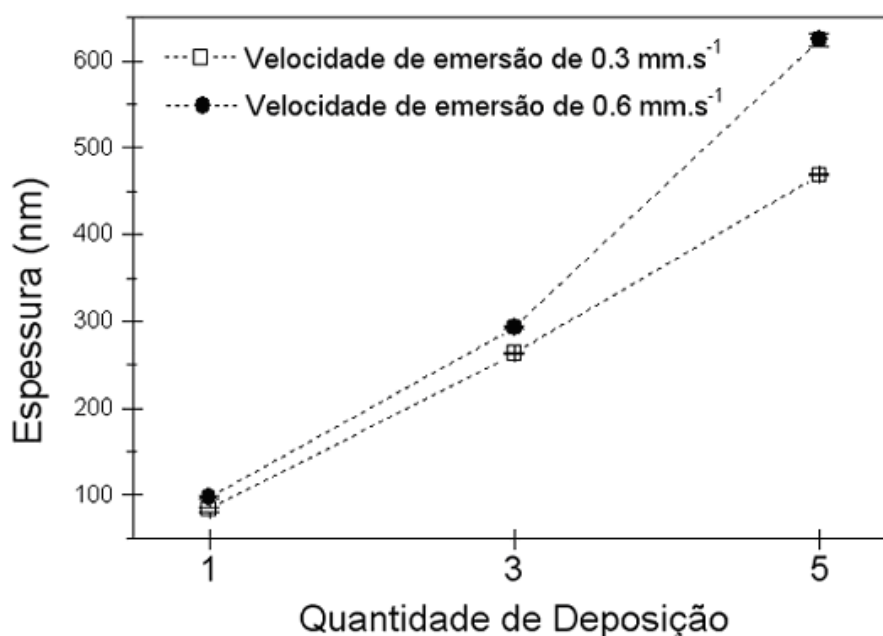


Figura 2. Espessura dos filmes finos de TiO_2 em função da velocidade de emersão e quantidade de deposição obtidos pelo método da contagem de franjas.

Conclusões

O Método Sol-Gel aliado a Técnica de recobrimento por dip-coating se mostrou eficaz para a fabricação de filmes finos de TiO_2 com boa transparência óptica. O método de contagem de franjas permitiu o cálculo das espessuras dos filmes com pequeno desvio e permitiu estabelecer a influência da velocidade de emersão e quantidade de deposição nesta característica dos filmes. A rugosidade prévia dos filmes pré-depositados exercem grande influência na espessura final dos filmes, por aumentar o arraste de solução durante a emersão.

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

- ALMEIDA, E.; ASSALIN M.R.; ROSA, M.A; DURÁN, N. 2004. Tratamento de Efluentes Industriais por Processos Oxidativos na Presença de Ozônio. **Química Nova**. v.27, n.5, p. 818-824.
- CAVALHEIRO, A. A.; BRUNO, J. C.; SAEKI, M. J.; VALENTE, J. P. S. & FLORENTINO, A. O. 2007. Photocatalytic Decomposition of Diclofenac Potassium Using Silver-Modified TiO₂ Thin Films. **Thin solids Films**. v. 516, n. 18, p. 6240-6244.
- CAVALHEIRO, A. A., BRUNO, J. C., SAEKI, M. J., VALENTE, J. P. S. & FLORENTINO, A. O. 2008. Effect of scandium on the structural and photocatalytic properties of titanium dioxide thin films. **Journal of Materials Science**. v. 43, p. 602-608.
- GOLDSTEIN, F. 1998. Film Thickness of 'Thick Thin Films' by Spectroscopy. **Society of Vacuum Coaters**. Meeting, Boston, MA.
- KITANO, M.; MATSUOKA, M.; UESHIMA M.; MASAKAZU, A. 2007. Recent Developments in Titanium Oxide-Based Photocatalysts. **Applied Catalysis A: General**. v.325, n.1, p.1-14.
- MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R. D.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO C. 2009. Nanoestrutura em Fotocatálise: Uma Revisão Sobre Estratégias de Síntese de Fotocatalisadores em Escala Nanométrica. **Química Nova**. v. 32, n. 8, p. 2181-2190.
- NOGUEIRA, R. F. P. & JARDIM, W. F. A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. 1997. **Química Nova**. v. 21, n. 1, p. 69-72.
- PRADO, A. G. S. Química Verde, os Desafios da Química do Novo Milênio. 2003. **Química Nova**. v. 26, n. 5, p. 738-744.
- RIZZO, L.; MERIC, S.; KASSINOS, D.; GUIDA, M.; RUSSO, F.; BELGIORNO, V. 2009. 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.
- YU, J.; ZHAO, X. & ZHAO, Q. 2001. Photocatalytic Activity of Nanometer TiO₂ Thin Films Prepared by the Sol-Gel Method. **Materials Chemistry and Physics**. v.69, n.1-3, p.25-29.
- ZIOLLI, R. L. & JARDIM, W. F. 1998. Mecanismo de Fotodegradação de Compostos Orgânicos Catalisada por TiO₂. **Química Nova**. v. 21, n. 3. p. 319-325.