

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FOTOCATALISADORES DE TiO_2 MODIFICADOS COM ESCÂNDIO E PRATA

Rafael Aparecido Ciola Amoresi¹; Alberto Adriano Cavalheiro²; Douglas Washington da Silva³; Daniela Cristina Manfroi Rodrigues⁴

¹Química/UEMS-Naviraí; Bolsista PIBIC/CNPq; e-mail: rafaelciola@yahoo.com.br

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

³Química/UEMS-Naviraí; Bolsista PIBIC/UEMS; e-mail: douglas_levis@hotmail.com

⁴UNESP/Araraquara; Doutoranda /CNPq; e-mail: danimanfroi@hotmail.com

Área de conhecimento: Físico-Química Inorgânica

Resumo

Através do processo de Fotocatálise Heterogênea, que busca a descontaminação de águas e ar, utilizando-se do semicondutor TiO_2 , onde a dopagem de nanopartículas deste material tem sido muito relatado na literatura, sempre em busca de melhores propriedades morfológicas e fotônicas. Neste trabalho foram sintetizados materiais de dióxido de titânio dopados simultaneamente com escândio e prata, através do método Sol-Gel, obtidos na forma de material particulado. A caracterização foi realizada por difratometria de raio X tanto do intermediário gel seco como do material calcinado a 400°C . Através do refinamento pelo método de Rietveld do material cristalino observou-se fase única anatase, contração nos parâmetros de rede e menor tetragonalidade comparando-se a valores de referencia para o TiO_2 anatase puro, apresentando dessa forma um comportamento anisotrópico. Os resultados são explicados através da estrutura atômica dos dopantes e dos sítios cristalográficos.

Palavras chave: Micropoluente. Semicondutor. Refinamento por Rietveld. Fotocatálise.

Introdução

O uso de agroquímicos é uma das fontes de poluição mais preocupantes de nosso país, estendendo-se por diversas regiões onde afeta a água de 16,92% dos municípios brasileiros, além de corantes e outros resíduos industriais, inclusive petrolífera^(1,2), que são iminentes problemas atuais. Estes produtos são classificados após seu despejo como micropoluentes orgânicos que são na maioria compostos solúveis em água, recalcitrantes e cancerígenos. Técnica que vem demonstrando eficiência na descontaminação destes micropoluentes

orgânicos esta na fotocatalise heterogênea, um POA, o qual utiliza um semicondutor, no caso o TiO_2 , um composto alotrópico, que possui a fase anatase que é a única que possui atividades fotocatalíticas sendo estável até 600°C ^(3,4). Em seu mecanismo gera-se radicais livres, como o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$; $E^\circ = 2,8 \text{ V}$) ⁽⁵⁾, que favorece a completa mineralização dos micropoluentes orgânicos ⁽⁶⁾.

Dentre os métodos sintéticos de preparação de novos materiais destacam-se o processo sol-gel, em meio às vantagens esta a temperatura de síntese, preparo quantitativo e possibilidade de inserção de dopantes na matriz de TiO_2 . Desta forma a o desenvolvimento de novos compósitos quantitativamente precisos na forma de filmes finos ou em pós ^(7,8). Neste trabalho dopou-se o TiO_2 com escândio e prata, o primeiro um dopante heterovalente (Sc^{III}) em relação ao titânio (Ti^{IV}), ao qual pretende-se alterar as propriedades morfológicas da estrutura e o segundo, um dopante que em si possui propriedades oligodinâmicas⁽⁹⁾, e assim espera-se aumentar a eficiência fotônica

Materiais e Métodos

Os géis e pó de TiO_2 modificados com escândio e prata foram obtidos pelo método Sol-Gel. Primeiramente, adiciona-se o ácido acético glacial (HAc) PA, da marca F. MAIA, em um béquer. Sob agitação, adiciona-se tetraisopropóxido de titânio IV 97% (TIPT), marca ALDRICH, com razão molar Ti:HAc de 1:4. Após homogeneização desta mistura, adiciona isopropanol P.A., marca QUEMIS, de modo a dobrar o volume da mistura em agitação. O escândio é inserido convertendo previamente uma massa de óxido de escândio 99,9%, marca ALDRICH, em nitrato de escândio, mediante ataque com HNO_3 P.A., marca F. MAIA, de modo a resultar em uma concentração de 1mol%. Para a inserção de prata, a massa nitrato de prata AgNO_3 PA, marca TecLab, é dissolvida previamente em água destilada com algumas gotas de ácido nítrico, de modo a resultar em uma razão mássica de 1 % em relação a massa da matriz de óxido. Cada solução de modificador é adicionada a uma solução de titânio após agitação por 1 hora. Após a adição dos modificadores, cada solução foi deixada em agitação por mais 1 hora ⁽⁸⁾ e deixada em temperatura ambiente por 24 horas. Em seguida, o gel seco é levado em estufa a 100°C por 24 horas e em seguida triturado em almofariz. Por fim, calcinou-se o gel seco a 400°C por 10 horas em atmosfera de ar estático.

O gel seco e o pó calcinado foram caracterizados 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, os dados de difração foram usados no refinamento pelo

método de Rietveld, software DBWS 9807, tendo como modelo estrutural o arquivo n° 94566 do banco de dados ICSD.

Resultados e Discussão

Na Figura 1 estão representados os difratogramas de raios-X para as amostras de dióxido de titânio modificadas com escândio e prata na forma de gel seco a 100°C por 24 horas em estufa (Figura 1.a) e do material calcinado a 400°C por 10 horas em forno mufla com atmosfera de ar estático (Figura 1.b). Observa-se que a amostra de gel seco apresenta-se eminentemente amorfa, mas uma banda alargada entre 15 e 35 (2-teta) mostra que clusters (núcleos cristalinos de dimensões nanométricas) da fase anatase já se encontram formados.

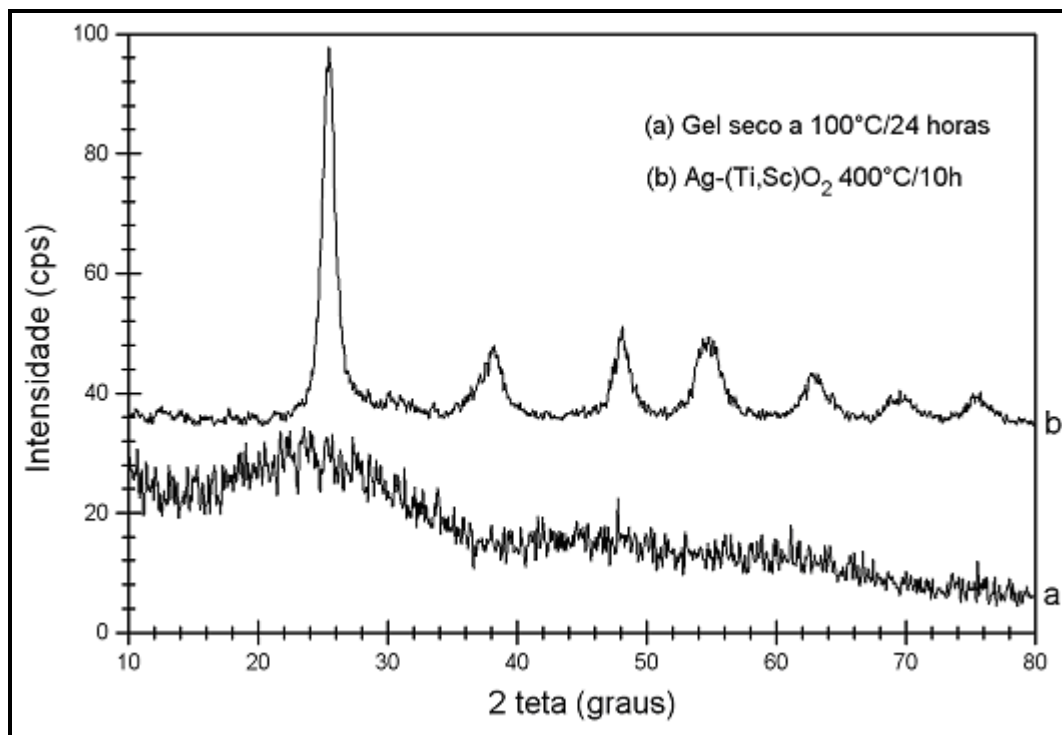


Figura 1. Difratogramas de raios-X obtidos para as amostras de 1%Ag- $\text{Ti}_{0,99}\text{Sc}_{0,01}\text{O}_{1,995}$: a) gel seco a 100°C por 24 horas e b) pó calcinado a 400°C por 10 horas.

Durante o processo de calcinação, estes clusters crescem isotropicamente, aumentando o ordenamento de curta distância característico dos clusters em matrizes amorfas, para dar origem a cristalitos com ordenamento de longa distância, característicos de amostras cristalizadas. Há somente o envolvimento da fase única anatase (estrutura com grupo espacial I41/amdZ) durante este processo de cristalização, independente da presença de escândio ou prata, o que se deve a baixa concentração dos modificadores na matriz de dióxido de titânio.

Em trabalhos recentes foi demonstrado que tanto o escândio quanto a prata tendem a reduzir a componente amorfa do material, como consequência da presença de vacâncias na estrutura. Isso explica o ordenamento estrutural iniciado mesmo durante a secagem do gel a 100°C e a ausência de segregação de fases secundárias ricas em prata ou escândio na amostra calcinada a 400°C por 10 horas, como observado pela ausência de picos de outras fases que não a fase anatase.

Através do refinamento estrutural pelo método de Rietveld, foi possível analisar as variações estruturais da fase anatase obtida nestas condições. O Gráfico de Rietveld (Figura 2), mostra 3 gráficos alocados de modo específico. O difratograma obtido experimentalmente (pontos), o difratograma calculado após refinamento estrutural (linha) e o difratograma residual (diferença entre o calculado e o experimental), mostrado na parte de baixo da mesma figura refletem o processo de refinamento como um todo. Entretanto, os dados numéricos obtidos após o refinamento (Tabela I) são mais adequados para a explanação da natureza cristalina da amostra.

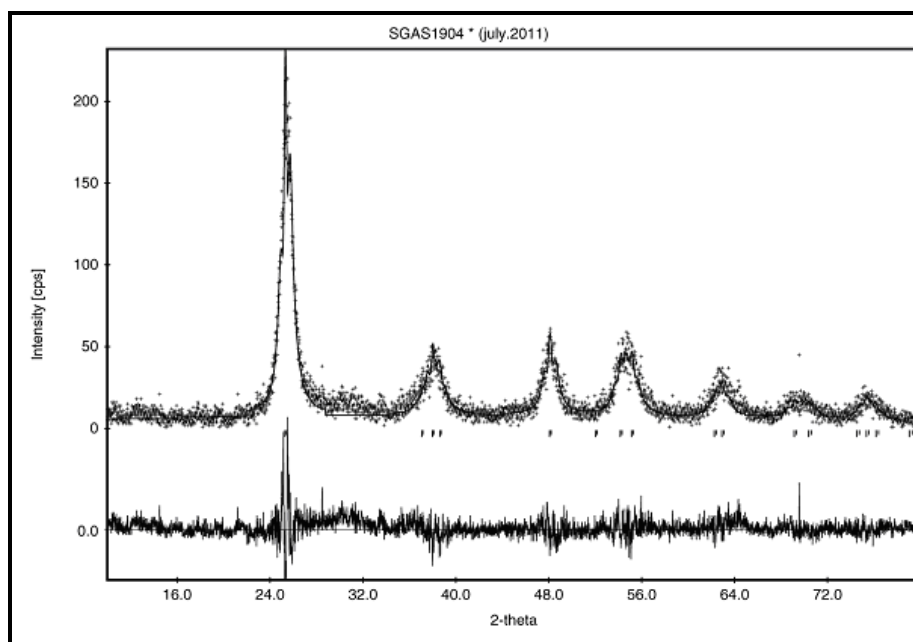


Figura 2. Gráfico de Rietveld para a amostra 1%Ag- $\text{Ti}_{0,99}\text{Sc}_{0,01}\text{O}_{1,995}$ calcinadas a 400°C por 10 horas.

Na Tabela I são observados os valores de parâmetro de rede, verifica-se que a presença de escândio e prata provoca uma contração volumétrica na cela unitária, tanto no parâmetro a como no parâmetro c , resultando em um volume de cela de $134,50 \text{ \AA}^3$, contra um valor de $135,91 \text{ \AA}^3$ para a amostra pura de referência para a fase TiO_2 anatase (ICSD 82084). No entanto, esta expansão não é isotrópica, pois a tetragonalidade (c/a) para a amostra modificada

com escândio e prata é menor ($c/a = 2,502$) do que a observada para a mesma amostra de referência ($c/a = 2,510$). Isso mostra que a cela unitária da amostra obtida neste trabalho é menos alongada, o que tem conseqüências nas relações energéticas das ligações químicas Ti-O e, conseqüentemente, nas propriedades fotônicas do material.

Tabela I. Dados estruturais da fase anatase obtidos pelo método de Rietveld da amostra de $1\%Ag-Ti_{0,99}Sc_{0,01}O_{1,995}$ calcinada a $400^{\circ}C$ por 10 horas comparada com a referência de dióxido de titânio do banco de dados ICSD 82084.

Amostra	R_{WP} (%)	S	a, b (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)	D (g.cm ⁻³)
$1\%Ag-Ti_{0,99}Sc_{0,01}O_{1,995}$	29	1,21	3,774	9,443	2,502	134,50	3,40
<i>Anatase TiO₂ - G.E. I41/amdZ</i>			3,783	9,497	2,510	135,91	3,25

A explicação para esta contração volumétrica observada pode estar na geração de vacâncias de titânio na rede cristalina da fase anatase e presença de íons de prata intersticiais. Ambos os modificadores escândio e prata possuem raios iônicos maiores do que o titânio (IV) que tem raio iônico de 0,605 Å. O íon escândio (III) tem raio iônico de 0,745 Å e a prata Ag (I) 1,15 Å e se tivessem presentes na rede cristalina da fase anatase substituindo o titânio, se esperado um aumento dos parâmetros de rede. Desse modo, o mais provável é que os íons positivos de prata, talvez até de escândio, por indução, estejam nos interstícios, sem ocupar sítios cristalográficos pré-estabelecidos, criando forças coulômbicas com cristalitos de fase anatase carregados negativamente pela vacância de titânio.

Este comportamento anisotrópico observado para as amostras modificadas significa que a cela unitária está menos alongada (menor tetragonalidade), o que pode levar a mudanças significativas na atividade fotônica do material, mas também torna a estrutura termodinamicamente mais estável, pois a transição de fase anatase-rutilo é marcada por um aumento de tetragonalidade na estrutura anatase, com conseqüente aumento no número de coordenação do íon titânio IV antes da conversão para a fase rutilo.

Conclusões

Neste trabalho observou-se que o composto já possui certo ordenamento estrutural mesmo durante a secagem do gel a $100^{\circ}C$, e que após a calcinação a $400^{\circ}C$ o material apresenta picos somente de fase anatase. Demonstrando que o dopante prata e até mesmo o escândio, o qual possui raio próximo ao do titânio, estão presentes nos interstícios do

crystalito. Através do refinamento pelo método de Rietveld, comparando-se com amostra pura de TiO₂ anatase, observou-se contração volumétrica na cela unitária com conseqüente maior densidade. Apresentou também um menor valor de tetragonalidade o que pressupõe um material anisotrópico e termodinamicamente mais estável com relação à mudança de fase para rutilo.

Agradecimento

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

Referencias

1. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE. **Perfil dos Municípios Brasileiro**. 2005. Disponível em: http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia_visualiza.php?id_noticia=363&id_pagina=1 (último acesso em 12 Jul. 2011).
2. KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. **Química Nova**, v.25, n.1, p. 78-82, 2001.
3. WARRIER, K. G. K.; JAIMY, K. B.; GHOSH, S. SANKAR, S. An aqueous sol-gel synthesis of chromium(III) doped mesoporous titanium dioxide for visible light photocatalysis. **Materials Research Bulletin**, v.46, n.6, p.914-921, 2011.
4. CAVALHEIRO, A, BRUNO, J, SAEKI, M, VALENTE, J, FLORENTINO, A. Effect of Scandium on the Structural and Photocatalytic Properties of Titanium Dioxide Thin Films. **Journal of Materials Science**. v. 43, p. 602-608, 2008.
5. PUMA, G. L.; GAO, B.; CHEN, G. Z. Carbon nanotubes/titanium dioxide (CNTs/TiO₂) nanocomposites prepared by conventional and novel surfactant wrapping sol-gel methods exhibiting enhanced photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.89, n.3, p.503-509, 2009.
6. DOONG, R-A.; CHANG, P-Y.; HUANG, C-H. Microstructural and photocatalytic properties of sol-gel-derived vanadium-doped mesoporous titanium dioxide nanoparticles. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v.355, n.45-47, p.2302-2308, 2009
7. AIROLDI, C. FARIAS, R. F. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**, v.27, n.1, p.84-88, 2004.
8. CHOU, J-C.; LIAO, Y-H. Preparation and characterization of the titanium dioxide thin films used for pH electrode and procaine drug sensor by sol-gel method. **Materials Chemistry and Physics**, v.114, n.2-3, p.542-548, 2009.
9. CHIN, S. F.; PANG, S. C.; DOM, F. E. I. Sol-gel synthesis of silver/titanium dioxide (Ag/TiO₂) core-shell nanowires for photocatalytic applications. **Materials Letters**, v.65, n.17-18, p.2673-2675, 2011.