

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS DE TiO₂ MODIFICADOS COM SILÍCIO E ZIRCÔNIO PREPARADOS PELO MÉTODO SOL-GEL

Silvanice Aparecida Lopes dos Santos¹; Alberto Adriano Cavalheiro²; Rafael Aparecido Ciola Amoresi³;
Daniela Cristina Manfroi Rodrigues⁴

¹Química/UEMS-Naviraí; IC-Química/UEMS; e-mail: silvanicelopes@gmail.com

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

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

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

Área de conhecimento: Físico-Química Inorgânica

Resumo

O método Sol-Gel é uma técnica de síntese química que permite obter os mais diversos tipos de materiais com grande homogeneidade química e estrutural. O dióxido de titânio é um destes tipos de materiais em que o método Sol-Gel é bem aplicado, pois propicia obter uma estrutura com fase controlada e com poucos defeitos cristalinos mesmo a baixas temperaturas. A eficiência do dióxido de titânio quando aplicado em fotocatalise é dependente da estrutura cristalina e da presença de fase anatase e esta somente pode ser obtida em temperaturas abaixo de 550°C. Os defeitos cristalinos na fase anatase podem ser suprimidos quando o processo de cristalização é aumentado, sem, no entanto ocorrer à transição irreversível de fase para rutilo, que não é fotoativa. Neste trabalho, a caracterização do material por difratometria de raios-X e microscopia eletrônica de varredura permitiu demonstrar que a presença de silício e zircônio como modificadores do dióxido de titânio aumentam a cristalinidade da fase anatase mesmo a 450°C, quando comparada com o material não modificado, e permite obter um material nanoparticulado.

Palavras chave: Semicondutor. Microscopia. Difratometria de raios X, Modificadores

Introdução

A poluição do meio ambiente é um assunto que diz respeito a toda e qualquer população, em qualquer lugar do mundo, ou seja, é um tema globalizado. Há diversos aspectos geográficos, geológicos, políticos, culturais e históricos envolvidos neste tema, pois

os impactos da poluição estão atrelados ao desenvolvimento das civilizações e seus modos de produção e economia. E o processo fotocatalítico é um dos Processos Oxidativos Avançados (POAs) que envolve o tratamento de água pela oxidação de micro-poluentes orgânicos que vem para minimizar esse descaso com o meio hídrico, onde um semicondutor usualmente o dióxido de titânio TiO_2 , é irradiado com luz UV, criando sítios oxidantes e redutores na sua superfície, devido à promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução do material. Estes sítios atuam sobre a molécula de água e do oxigênio dissolvido e acabam por gerar radicais hidroxilas e superóxido diretamente no meio poluído. Estes radicais acabam por oxidar compostos orgânicos até sua completa mineralização, gerando CO_2 e H_2O ⁽¹⁻⁵⁾.

O semicondutor TiO_2 é o mais utilizado como fotocatalisador, devido as suas características físicas e químicas adequadas, além de possuir baixo custo e não ser tóxico. Entretanto, muitos aspectos da estrutura e morfologia necessitam serem investigados para o entendimento de sua performance na degradação de micro-poluentes orgânicos. O processo pelo qual o material atua na degradação destes compostos depende de sua foto-atividade, que está relacionada ao tempo de separação do par elétron-buraco gerado pela incidência de luz ultravioleta. Além deste aspecto, que é afetado pela estrutura e composição do material, é interessante que o processo de excitação fotônica seja também eficiente na faixa do visível, para utilização de luz solar, por isso a inserção de modificadores do material é muito investigada. A prata figura como modificador mais vantajoso por apresentar maior potencialidade na degradação de micro-poluentes orgânicos ⁽⁶⁻⁷⁾. Entretanto, outros modificadores podem ser aplicados para ajustar outras propriedades, como morfologia, estrutura cristalina, foto-atividade e capacidade de adsorção de espécies orgânicas e sua degradação ⁽⁸⁻¹²⁾.

O silício já foi investigado por sua capacidade de suprimir defeitos cristalinos da estrutura anatase TiO_2 sem permitir a transformação de fase para a fase rutilo ⁽¹³⁾. Por outro lado, a inserção de zircônio pode auxiliar nas propriedades de adsorção e foto-oxidação, o levou a proposição de inserir simultaneamente o silício e o zircônio na estrutura do material. Investigou-se também a estabilidade da estrutura cristalina anatase do dióxido de titânio, que poderá servir como matriz para outras modificações e aumento de performance do material. Neste trabalho, os materiais foram sintetizados através do método Sol-Gel, preparando um material não modificado e outro modificado com silicato de zircônio para investigação das alterações nas propriedades.

Materiais e Métodos

Os precursores da matriz de titânio foi o tetraisopropóxido de titânio IV e dos modificadores, o tetrapropóxido de zircônio IV e o tetraetóxido de silício. Ácido acético, clorídrico e água são adicionados para controlar a hidrólise e estabilizar a solução, ajustando o tempo da reação sol-gel. O álcool isopropílico foi o solvente para ajuste da concentração molar dos constituintes. A preparação foi feita em uma seqüência bem estabelecida, partindo-se da complexação com ácido acético em uma razão molar HAc / Ti = 4 e diluição com álcool isopropílico, para desaceleração da velocidade intrínseca da taxa de hidrólise desse precursor.

Os géis foram secos por 24 horas em temperatura ambiente e depois a 100°C por mais 24 horas em estufa. Em seguida, foram moídos em almofariz antes da etapa de calcinação para eliminar umidade e substâncias orgânicas voláteis. Na etapa de calcinação, executada em forno tipo mufla, a temperatura foi de 450°C por 4 horas em atmosfera de ar estático. A estrutura dos materiais foi caracterizada por difratometria de raios-X e foi feita a identificação de fases e comparação com os perfis de difração do banco de dados de padrões de difração para estruturas cristalinas JCPDS ⁽¹⁴⁾. Também foi feita a caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura.

Resultados e Discussão

Na Figura 1 são apresentados os difratogramas de raios-X para as amostras de dióxido de titânio não modificadas e modificadas com 0,01 mol de silicato de zircônio, calcinadas a 450°C por 4 horas. Observa-se que há somente picos da anatase, conforme identificação pelo banco de dados JCPDS. Na concentração de modificador estudada, não houve formação de fases secundárias, entretanto, a largura dos picos nas duas amostras são diferentes, o que está associado à cristalinidade das amostras obtidas. A amostra não modificada exibe menor cristalinidade, pois seus picos são mais alargados, demonstrando que a difração não ocorre através de espaçamentos interatômicos regulares a grandes distâncias. Quando o material é preparado contendo os modificadores, a estrutura parece aumentar seu ordenamento interatômico, que passa a se estender por distâncias mais longas e apresentar difração dos picos muito mais localizados, o que é verificado pela presença de picos mais estreitos.

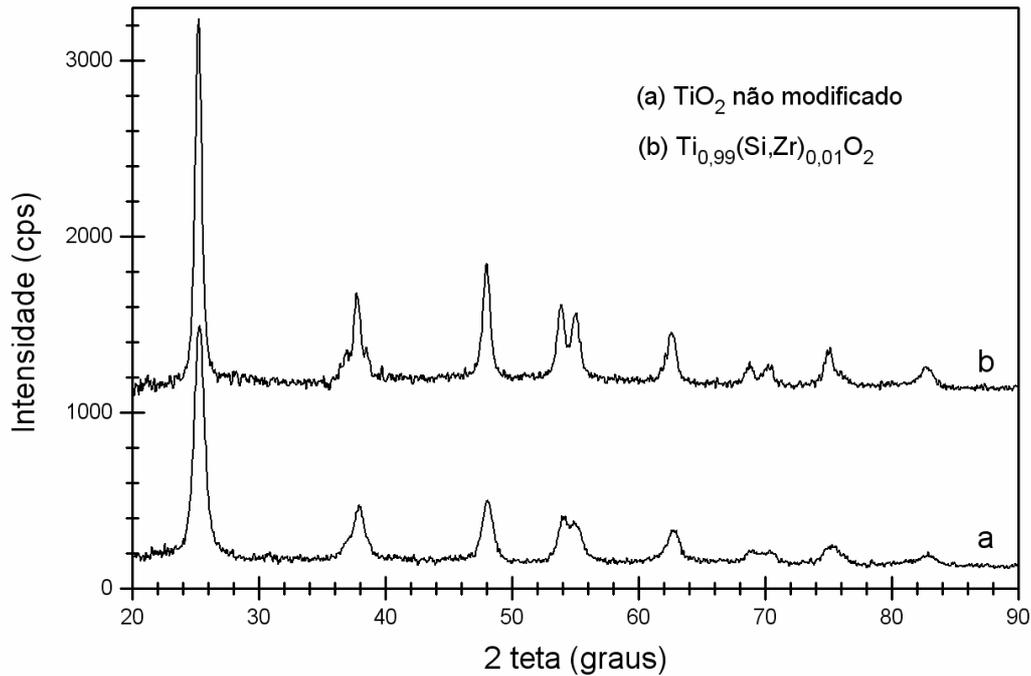


Figura 1. Difratoograma de raios-X obtidos para as amostras de dióxido de titânio obtido pelo método Sol-Gel, calcinadas a 450°C por 4 horas.

Na Figura 2 são mostradas imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para os pós calcinados a 450°C por 4 horas não modificados e modificados com silicato de zircônio. Observa-se que o material não modificado (Figura 2.a.) que o pó apresenta partículas com maior variação de tamanhos, indo desde 10 até 100nm. As partículas têm em média, tamanhos menores do que o verificado para o material modificado com silicato de zircônio, mas o grau de aglomeração e a presença de grandes blocos de agregado de partículas tornam o material menos vantajoso para aplicação em catálise heterogênea, já que o fenômeno de catálise é dependente da superfície específica do material.

Na figura 2.b., observa-se o material modificado com silício e zircônio, onde o pó é constituído por partículas nanométricas com pequena variação de tamanho, em torno de 30nm, aglomerados fracamente em blocos com até 1 a 2 micrômetros (tamanho do aglomerado não é visualizado nesta figura). Esta morfologia mostra que mesmo havendo a aglomeração extensa, elas são de natureza fraca e o crescimento de partículas não ocorre. Isso permite que este material seja reativado por trituração, elevando consideravelmente sua área de superfície. Ao contrário, o material não modificado não pode ser reativado por trituração simples, já que o grau de aglomeração entre as partículas é muito grande, não permitindo sua separação por força mecânica de baixa energia.

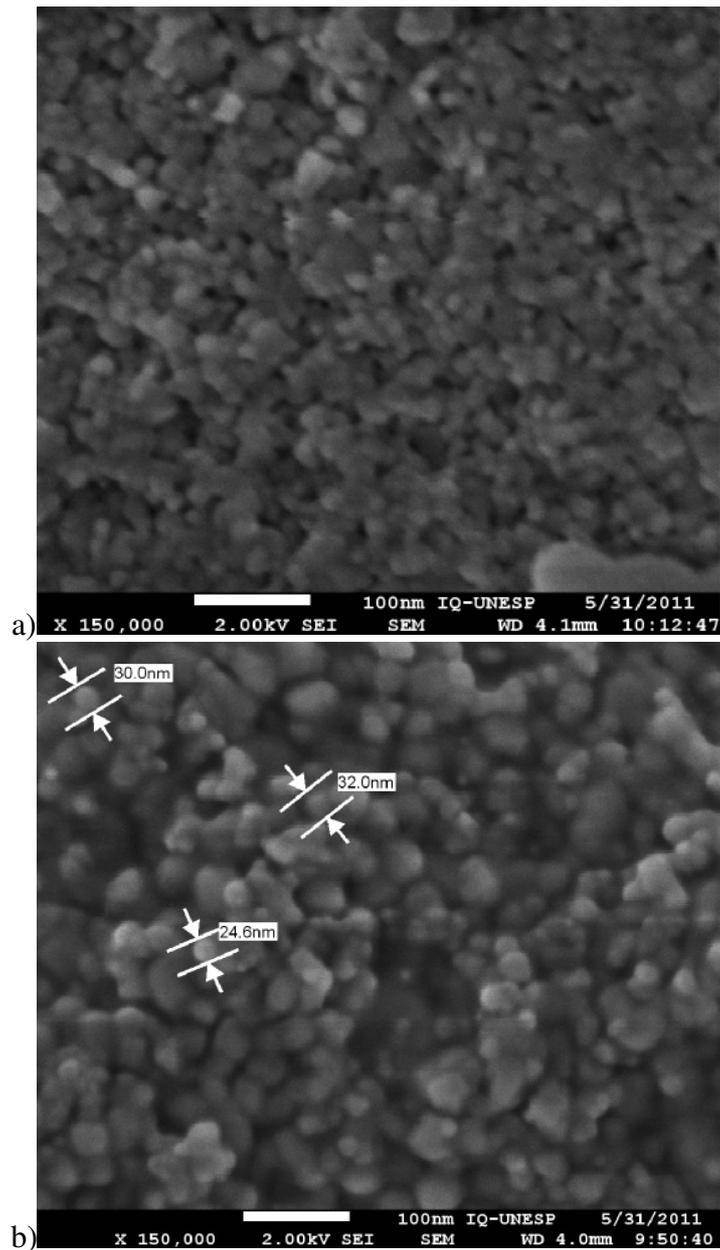


Figura 2. Microscopia Eletrônica de Varredura do pós de dióxido de titânio obtidos pelo método Sol-Gel calcinado a 450°C por 4 horas: a) não modificado e b) modificado com silicato de zircônio.

Conclusões

Neste trabalho observou-se que os modificadores silício e zircônio auxiliam a cristalização da fase anatase, sem, contudo levar a transição de fase para rutilo na temperatura estudada de 450°C. A morfologia dos pós modificados é promissora, pois há somente aglomerados fracos de partículas com tamanhos da ordem de 30 nm, o que facilita a reativação por trituração. No caso do material não modificado, o alto grau de aglomeração, impede a reativação por trituração e reduz a eficiência fotocatalítica, que é dependente da área superficial do material.

Agradecimentos

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

Referencias

1. ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de Fotodegradação de Compostos Orgânicos Catalisado por TiO₂. **Química Nova**, v.21, p.319-325, 1998.
2. SUMITA, T., YAMAKI, T., YAMAMOTO, S., MIYASHITA, A. Photo-induced surface charge separation of highly oriented TiO₂ anatase and rutile thin films. **Applied Surface Science**. V. 200, n. 1-4, p. 21-26, 2002.
3. NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F.; A Fotocatálise Heterogênea e sua aplicação ambiental; **Química Nova** vol.21 n^o.1, 1998.
4. SILVA, T. C. F. **Processos Oxidativos para Tratamento de Efluentes de Indústrias de Celulose Kraft Branqueada**. Viçosa-MG, 2007.
5. HE, C., YUA, Y., HUA, X., LARBOTB, A. Influence of Silver Doping on the Photocatalytic Activity of Titania Films. **Applied Surface Science**. V. 200, n. 1-4, p. 239-247, 2002.
6. CANNON, A.; MORELLI, A.; PRESSLER, W.; WARNER, J.C.; GUARRERA D, Low Temperature Processing of Titanium Dioxide Films by the Addition of Trimesic Acid. **Journal of Sol-Gel Science and Technology** v. 36, p. 157, 2005.
7. VALENTE.J.P.S.; ARAÚJO A. B. BOZANO D. F. PADILHA P. M. FLORENTINO A. O; Síntese e caracterização textural do catalisador CeO₂/TiO₂ obtido via sol-gel: fotocatalise do composto modelo hidrogenoftalato de potássio. **Eclética Química**, V.30 n.4 2005.
8. 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
9. 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.
10. DING, Z. HU, X. Lu, G.Q. YUE, P.-L. GREENFIELD, P.F. Novel Silica Gel Supported TiO₂ Photocatalyst Synthesized by CVD Method. **Langmuir** V.16, pp. 6216-6222, 2000.
11. GRZECHOWIAK J.R., SZYSZKA I., RYNKOWSKI J., RAJSKI D. Preparation, Characterisation and Activity of Nickel Supported on Silica-Titania. **Applied Catalysis A: General** V.247, pp. 193-206, 2003.
12. 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.
13. LOPES, S.A.; OLIVEIRA, C. T ; CIOLA, R. A.; CAVALHEIRO, A. A. Evolução Estrutural e Morfológica da Fase Anatase de Dióxido de Titânio Modificada com Silício Obtido Pelo Método Sol-Gel. **Anais do 55^o CBC**, 2011, Ipojuca/PE.
14. JCPDS - **Joint Committee on Powder Diffraction Standards/International Center for Diffraction Data**. Powder Diffraction File, Pennsylvania, 2003.