



# ENEPEX

ENCONTRO DE ENSINO,  
PESQUISA E EXTENSÃO

8° ENEPE UFGD • 5° EPEX UEMS

## OBTENÇÃO DE FILMES DE DIÓXIDO DE TITÂNIO ENEGRECIDOS COM MANGANÊS VIA MÉTODO SOL-GEL

**Eduardo Felipe de Carli<sup>1</sup>; Natali A. da Cruz<sup>2</sup>; Alberto Adriano Cavalheiro<sup>3</sup>**

UEMS/CPTREN – R. Emilio Mascoli, 275 – CEP 79.950-000 Naviraí/MS

<sup>1</sup>Bolsista de Iniciação Científica da UEMS. E-mail: eduardo.decarli@hotmail.com

<sup>2</sup>Colaborador, aluno de Graduação, UEMS-Unidade de Naviraí.

<sup>3</sup>Orientador, Professor UEMS/Naviraí – PGRN, Bolsista PQ2 CNPq.

### RESUMO

O semicondutor de dióxido de titânio  $TiO_2$  pode ser ordenado estruturalmente para apresentar estrutura anatase tetragonal de baixa simetria. A fase anatase  $TiO_2$  tem uma de suas principais aplicações em Fotocatálise Heterogênea para despoluição de água contaminada com micropoluentes orgânicos. Através da interação entre luz de alta energia, como a luz ultravioleta, e o meio aquoso circundante, o material é capaz de gerar espécies intermediárias com alto poder oxidante, convertendo qualquer composto orgânico poluente em gás carbônico, água e sais minerais. Para obtenção deste tipo de material e suas modificações, os métodos químicos de síntese são os mais indicados, como o Método Sol-Gel. Obter filmes finos deste material e suas alterações composicionais é um importante campo de pesquisa, pois permitirá desenvolver tecnologia de despoluição de águas a um custo baixo e com grande eficiência. Neste trabalho, investigou a obtenção de filmes finos de dióxido de titânio e a modificação com manganês a 3mol% de modo a potencializar as características de absorção de luz e tornar o material hábil para utilização em Fotocatálise solar.

**Palavras-Chave:** Dióxido de Titânio; Filmes Finos; Fotocatálise.

## INTRODUÇÃO

O dióxido de titânio é um material versátil por apresentar propriedades típicas de materiais cerâmicos transparentes resistentes à abrasão, além de alta resistência à corrosão química. Por não ser tóxico e ainda possuir um custo relativamente baixo para materiais avançados, investigações sobre este material vem se tornando cada vez mais frequentes. Uma das aplicações se refere à sua propriedade semicondutora, capaz de converter radiação luminosa em potencial de carga de superfície, tornando-o um bom fotocalisador para meios aquosos (ANPO et al., 2007; KITANO et al., 2007).

O grande aumento da urbanização nos recentes anos e a necessidade de produtividade agrícola por hectare vem demandando a utilização de grande quantidade de pesticidas e agrotóxicos, levando a contaminação dos mananciais hídricos por estes poluentes. A maioria dos compostos utilizados em pesticidas, hormônios, defensivos agrícolas e fármacos generalizados são de alto risco para várias formas de vida do meio aquático, pois são carcinogênicos e mutagênicos, em sua maioria (KUNZ et al., 2001; TAMINI et al., 2008).

Uma solução adequada para a descontaminação deste tipo de poluente é a utilização de Processos Oxidativos Avançados (POAs), como a Fotocatálise Heterogênea, utilizando semicondutor dióxido de titânio como fotocatalisador. Este material pode ser usado na forma de pó em suspensão aquosa na forma de filmes finos em lâminas de vidro comum, imersas em solução. A forma de pó tem maior área de superfície, mas tem sua recuperação dificultada e encarecida, devido à necessidade de ultrafiltração. Os filmes finos apresentam menor área de superfície, mas são facilmente recuperáveis e podem ser utilizados em processos de fluxo contínuo e grande escala de tratamento (NOGUEIRA et al., 1998; SILVA et al., 2007).

Há diversas metodologias de preparo de filmes finos para obter filmes finos com qualidade. O Método Sol-Gel é um método químico que facilita a obtenção de materiais modificados e com boa homogeneidade. Se associado a técnica de Dip-Coating (recobrimento por imersão), é possível obter recobrimentos com aderência satisfatória ao substrato. O filme úmido recém depositado pode ser seco brandamente e depois calcinado nas temperaturas de cristalização da fase, mas desde que estejam abaixo da temperatura de derretimento do substrato de vidro (CAVALHEIRO et al., 2007). Desde modo, os objetivos deste trabalho são associar o Método Sol-Gel à técnica Dip-Coating para obter filmes de dióxido de titânio dopados com manganês para a obtenção de filmes finos em substrato de vidro borossilicato.

## MATERIAL E MÉTODOS

A preparação do Sistema Sol-Gel é feito em capela, onde são medidos os volumes de isopropóxido de titânio IV ( $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ) e ácido acético e feita a mistura sob agitação leve e para a total complexação dos íons de titânio pelo ânion acetato. A razão molar utilizada é de 1 mol de titânio para cada 4 mols de ácido acético. Assim que a mistura se torna completamente homogênea e resfriada, dilui-se o sistema dobrando o volume da solução com álcool isopropílico e mantém-se a solução em agitação por 1 hora para complexação.

Adição dos Modificadores tem início pela dissolução prévia de acetato de manganês II monoidratado em etanol e água, acidificando com algumas gotas de ácido nítrico. A porcentagem molar de dopante foi de 3 mol%. Antes da mistura, adiciona-se isopropanol para evitar alteração brusca de polaridade de solventes no momento da mistura. Após agitação por 1 hora para início da hidrólise ácida e formação dos primeiros núcleos de precipitação Foi utilizado uma dopagem com porcentagem molar de 3 mol%.

A deposição dos filmes nos substratos é feita utilizando substratos previamente limpos e secos em um dip-coater Marconi MA765 (Figura 1). Os processos de imersão (a) a uma velocidade de 10 mm/min e de emersão (c) de a uma velocidade de 3 mm/min é intercalada por 30 minutos de pausa, para deposição (b). Uma boa aderência do filme fino se deve combinação satisfatória da taxa de emersão em função das velocidades relativas de escoamento da solução e evaporação do solvente (c). Os filmes depositados são então secos a uma temperatura de 250°C e calcinados 450°C, com taxa de 2°C/min por e 2 horas e resfriados até 40°C com uma taxa de 2°C/min, para controlar os efeitos de dilatação entre material e substrato, o que pode comprometer a aderência do filme ao substrato.

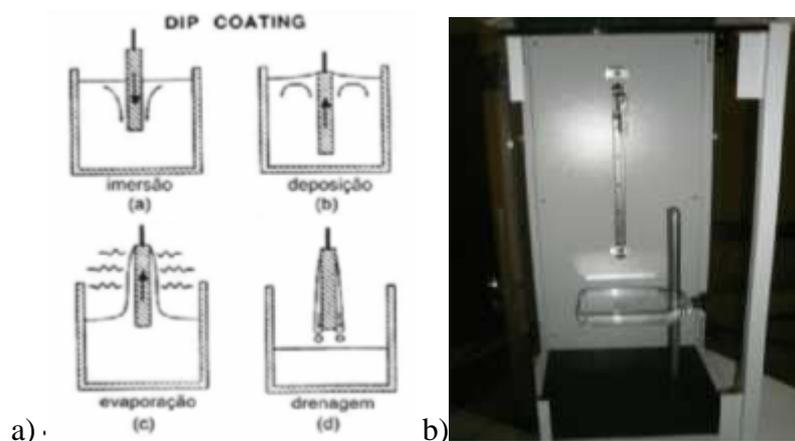


Figura 1: Etapas da técnica dip-coating: (a) imersão, (b) início, (c) deposição e drenagem, (d) drenagem, (e) evaporação. Aparelho de dip-coating da empresa Marconi MA765.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2 são mostradas três amostras investigadas durante a etapa de otimização de parâmetros experimentais. Na imagem 2.a observa-se uma amostra do sistema não dopado apresentando hidrólise prematura e heterogeneidade. Este tipo de ocorrência é característico de adição rápida da fase aquosa e relação inadequada de álcool e ácido acético, bem como descontrole no arrefecimento do sistema após a etapa de complexação.

Na imagem 2.b. observa-se o gel do sistema não dopado apresentando hidrólise homogênea. Este sistema foi otimizado para conter maior quantidade de álcool, utilizando 20% em volume de etanol absoluto como álcool coadjuvante do solvente isopropanol. Na imagem 2.c observa-se o sistema dopado com 3mol% de manganês ainda na fase sol, demonstrando a estabilidade após otimização de parâmetros e a adoção de etanol como coadjuvante. Este tipo de sistema estável na fase sol foi também obtido para o sistema não dopado, de modo a obter filmes finos normalizados quanto ao procedimento de preparação.

A inserção de manganês como dopante do sistema sol-gel de titânio apresentou um fenômeno não esperado para este tipo de dopagem. Os íons manganês II e titânio IV são incolores em meio aquoso e alcoólico, permitindo a obtenção de solução incolores e transparentes. Entretanto, durante a adição da solução de dopante manganês a solução matriz de titânio foi observada o aparecimento rápido da cor amarela na solução. Consultando os potenciais redox e a coloração das espécies de manganês e titânio com outros estados de oxidação, foi possível concluir que ocorreu uma reação redox no seio da solução, onde o manganês II se oxida a III, também incolor, reduzindo o titânio IV para III, que tem coloração amarela. Apesar do íon titânio II não ser estável em meio aquoso, a solução em meio alcoólica, como a preparada por esta metodologia, permaneceu estável com esta coloração.

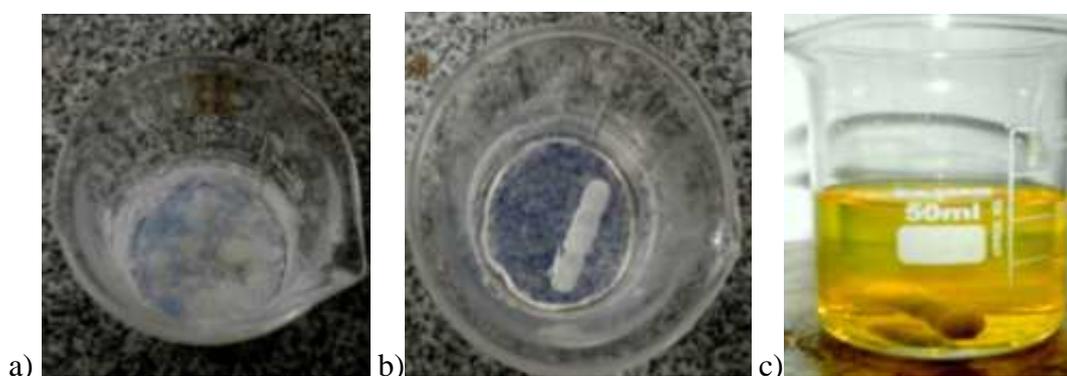


Figura 2: Sistema Sol-Gel: a) não dopado, com hidrólise prematura e heterogeneidade, b) não dopado, com hidrólise homogênea e c) dopado com 3mol% de manganês ainda na fase sol.

Nas Figuras 3 são mostrados os filmes obtidos depois de 1, 2 e 3 deposições, secagem a 250°C por 15 minutos e calcinação a 450°C por 2 horas. Os filmes não modificados (Figura 3.a) aparecem ligeiramente amarelados, ao contrário da solução que se apresentou incolor. Em altas temperaturas, principalmente em torno de 400°C, o íon titânio IV pode ser reduzido a titânio III pela matéria orgânica em decomposição, mas este evento parece ter ocorrido em pequena escala.

Já os filmes modificados com 3mol% de manganês (Figura 3.b) mostram-se enegrecidos e este efeito parece mais pronunciado para 2 e 3 deposições, devido à maior espessura dos filmes. A dopagem com manganês visa modificar as características de absorção de luz do dióxido de titânio para aproveitar todo o espectro visível. Com apenas 3mol%, a presença de manganês foi capaz de mudar significativamente as características do material e um estudo da fotônica deste material modificado para aplicação em fotocatalise solar será executado em etapas futuras.

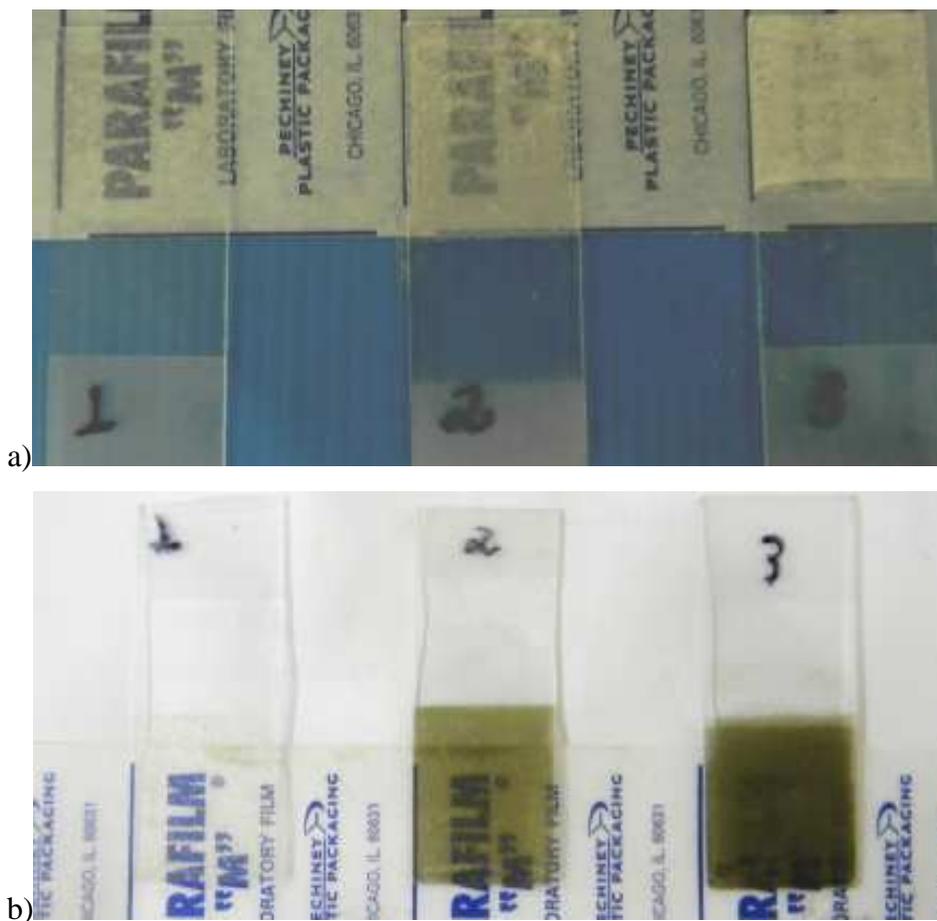


Figura 3: Filmes finos de  $\text{TiO}_2$  com 1, 2 e 3 deposições: a)  $\text{TiO}_2$  não dopado e b)  $\text{TiO}_2$  dopado com 3mol% de manganês, com 1, 2 e 3 deposições.

## CONCLUSÃO

A metodologia Sol-Gel foi otimizada para utilizar etanol como coadjuvante e estabilizar o sistema sol. Com isso, soluções estáveis de titânio, incluindo a inserção de 3mol% de manganês puderam ser obtidas nas mesmas condições. Filmes úmidos homogêneos foram obtidos em substratos de vidro comum, mesmo com até 3 deposições subsequentes. Foi possível observar a presença de íons titânio III estáveis em meio alcoólico, como consequência da reação redox com o manganês II. Entretanto, a estrutura final cristalizadas apresentou características indicativas de predominância de titânio IV e Manganês IV. O material não modificado apresentou leve coloração amarelada devido à presença de íon titânio III originado da interação com a matéria orgânica durante a calcinação. Os filmes modificados com manganês a 3mol% formaram um material enegrescido característico da presença de íon manganês IV. Isso confere potencialidades ao material para aplicação em Fotocatálise Solar devido à absorção de luz dentro de todo o espectro visível.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq/UEMS pela bolsa e FUNDECT-MS e CNPq, pelos apoios financeiros.

## REFERÊNCIAS

- ANPO, M.; Kitano, M.; Matsuoka, M.; Ueshima, M. 2007. **Recent Developments in Titanium Oxide-Based Photocatalysts**. *Applied Catalysis A: General*, v.325, n.1, p.1-14.
- 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 TiO<sub>2</sub> thin Films**. *Thin Solids Films*. v. 516, n. 18, p. 6240-6244.
- 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.
- 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.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. **Química Nova**, v.21, n.1, p.69-72, 1998.
- SILVA, CLAUDIA S. C. G. **Synthesis, Spectroscopy and Characterization of Titanium Dioxide Based Photocatalysts for the Degradative Oxidation of Organic Pollutants**. 2008. 195p. Tese. Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto – Portugal.
- TAMINI, M.; QOURZAL, S.; BARKA, N.; ASSABBANE, A.; AIT-ICHOU, Y. Methomyl Degradation in Aqueous Solutions by Fenton's Reagent and the Photo-Fenton System. **Separation and Purification Technology**, v.61, p.103-108, 2008.