

SÍNTESE DE PÓS CERÂMICOS DE TiO₂ DOPADO COM Zr OBTIDO PELO MÉTODO PECHINI APLICADOS EM MEMBRANAS CERÂMICAS PARA TRATAMENTO DE ÁGUA

R. F. V. Farias², M. S. M., Fernandes², R. S. Silva², K. B. França², H. L. Lira¹,
M. A. R. Bonifácio^{1*}

¹Departamento de Engenharia de Materiais, ²Laboratório de Referência em Dessalinização (LABDES), Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 882, Campina Grande, PB 58109-970.

raissavenuto@gmail.com, maniza-f@hotmail.com, raquel.ssb@hotmail.com,
kepler@labdes.ufcg.edu.br, helio.lira@ufcg.edu.br,
m_aparecidaribeiro@yahoo.com.br*

RESUMO

Este trabalho descreve a síntese do pó cerâmico de TiO₂ dopado com Zr pelo método dos precursores poliméricos, também conhecido como método de Pechini aplicado em membranas cerâmicas para o tratamento de águas. Foram sintetizadas três composições de acordo com a relação molar Ti_{x-1}Zr_xO₂ sendo (x= 0,25; 0,50 e 0,75 mols), calcinadas à temperatura de 700°C/1h. As amostras obtidas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise microbiológica. A presença do elemento dopante não foi determinante no tamanho médio de cristalito, que variou de 5,5 à 11,3 nm. A análise por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura evidenciou aglomerados com relevo uniforme e aspecto granular, é possível ainda visualizar uma estrutura claramente porosa formada por aglomerados de tamanho uniforme para todas as amostras. As análises microbiológicas dos pós revelaram que estes apresentam propriedades bactericidas.

Palavras-chaves: Águas, Óxidos mistos e Fotocatálise.

1. INTRODUÇÃO

A impossibilidade da existência de vida na ausência de água traz preocupações quanto a disponibilidade e a qualidade da mesma. O Brasil nos últimos anos tem apresentado um regime de chuvas irregulares, o que tem causado racionamento hídrico em muitas cidades. Com intuito de tratar às

águas disponíveis, que muitas vezes são impróprias para o consumo humano, faz-se o uso da tecnologia de membranas.

As membranas são economicamente viáveis, apresentam uma redução no número de etapas do processamento e tem-se uma ótima qualidade do produto final ⁽¹⁾. Trata-se de um meio de separação que funciona como uma barreira física que permite a passagem de apenas um componente específico da solução.

Além disso, as tecnologias dos processos de oxidação avançados (POA) se apresentam eficientes em relação aos tratamentos secundário e terciário na remoção de compostos resistentes a estes por apresentarem a formação de radicais (OH[•]) hidroxilas, que são bastante reativos. Dentre os POA, o dióxido de titânio (TiO₂) tem ganhado destaque por ter bons resultados quanto a desinfecção de águas ⁽²⁾.

O TiO₂ em associação a outros semicondutores como por exemplo SnO₂ ou ZrO₂ apresentam um aumento considerável de sua atividade fotocatalítica ⁽³⁾.

O objetivo deste trabalho é então, desenvolver pós cerâmicos de TiO₂ dopado com Zr, por meio do método Pechini. Analisar as características físicas e estruturais das amostras visando à aplicação das mesmas como revestimento em membranas cerâmicas para tratamento de água. Além de testar os pós de Ti_xZr_{1-x}O₂ quanto a sua eficiência na desinfecção de águas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a síntese dos pós cerâmicos de TiO₂ dopados com Zr utilizaram-se de duas etapas: obtenção do citrato metálico e obtenção do pó, respectivamente. Sendo os reagentes utilizados na primeira etapa: Ácido cítrico anidro (Nuclear 99,5%); Iso-propóxido de titânio (Aldrich 97%); N-propóxido de zircônia (Aldrich 70%). Para a segunda etapa os reagentes utilizados foram: Citrato de Titânio; Citrato de Zircônia; Ácido Cítrico Anidro (Nuclear 99,5%); Etileno glicol (Nuclear 99%).

As amostras de pós cerâmicos de TiO₂ dopados com Zr, foram sintetizadas por meio do método de síntese de pós cerâmicos denominado de método Pechini.

Síntese dos pós de TiO₂ dopado com Zr.

Os pós foram obtidos por meio da reação do citrato de titânio e do citrato de zircônia com etileno glicol (Nuclear 99%). O etileno glicol foi adicionado na razão de 40/60% em massa, em relação ao ácido cítrico, de acordo com a metodologia proposta por Pechini (1967). Posteriormente, o sistema foi aquecido acima de 120°C, formando, assim, uma resina, a qual foi pirolisada a 400°C por 1 hora, com velocidade de aquecimento de 10°C/min, e em seguida desaglomerada em almofariz de ágata e passada em malha ABNT nº 325, sendo depois calcinada a 700°C por 1 hora, com velocidade de 10°C/min obtendo-se, assim, o pó de TiO₂ dopado com Zr. Foram estudadas três composições de acordo com a relação molar Ti_{x-1}Zr_xO₂ (x= 0,25, 0,50 e 0,75 mols de Zr).

Ensaio-bactericida

Esse experimento foi realizado no laboratório de referência em dessalinização (LABDES), localizado na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), num dia com céu totalmente aberto, com monitoramento de 0 a 45 minutos de exposição à radiação solar. Água deionizada adicionada de sais (*quarter-strengthringers*) foi artificialmente contaminada com *E. coli* WG5 numa concentração na ordem de 10⁶ unidade formadora de colônia (UFC)/100 mL através da adição de uma cultura de *E. coli* WG5 incubada *overnight*. Transferiu-se 250 mL de água para 6 garrafas de vidro transparente que foram utilizadas para avaliar e comparar a eficiência de 3 tratamentos diferentes, enquanto que uma foi para comparar a eficiência do SODIS sem nenhum tratamento como controle desses.

A eficiência de remoção de *E. coli* WG5 durante os processos de tratamento foi baseada na diferença entre a concentração de *E. coli* na água inicial (água artificialmente contaminada) e a concentração após a exposição no sol de cada tratamento testado através da metodologia BS-EN-ISO 9308-1, porém com a utilização do meio de cultura Difco mFC AGAR.

Os pós de TiO₂ dopados com Zr sintetizados neste trabalho, foram submetidos a análise de caracterização estrutural por difração de Raios X, para a determinação das fases presentes e o tamanho médio dos cristalitos; microscopia eletrônica de varredura (MEV) para observação da morfologia

(forma e tamanho) dos aglomerados das partículas e testes bacteriológicos, para análise de eficiência junto a bactéria *E Coli*.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os padrões de difração de raios X dos três óxidos mistos de composição $Ti_{x-1}Zr_xO_2$, calcinados a temperatura de 700°C estão apresentados na Figura 1.

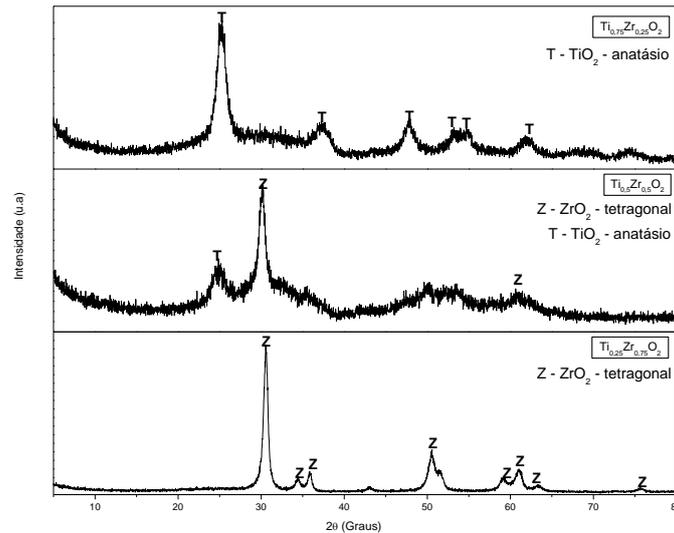


Figura 1– Padrões de difração de raios X dos três óxidos mistos de composição $Ti_{x-1}Zr_xO_2$ calcinados a temperatura de 700°C por 1h.

De acordo com os difratogramas apresentados na Figura 1 para as amostras calcinada a temperatura de 700°C por 1h, é possível perceber que à medida que foi sendo introduzido o elemento dopante na rede do óxido misto de composição $Ti_{x-1}Zr_xO_2$, observamos as seguintes características: para a amostra com 0,25 mol de Zr foram evidenciados apenas picos característicos da fase anatásio, sem nenhuma evidencia de segunda fase.

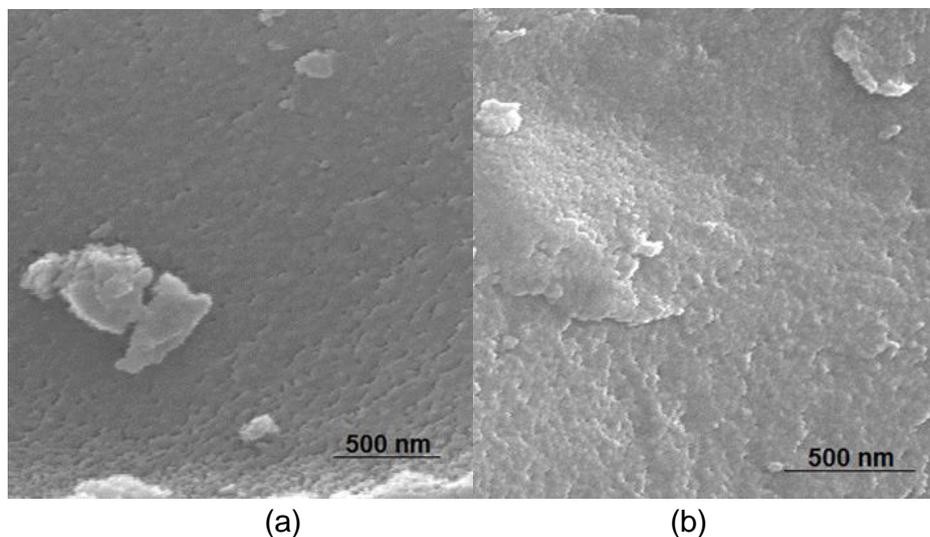
Quando a quantidade do elemento dopante foi elevada para 0,5 mol de Zr, foram detectados tanto picos de difração correspondentes a fase anatásio, quanto picos de difração correspondentes à fase da zircônia tetragonal, sendo esta majoritária, aja visto que está apresentou o pico de maior intensidade. Já para a amostra dopada com 0,75 mol de Zr apenas a fase tetragonal da zircônia foi evidenciado.

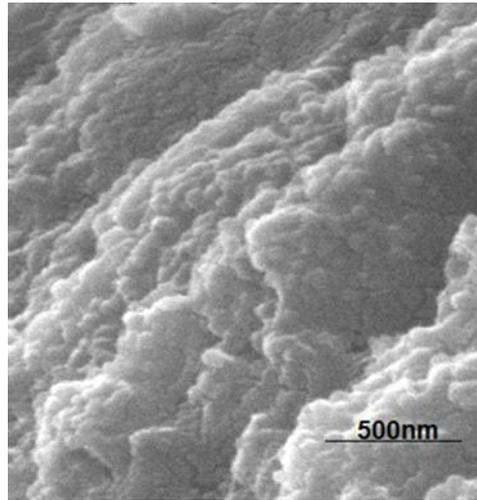
Os dados apresentados na Tabela 1 mostram o efeito da concentração do elemento dopante sobre o tamanho médio de cristalito para as amostras de composição $Ti_{x-1}Zr_xO_2$, calcinadas a temperatura de 700°C por 1h.

Tabela 1 – Efeito da concentração do elemento dopante sobre o tamanho médio de cristalito das amostras de composição $Ti_{x-1}Zr_xO_2$ (DDRX) (nm).

Temperatura 700°C	
Amostras	Tamanho de Cristalito (D_{DRX}) (nm)
$Ti_{0,75}Zr_{0,25}O_2$	5,5
$Ti_{0,5}Zr_{0,5}O_2$	6,5
$Ti_{0,25}Zr_{0,75}O_2$	11,3

Por meio da Tabela 1, podemos observar que, quase que não há efeito da dopagem no tamanho médio de cristalito, para as amostras calcinadas a temperaturas de 700°C. Isto acontece por que pequenas quantidades do elemento dopante que no caso é a Zr além de inibir a formação de partículas cristalinas levam também a uma diminuição no tamanho médio de cristalito. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as amostras de composição $Ti_{x-1}Zr_xO_2$ e calcinadas a temperaturas de 700°C por 1h estão ilustradas na Figura 2. As micrografias apresentadas na Figura 2 ilustram suas imagens com ampliação de 60.000X.





(c)

Figura 2 - Micrografias obtidas por MEV para as amostras de composição $Ti_{x-1}Zr_xO_2$ sintetizada pelo método Pechini e calcinada em a temperaturas de 700°C: (a) TiO_2 , (a) $Ti_{0,75}Zr_{0,25}O_2$, (b) $Ti_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ e (c) $Ti_{0,25}Zr_{0,75}O_2$.

Como pode ser observada nas micrografias apresentada na Figura 2, a superfície das amostras de composição $Ti_{x-1}Zr_xO_2$ e calcinados a temperatura de 700°C apresenta aglomerados com relevo uniforme e aspecto granular.

É possível ainda visualizar uma estrutura claramente porosa formada por aglomerados de tamanho uniforme para todas as amostras de composição $Ti_{x-1}Zr_xO_2$.

As figuras 03, 04 e 05, mostram os efeitos da atividade fotocatalítica dos pós de TiO_2 dopado com Zr obtidos pelo método Pechini sobre a morte de *Escherichia coli* ao longo do tempo.

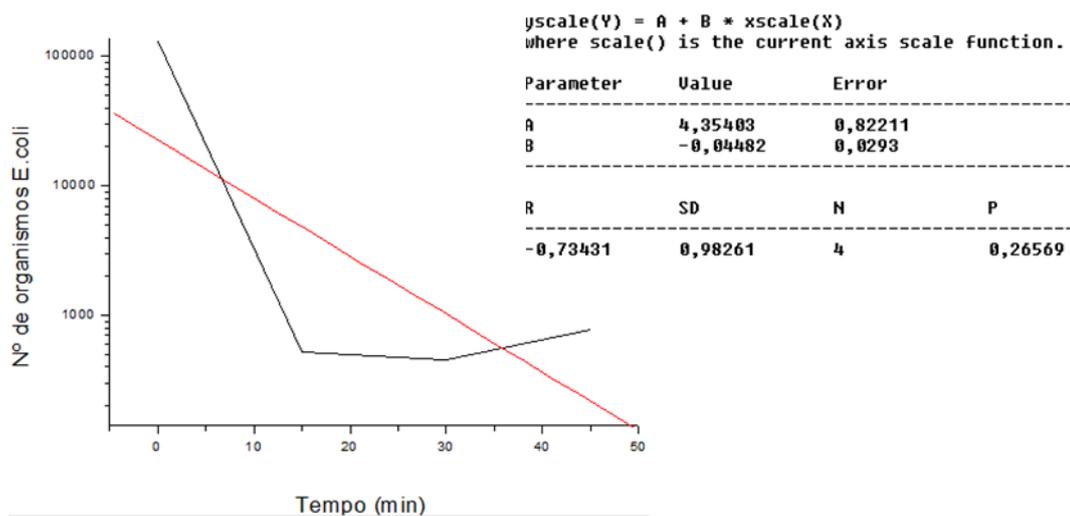


Figura 03 – Atividade fotocatalítica do $Ti_{0,25}Zr_{0,75}O_2$

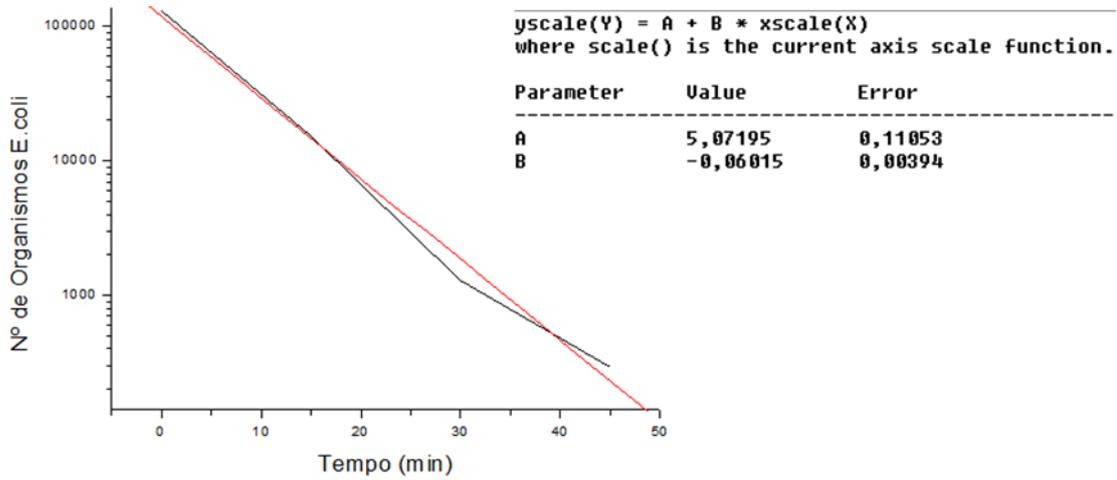


Figura 04 – Atividade fotocatalítica do $Ti_{0,5}Zr_{0,5}O_2$

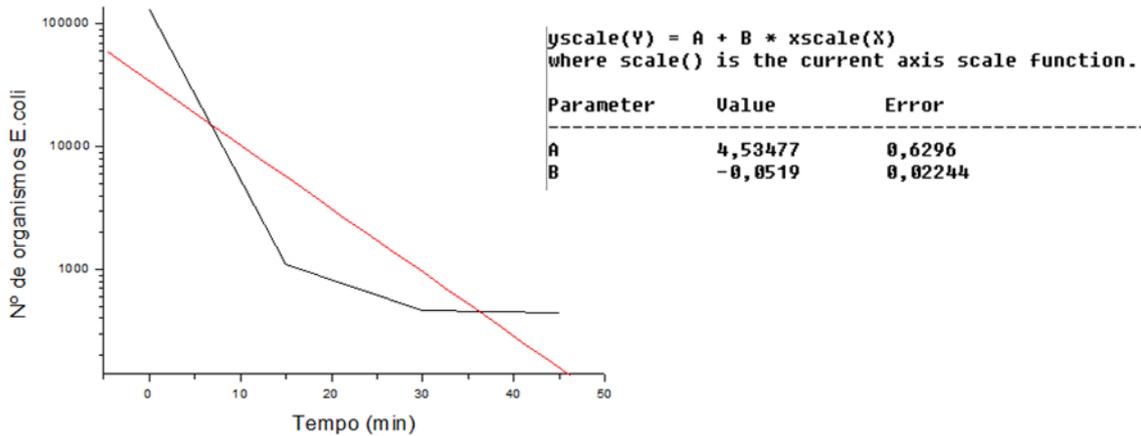


Figura 05 – Atividade fotocatalítica do $Ti_{0,75}Zr_{0,25}O_2$

Observando as Figuras acima, podemos constatar que o efeito bactericida ocorre em todos os ensaios e é devido à produção de radicais hidroxilas. Quando as partículas de dióxido de titânio são irradiadas pela luz ultravioleta, os elétrons se movem da banda de valência para a banda de condução. Em sua superfície, são criados pares elétron/lacuna. As lacunas carregadas positivamente levam à oxidação da água, produzindo radicais hidroxilas, altamente oxidantes, que se adere a superfícies dos microrganismos levando-os a morte. A amostra que se mostrou mais eficiente foi a de $Ti_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ sintetizado pelo método Pechini. O pequeno desvio no tempo 30 min, da curva obtida com a utilização do pó $Ti_{0,25}Zr_{0,75}O_2$ e UV, se deve a problemas de homogeneização da amostra, que levou a erros no momento da coleta das alíquotas.

A utilização do pó, apesar de ser eficiente, apresentou alguns problemas. Um deles refere-se ao uso de uma concentração adequada do pó, pois do contrário as partículas excessivas podem barrar a entrada de luz, diminuindo a taxa de desinfecção. O outro problema, mais complexo, está relacionado às dificuldades de eliminação do pó após o tratamento da suspensão.

A Tabela 2 apresenta dos dados referente ao tempo de exposição a luz solar dos microorganismos *E.coli* sob ação fotocatalítica dos pós de $Ti_{x-1}Zr_xO_2$.

Tabela 2 – Efeito do tempo de exposição solar sobre a atividade fotocatalítica do $Ti_{x-1}Zr_xO_2$.

Tempo (min)	$Ti_{0,25}Zr_{0,75}O_2$	$Ti_{0,5}Zr_{0,5}O_2$	$Ti_{0,75}Zr_{0,25}O_2$
0	129500	129500	129500
15	525	15350	1110
30	455	1300	465
45	780	290	440

Com base na tabela acima podemos observar que no tempo de 0 a 45 minutos a amostra que apresentou maior atividade bactericida foi a de $Ti_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ sintetizada pelo método Pechini. As demais amostras se mostraram eficientes, porém com menores taxas de desinfecção.

4. CONCLUSÃO

A obtenção do pó de TiO_2 dopado com Zr pelo método Pechini e os teste de desinfecção se mostraram positivos, revelando a eficiência do método Pechini.

A análise de difração de raios X das amostras revelou que as mesmas são cristalinas com predominância de fase anatasio, porém, a amostra dopada com 0,5 mols de Zr apresentou picos de segunda fase de ZrO_2 tetragonal.

As micrografias revelaram a presença de superfícies porosas e de fácil desaglomeração.

No experimento, foi utilizada uma concentração de 1mg de $Ti_{x-1}Zr_xO_2$ por litro de solução. A maior eficiência fotocatalítica junto a bactéria *E.coli* WG5 foi observada na amostra dopada com 0,5mols de Zr.

O pequeno desvio observado na figura 03, onde se observa em alguns pontos valores maiores do que aqueles observados no tempo 30 min, se deve

à problemas de homogeneização, levando a uma variação pequena no número de bactérias, no momento de se pegar as alíquotas.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro das agências de fomento à pesquisa brasileira CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e CAPES (Agência Federal de Apoio e Melhoria do Ensino Superior).

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) PETRUS, J. C. C. (1997). Preparação, modificação e caracterização de membranas assimétricas para clarificação de suco de frutas. Campinas. 139p. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- (2) ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R.; Catal. Today 1999, 53, 51.
- (3) HERNÁNDEZ – ALONSO, M. D.; TEJEDOR-TEJEDOR, I.; CORONADO, J. M.; SORIA, J.; ANDERSON, M. (2006). Sol-gel preparation of TiO₂-ZrO₂ thin films supported on glass rings: Influence of phase composition on photocatalytic activity. 502, 125-131.

SYNTHESIS OF CERAMIC POWDER OF TiO₂ DOPED WITH ZR BY THE PECHINI METHOD APPLIED IN CERAMIC MEMBRANES FOR WATER TREATMENT

ABSTRACT

This paper describes the synthesis of ceramic powder of TiO₂ doped with Zr by the polymeric precursor method, also known as Pechini method applied in ceramic membranes for water treatment. Three compositions were synthesized according to the molar ratio Ti_{x-1}Zr_xO₂ (x = 0.25, 0.50 and 0.75 moles), calcined at 700° C/1h. The samples were characterized by x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and microbiological analysis. The presence of the doping element was not decisive in the average size of crystallite, which ranged from 5.5 to 11.3 nm. The SEM images showed clusters with uniform surface and granular aspect, it is still possible to see a clearly porous structure formed by clusters of uniform size for all samples. The microbiological analyses of powders have revealed that they have bactericidal properties.

Keywords: water, mixed oxides and photocatalysis.