

INFLUÊNCIA DO PERCENTUAL DE FASE ANATASE/RUTILO NA EFICIÊNCIA FOTOCATALÍTICA DO TiO₂ SINTETIZADO QUIMICAMENTE

M. A. Montanhera¹, É. A. Pereira¹, E. R. Spada², F. R. Paula¹

¹Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia, Departamento de Física e Química, AV. Brasil, 56 - Centro, Caixa postal 31, 15385-000 – Ilha Solteira - SP

²Instituto de Física de São Carlos – Universidade de São Paulo – São Carlos - SP

e-mail: m.montanhera@gmail.com

RESUMO

O dióxido de titânio (TiO₂) vem sendo amplamente estudado, havendo um grande interesse voltado a sua propriedade fotocatalítica. Neste trabalho, o TiO₂ foi obtido por uma rota alternativa pouco explorada na literatura que consiste em adicionar oxissulfato de titânio e peróxido de hidrogênio em solução aquosa. Após decantação, lavagem e secagem, o precipitado obtido foi tratado termicamente em diferentes temperaturas para obtenção dos diferentes percentuais de fase rutilo. O intuito desse trabalho foi avaliar a influência da mistura de fases na eficiência fotocatalítica do material sintetizado pela nova rota química. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X e submetidas a ensaios fotocatalíticos para a degradação do corante Rodamina-B. Os resultados obtidos mostraram que ocorre um acréscimo na eficiência fotocatalítica para as amostras que contém um pequeno percentual de rutilo em comparação com amostras contendo fase anatase pura.

Palavras-chave: Dióxido de titânio, fotocatalise, junção de fase.

INTRODUÇÃO

Questões ligadas ao meio ambiente vêm sendo destaque nos dias atuais, pois, para suprir o desenvolvimento populacional, o meio ambiente vem sendo prejudicado com o grande número de indústrias que liberam gases poluentes na atmosfera e produzem os mais diversos tipos de resíduos, como efluentes líquidos que não são tratados adequadamente e acabam chegando até rios e lagos, contaminando-os. Dessa maneira, diversas pesquisas estão sendo realizadas com o intuito de desenvolver medidas para que esses impactos ambientais produzidos pelo homem sejam amenizados.

Neste sentido a fotocatalítica, uma propriedade que alguns materiais apresentam, vem despertando o olhar de pesquisadores. A fotocatalise possibilita iniciar uma reação por meio da incidência de radiação de comprimento de onda específico. Assim, por meio desses materiais é possível degradar moléculas de contaminantes. Um material que apresenta essa propriedade e vem se destacando é o dióxido de titânio (TiO_2)⁽¹⁾.

O TiO_2 é um material semicondutor que apresenta diferentes fases polimórficas, sendo a broquita, anatase e rutilo as mais estudadas. Dentre as três, a broquita é a menos estável termicamente, a anatase é metaestável, podendo ser transformada em rutilo, que é a mais estável. A mudança das fases polimórficas não é reversa, ou seja, uma vez obtido a fase rutilo, não é possível voltar para a fase anatase⁽²⁾.

Dentre as fases polimórficas do TiO_2 , a mais ativa fotocataliticamente é a anatase. Alguns trabalhos mostram que essa melhor eficiência é devido a sua maior área superficial, maior tempo de vida dos elétrons fotoexcitados e por possuir um band gap de 3,2 eV, que resulta em uma absorção na faixa do ultravioleta. Já a fase rutilo apresenta um menor desempenho fotocatalítico em comparação com a anatase^(2,3). No entanto, alguns trabalhos, com o intuito de melhorar a eficiência desse material, avaliaram a mistura de fase anatase/rutilo e obtiveram resultados satisfatórios quando a amostra apresenta um pequeno percentual de fase rutilo em uma amostra com o predomínio da fase anatase. Mas, para que ocorra esse acréscimo na atividade fotocatalítica é necessário que o processo de síntese proporcione uma conectividade entre as duas fases cristalográfica, de maneira que haja o movimento de portadores de cargas entre elas^(4,5).

Nessa perspectiva, esse trabalho buscou avaliar a influência da mistura de fase anatase/rutilo na eficiência fotocatalítica do pó de TiO_2 obtido por uma rota química pouco explorada na literatura e analisar se por essa rota é possível obter uma melhora na atividade fotocatalítica quando as amostras possuem misturas de fases.

MATERIAIS E MÉTODOS

Na rota de síntese do pó de TiO_2 , oxisulfato de titânio (TiOSO_4) foi adicionado em água deionizada e, assim que obtida uma solução homogênea, adicionou-se peróxido de hidrogênio (H_2O_2). A solução resultante ficou sobre agitação magnética durante 48 horas e, posteriormente, mantida em repouso por mais 48 horas para decantação. O precipitado obtido foi lavado, filtrado e levado à estufa a 60 °C para secagem.

Nesse processo foi obtido o pó de TiO_2 no estado amorfo. Para a obtenção das fases cristalográficas puras e misturas de fases anatase/rutilo, o material foi submetido a tratamento térmico em diferentes temperaturas. Inicialmente a amostra obtida foi tratada 600 °C e retirada uma determinada quantidade de amostra para as devidas caracterizações, em seguida foi levada ao forno novamente e tratada a 700 °C. Esse mesmo procedimento foi repetido para as temperaturas de 740, 800, 900 e 1000 °C.

Para analisar a atividade fotocatalítica, o TiO_2 foi adicionado em uma solução aquosa contendo o corante Rodamina-B sob radiação ultravioleta. A eficiência fotocatalítica foi avaliada por meio da degradação desse corante.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como citado anteriormente, alguns trabalhos ressaltam que a mistura de amostras de TiO_2 contendo uma mistura de fase anatase/rutilo apresentam maior atividade fotocatalítica em comparação com as amostras contendo apenas fase anatase. Isso ocorre pelo fato de portadores de carga se deslocarem de uma fase cristalográfica para outra, enquanto elétrons fluem em uma direção, as vacâncias se movimentam na direção oposta, assim ocorre um “armadilhamento” desses portadores de maneira a inibir a recombinação elétron-buraco. Com uma menor taxa de recombinação, os portadores de carga permanecem mais tempo disponíveis para

reagirem com as moléculas adsorvidas no catalisador, consequentemente apresentando uma maior eficiência⁽⁴⁻⁶⁾.

Para a obtenção de diferentes percentuais de mistura de fase anatase/rutilo as amostras foram tratadas a diferentes temperaturas e submetidas à técnica de difração de raios-X para avaliar as possíveis fases cristalográficas presentes no material. Os difratogramas obtidos estão expostos na Figura 1.

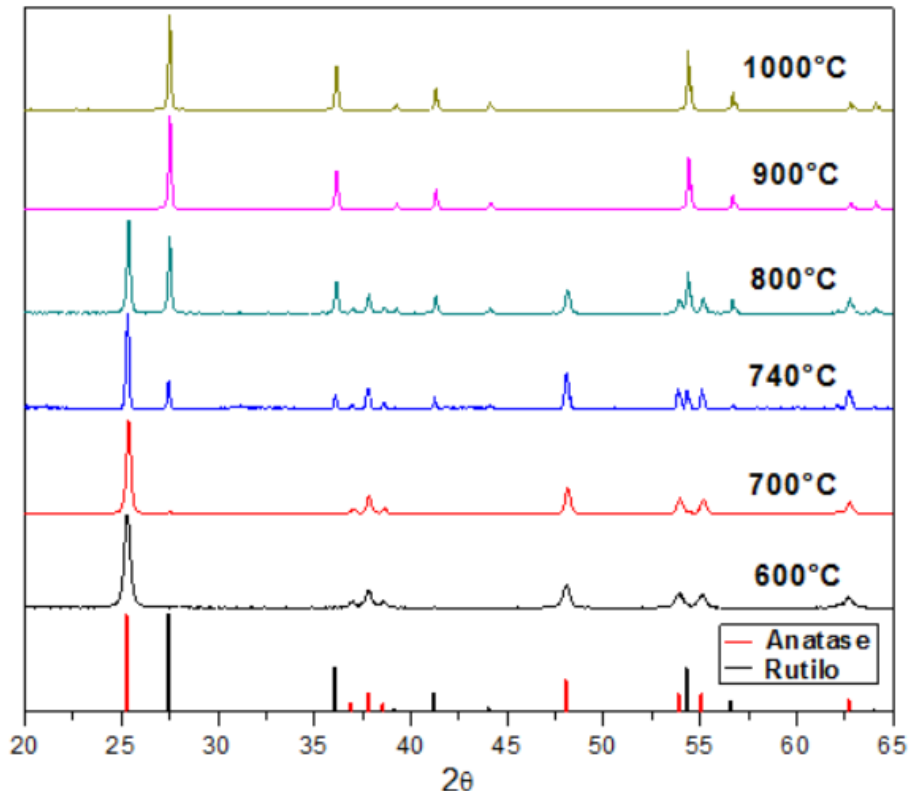


Figura 1 – Difratoograma de Raios-X das amostras de TiO₂ tratadas a diferentes temperaturas.

Por meio dos difratogramas de raios-X é possível observar que a amostra tratada a 600 °C apresenta picos característicos apenas da fase anatase. As amostras que passaram por tratamento térmico a 700, 740, 800 e 900 °C apresentam coexistência de duas fases cristalográficas, anatase e rutilo, as quais possuem picos característicos em 25,4° e 27,3°, respectivamente. Já a amostra submetida a 1000 °C tem picos referentes apenas a fase rutilo.

Como algumas amostras apresentaram mistura de fase, é necessário fazer uma estimativa do percentual de fase anatase/rutilo presente em cada amostra. Para isso foi utilizada a equação (A)⁽⁷⁾.

$$W_R = \frac{I_R}{0,884I_A + I_R} \quad (A)$$

Onde W_R é o percentual de fase rutilo presente na amostra, I_A e I_R são as intensidades dos picos de difração característicos da fase anatase e rutilo, respectivamente. Na Tabela 1 estão apresentados os percentuais de fase das amostras submetidas a diferentes temperaturas no tratamento térmico.

Tabela 1 - Percentual de fase das amostras tratadas a diferentes temperaturas

Temperatura de tratamento térmico	600 °C	700 °C	740 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
Percentual de anatase	100	96	76	53	2	0
Percentual de rutilo	0	4	24	47	98	100

Os resultados obtidos pela técnica de difração de raios-X mostraram que por meio dessa rota de síntese é possível obter tanto fases cristalográficas puras, como também fases mistas com diferentes percentuais de fases anatase/rutilo.

Um fator importante para a eficiência fotocatalítica é a faixa de absorção do material. Para determinar o band gap do TiO_2 sintetizado, as amostras foram submetidas a espectroscopia de UV-vis e os resultados estão expostos na Figura 2.

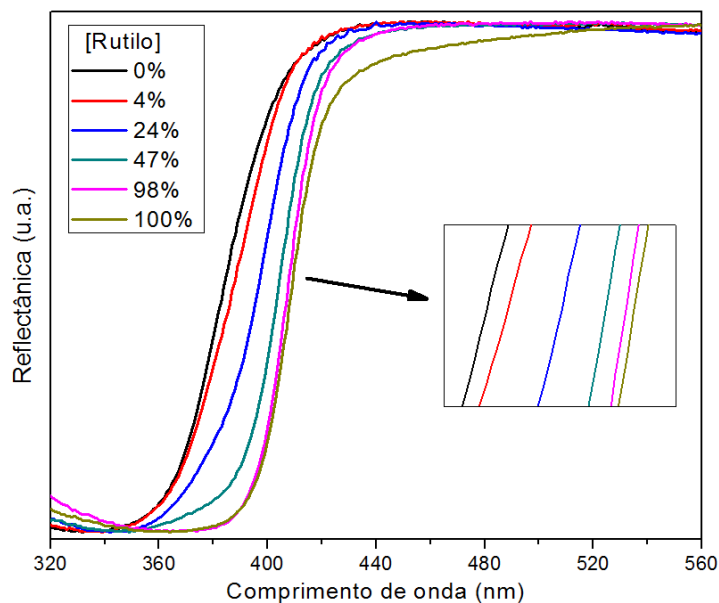


Figura 2 – Espectroscopia de UV-vis das amostras com diferente percentuais de fase rutilo.

Por meio dos resultados obtidos é possível observar um deslocamento para maiores comprimentos de onda com o acréscimo de fase rutilo na amostra. Esse deslocamento pode influenciar na formação dos pares elétron-buraco, pois o material pode absorver radiação com maior comprimento de onda.

As amostras com diferentes percentuais de fase anatase/rutilo foram submetidas a ensaios fotocatalíticos e a degradação da Rodamina-B foi avaliada por meio da técnica de espectroscopia de UV-vis. A Rodamina-B apresenta uma absorvância característica em 554 nm, dessa maneira foi possível analisar a sua degradação em função do tempo de permanência sob irradiação da luz ultravioleta.

A Figura 3 apresenta a degradação da Rodamina-B por meio da atividade fotocatalítica do TiO_2 com diferentes percentuais de fase anatase/rutilo. Os ensaios foram realizados para as amostras em que a fase rutilo é predominante, ou seja, as amostras que apresentam 100 e 98 % de rutilo. Nessas amostras se observou que a concentração da Rodamina-B teve uma queda de 9,2 % (100 % rutilo) e 18,3 % (98 % rutilo) quando exposta por um período de 40 minutos sobre luz ultravioleta.

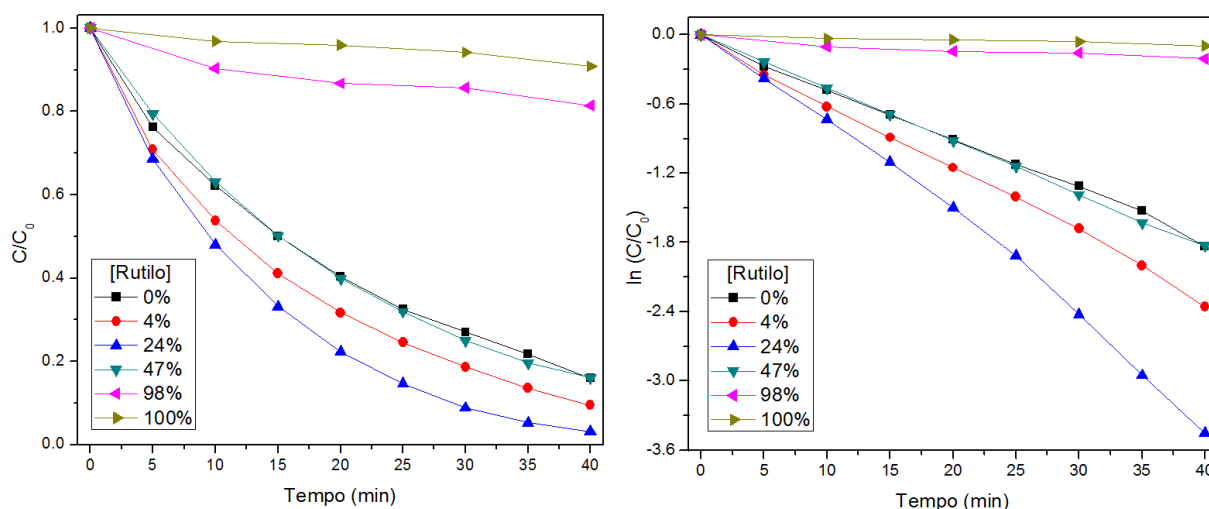


Figura 3 - Degradação fotocatalítica da Rodamina-B em função do tempo com amostras de TiO_2 com diferente percentual de fase rutilo.

As amostras com maior percentual de fase anatase também foram submetidas aos ensaios fotocatalíticos e os resultados, apresentados na Figura 3, mostram um acréscimo expressivo na atividade fotocatalítica da amostra contendo fase anatase pura em comparação com a amostra que apresenta apenas 2 %. A amostra contendo anatase pura degradou aproximadamente 84 % da Rodamina-B em 40 minutos exposta a luz UV. Esse resultado é devido as diferentes características

apresentadas por essas duas fases cristalográficas, predominando a fase anatase como a mais ativa fotocataliticamente.

Já as amostras em que a fase anatase é predominante, ou seja, as amostras apresentam maior percentual de fase anatase em relação a rutilo, apresentaram maior atividade fotocatalítica. Dentre todas as amostras, a que se destacou foi a contendo 24 % de rutilo, pois apresentou um acréscimo na eficiência fotocatalítica de aproximadamente 15 % em comparação com a amostra de anatase pura.

Os resultados obtidos mostraram que, por meio dessa rota química de síntese do TiO_2 , é possível obter junção entre as fases anatase e rutilo, de maneira a ocorrer o deslocamento de portadores de carga entre as duas fases cristalográficas. Assim, as cargas fotoexcitadas possuem um maior tempo de vida e, conseqüentemente, aumenta a possibilidade de que elas reajam com moléculas adsorvidas sobre sua superfície. Quando o percentual de rutilo na amostra é superior a 24 %, ocorre um decréscimo na eficiência fotocatalítica, possivelmente devido à cobertura total da fase anatase pela fase rutilo ocorrida na superfície do material, reduzindo a quantidade de anatase exposta^(4,5).

CONCLUSÕES

A rota de síntese desenvolvida no presente trabalho se mostrou eficiente para a obtenção do TiO_2 com fase anatase e rutilo pura, assim como mistura de fases com diferentes percentuais. Os resultados mostraram que a amostra com percentual de 24 % de fase rutilo apresentou a maior eficiência fotocatalítica. Portanto, os resultados mostraram que a rota química explorada no presente trabalho foi eficiente para a criação de junção anatase-rutilo que proporciona uma diminuição na taxa de recombinação elétron-buraco e, assim, apresenta uma maior eficiência fotocatalítica. Dessa maneira, essa rota química se mostra promissora para a obtenção de TiO_2 com possível utilização na melhoria de problemas ambientais, como por exemplo, a purificação da água e do ar.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos às agências de fomento CNPq, FAPESP e o Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] NOGUEIRA, Raquel F. P.; JARDIM, Wilson F.. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 5, p.69-72, 1998.
- [2] HANAOR, Dorian A. H.; SORRELL, Charles C.. Review of the anatase to rutile phase transformation. **J Mater Sci**, v. 46, n. 4, p.855-874, 8 dez. 2010.
- [3] OHAMA, Yoshihiko et al. **Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials**. New York: Springer, 2011.
- [4] WANG, Wei-kang et al. Self-induced synthesis of phase-junction TiO₂ with a tailored rutile to anatase ratio below phase transition temperature. **Sci. Rep.: Nature Publishing Group**, v. 6, p.1-10, 11 fev. 2016.
- [5] SU, Ren et al. How the Anatase-to-Rutile Ratio Influences the Photoreactivity of TiO₂. **J. Phys. Chem. C**, v. 115, n. 49, p.24287-24292, 15 dez. 2011.
- [6] SCANLON, David O. et al. Band alignment of rutile and anatase TiO₂. **Nature Materials**, v. 12, n. 9, p.798-801, 7 jul. 2013.
- [7] CHOUDHURY, Biswajit; CHOUDHURY, Amarjyoti. Local structure modification and phase transformation of TiO₂ nanoparticles initiated by oxygen defects, grain size, and annealing temperature. **International Nano Letters**, v. 3, n. 1, p.55. 2013.

INFLUENCE OF PERCENTAGE ANATASE/RUTILE TiO₂ IN THE PHOTOCATALYTIC EFFICIENCY SYNTHESIZED CHEMICALLY

ABSTRACT

Titanium dioxide (TiO₂) has been widely studied, having a great interest focused on its photocatalytic property. In this work, the TiO₂ was obtained by an alternate route little explored in the literature consists of adding titanium oxisulfato and hydrogen peroxide in aqueous solution. After decanting, washing and drying the precipitate obtained was thermally treated at different temperatures for obtaining different percentages of rutile phase. The purpose of this research was to evaluate the phase mixture influence in the photocatalytic efficiency of the synthesized material by the new chemical route. The samples were characterized by X-ray diffraction, and subjected to tests for photocatalytic degradation of rhodamine B dye. The results showed that there is an increase in the photocatalytic efficiency for the samples containing a small rutile percentage compared with samples containing pure anatase phase.

Key-words: Titanium dioxide, photocatalysis, phase junction.