

ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO₂) SINTETIZADO PELO MÉTODO PECHINI PARA APLICAÇÃO EM PROCESSOS DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Oliveira, P. L.; Araújo, D.S.; Costa, A.C.F.M.; Oliveira, L.S.C.
Universidade Federal de Campina Grande
Rua Aprígio Veloso, 882, Bairro Universitário, CEP 58429900, Laboratório de
Engenharia Bioquímica, Bloco CX
palomalima_eq@yahoo.com

RESUMO

O dióxido de titânio (TiO₂), é um polimorfo comumente aplicado em processos de fotocatalise heterogênea por ser relativamente barato e foto-estável. Normalmente é encontrado em três fases cristalinas distintas (anatásio, bruquita e rutilo), as quais interferem diretamente na sua eficiência fotocatalítica. Logo, este trabalho teve como finalidade investigar a obtenção do TiO₂ pelo método Pechini em diferentes condições para aplicação no processo de fotocatalise heterogênea. Para tanto, avaliou-se por meio da análise de difração de raios X (DRX) o comportamento dos materiais de TiO₂ sintetizados nas proporções de 2:1 e 3:1 (isopropóxido de titânio/ácido cítrico), pirolisados a 300°C/3h e 400°C/h e calcinado a 400°C e 500°C/1h. Os resultados evidenciaram que as amostras de TiO₂ produzidas nas proporção de 2:1 e 3:1 isopropóxido/ácido cítrico e calcinadas a 500°C/h apresentaram os melhores resultados.

Palavra chave: dióxido de titânio, fotocatalise heterogênea, Pechine.

INTRODUÇÃO

A fotocatalise heterogênea é um Processo Oxidativo Avançado (POA) que tem se destacado nas últimas décadas como um dos métodos mais promissores na degradação de contaminantes, pois não possui a limitação da transferência de massa e pode ser operada em condições ambientes com a utilização de radiação solar para uma variedade de compostos orgânicos⁽¹⁾.

Esse processo é fundamentado na utilização de um catalisador semiconductor atuando como agente oxidante forte, gerando o radical hidroxila HO• que ao ser

submetido a radiação reage com as mais diversas moléculas, degradando-as em CO_2 , H_2O e compostos inorgânicos⁽²⁾.

A escolha do catalisador a ser empregado na fotocatalise heterogênea é realizada com base na sua atividade fotocatalítica que é influenciada por diversos fatores, tais como: morfologia do cristal, área superficial da partícula, capacidade de adsorção e prevenção da recombinação dos pares elétron/lacuna⁽³⁾.

O dióxido de titânio (TiO_2) por apresentar alta atividade fotocatalítica, além de ser um material de baixo custo, não tóxico, estável em sistemas aquosos e ter estabilidade química em uma ampla faixa de pH, vem sendo vastamente utilizado como catalisador nos processos de fotocatalise heterogênea^(4,5).

De acordo com a sua estrutura cristalina, o TiO_2 pode ser obtido em três formas de cristalização (Figura 1): rutilo (tetragonal), anatásio (tetragonal) e bruquita (ortorrômbico), sendo que a obtenção de cada forma cristalina é função do pré-tratamento e método de preparação empregado⁽⁶⁾.

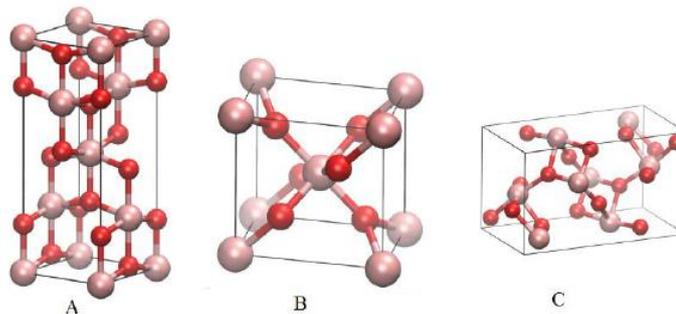


Figura 1 - Estruturas cristalinas do TiO_2 : Anatase (A), Rutilo (B) e Bruquita(C).
Fonte: MOELLMANN *et al.* (2012).

A fase anatásio é a forma alotrópica do TiO_2 de maior atividade catalítica, apresentando assim melhor desempenho na formação do radical $^{\circ}\text{OH}$, devido a sua alta mobilidade eletrônica e valor de *gap* na região do ultravioleta^(2,7).

Em escala laboratorial os métodos de síntese química para preparação do TiO_2 comumente utilizados, são: método sol-gel, método hidrotermal, método Pechini e reação de combustão. Onde o método Pechini têm se destacado por permiti um controle rigoroso na estequiometria, morfologia do pó e pureza da fase⁽⁸⁾.

Dessa forma o presente trabalho teve por objetivo avaliar por meio da análise de difração de raios X (DRX) o comportamento dos materiais de TiO_2 obtidos pelo método Pechini em condições distintas de pirolise e calcinação.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Para as sínteses das amostras de TiO₂, foram utilizados os reagentes descritos na Tabela 1.

Tabela 1 – Reagentes utilizados no processo de síntese do TiO₂.

Reagentes	Fórmula Molecular	Massa Molecular (g/gmol)	Pureza (%)
Isopropóxido de Titânio IV	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	284,22	97,0
Ácido Cítrico Monohidratado	C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O	210,14	99,5
Etileno Glicol	C ₂ H ₆ O ₂	62,07	99,5

Síntese dos materiais

Inicialmente no processo de síntese do TiO₂ pelo método Pechini foram obtidos dois sistemas de citrato de titânio, por meio das reações entre ácido cítrico e isopropóxido de titânio, nas proporções 2:1 e 3:1 em mol, conduzidas a temperatura de 35°C.

Posteriormente a temperatura dos sistemas foi elevada a 70°C, onde foi adicionado o etileno glicol na proporção 60:40% em massa, para promover a polimerização pela reação de poliesterificação entre o citrato de titânio e o etileno glicol.

Após a polimerização, conduzida a uma temperatura de 120°C, ocorreu à formação de resinas lípidas e bastante viscosas que foram pirolisadas em forno mufla FDG 3P-S, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min e condições de temperatura e tempo distintas, resultando na formação de “puffs” (polímero pirolisado) e na liberação de parte da matéria orgânica.

A resina resultante do sistema que continha citrato de titânio obtido pela reação com proporção 2:1 em mol de ácido cítrico/isopropóxido de titânio, foi pirolisada a uma temperatura de 300°C/3h. Já a resina resultante da reação com proporção 3:1 em mol foi conduzida ao forno mufla para ser pirolisada a uma temperatura de 400°C/h.

Os “puffs” obtidos foram desaglomerados por moagem em almofariz de ágata e peneirados em malha 200 (74 µm) (Figura 2). Depois foram submetidos a análise de

DRX e em seguida calcinados em forno mufla FDG 3P-S, nas condições de 400°C/1h e de 500°C/1h com taxa de aquecimento de 10°C/min, para completa eliminação da matéria orgânica e oxidação do cátion metálico. Os pós de TiO₂ resultantes do processo de calcinação foram analisados pela técnica de DRX.



Figura 2 – Puff após processo de moagem e peneiramento.

Análise de Difração de Raios X

As análises de difração de raios X, para determinar as fases presentes, a cristalinidade e o tamanho dos cristalitos, foram realizadas em um difratômetro de raios X BRUKER (modelo D2 PHASER, radiação Cu-K α), operando com tubo de alvo de cobre a uma tensão de 30,0KV e 10,0mA de corrente, com detector de 55D160, ilustrado na Figura 3.



Figura 3 - Difratômetro de raios X BRUKER (modelo D2 PHASER, radiação Cu-K α).

A determinação das fases existentes, da cristalinidade e do tamanho do cristalito foram realizadas utilizando o software DIFRAC.EVA, em que para identificação das fases foi utilizado o banco de dados ICSD. A cristalinidade foi determinada a partir da razão entre a área integrada do pico referente a fase cristalina e a área referente a fração amorfa e O tamanho do cristalito foi calculado a partir da linha de alargamento de raio X (d_{311}) por meio da deconvolução da linha de difração secundária do céσιο utilizando-se a equação de Scherrer (KLUNG, 1962).

Os puffs e os pós de TiO_2 foram designadas pelas códigos A(2:1), A(3:1), A(2:1)/400, A(2:1)/500, A(3:1)/400 e A(3:1)/500 de acordo com a proporção de *isopropóxido de titânio* e ácido cítrico utilizadas e com a respectiva temperatura de calcinação como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Nomenclatura das amostras.

Códigos	Proporção Isopropóxido/ Ácido Cítrico (mol)	Temperatura de Calcinação (°C)
A(2:1)	02:01	-
A(3:1)	03:01	-
A(2:1)/400	02:01	400°C
A(2:1)/500	02:01	500°C
A(3:1)/400	03:01	400°C
A(3:1)/500	03:01	500°C

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 4, ilustra os difratogramas de raios X do Puff A(2:1) pirolisado na temperatura de 300°C/3h e do puff A(3:1) pirolisado na temperatura de 400°C/h.

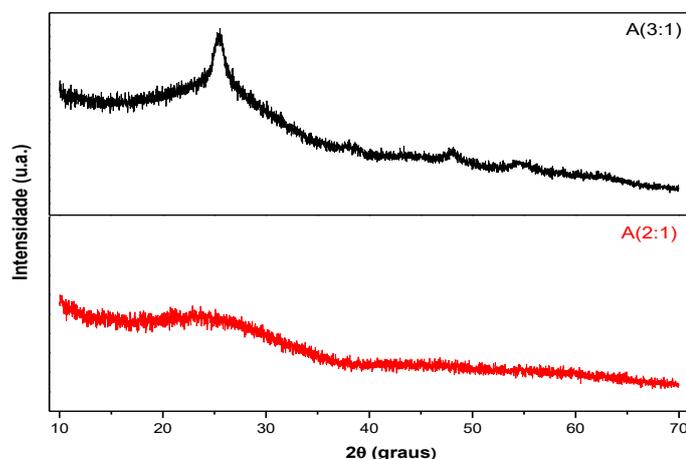


Figura 4 - Difratogramas de raios X dos puffs das amostras A(2:1) e A(3:1).

Os difratogramas ilustrados na Figura 4, mostram que os Puffs A(2:1) e A(3:1), obtidos na etapa de pirólise apresentaram estruturas amorfa, caracterizadas pela ausência de picos no DRX da amostra A(2:1) e pelo início da formação do pico principal, característico da fase anatásio $2\theta = 25,26$, conforme ficha catalográfica ICSD 84-1286, observado no DRX da amostra A(3:1).

A ausência de picos observada no gráfico do puff A(2:1) indica que a temperatura de 300°C , utilizada na pirolise dessa amostra, é baixa para acender o início da cristalização da fase anatásio, enquanto que a presença do pico no gráfico do puff A(3:1), indica o começo da cristalização da fase anatásio mostrando que a temperatura de 400°C , utilizada na pirolise dessa amostra, é suficiente para incitar a formação do TiO_2 na forma alotrópica anatásio.

A Figura 5 apresenta os resultados de DRX das amostras calcinadas a 400°C e 500°C , A(2:1)/400 e A(2:1)/500, após a pirolise realizada a $300^{\circ}\text{C}/3\text{h}$.

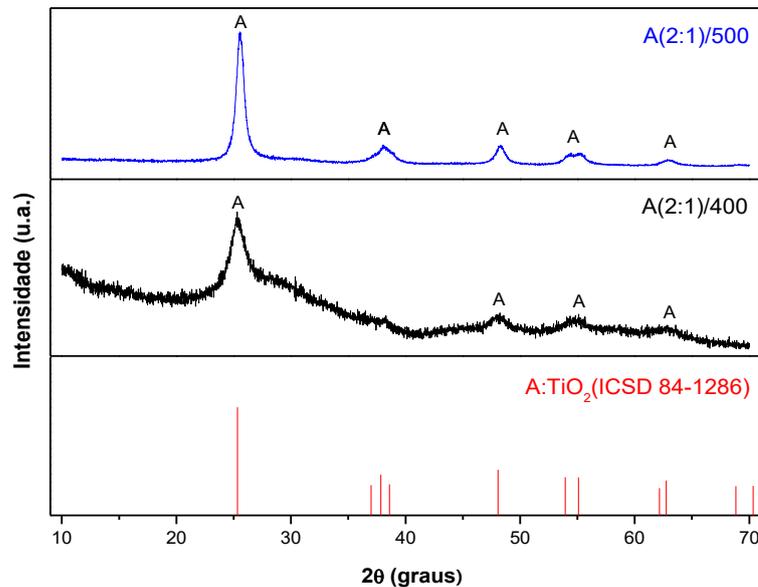


Figura 5 - Difratogramas de raios X das amostras de TiO_2 A(2:1)/400 e A(2:1)/500.

Analisando os difratogramas de raio X da Figura 5, foi observado que os pós de TiO_2 , A(2:1)/400 e A(2:1)/500, apresentaram a formação apenas da fase anatásio, com os com picos consideravelmente alargados, o que é um bom indicativo da

característica nanométrica dos cristais ou cristalitos das amostras de TiO_2 sintetizadas.

A amostra A(2:1)/400 apresentou picos de baixa intensidade, indicando que o material obtido possui estrutura amorfa, com baixo teor de cristalização da fase anatásio. Enquanto que a amostra A(2:1)/500 apresentou picos de elevada intensidade, caracterizando a formação de um material de estrutura cristalina.

A Figura 6 exibe os resultados de DRX das amostras de TiO_2 calcinadas a 400°C e 500°C , A(3:1)/400 e A(3:1)/500, após a pirolise realizada a 400°C/h .

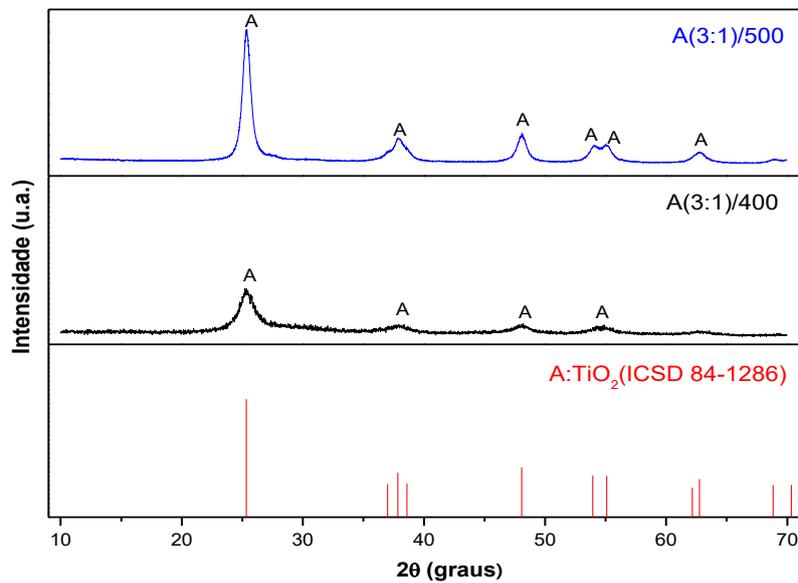


Figura 6 - Difratomogramas de raios X das amostras de TiO_2 A(3:1)/400 e A(3:1)/500.

De acordo com os difratogramas de raio X da Figura 6, as amostras de TiO_2 obtidas após a calcinação do puff A(3:1), evidenciaram a formação da fase anatásio monofásica, com picos de largura basal consideravelmente altos, indicando que as amostras A(3:1)/400 e A(3:1)/500 possuem cristais com características nanométricas.

A amostra A(3:1)/400 apresentou picos com baixa intensidade demonstrando ter estrutura amorfa, com baixa cristalização da fase anatásio. A amostra A(2:1)/500 apresentou estrutura cristalina, evidenciada pelos picos de elevada intensidade.

A Tabela 3 mostra os valores da cristalinidade e do tamanho de cristalito das amostras calcinadas a 400°C/1h e 500°C/1h, após serem pirolisadas a 300°C/3h e 400°C/1h.

Tabela 3 – Cristalinidade e tamanho do cristalito dos pós de TiO₂ obtidos.

Amostras	Tamanho do Cristalito (nm)	Cristalinidade (%)
A(2:1)/400	5,96	36,70
A(2:1)/500	11,60	73,70
A(3:1)/400	6,93	50,60
A(3:1)/500	11,86	81,50

De acordo com os dados dispostos na Tabela 3, foi possível observar que a elevação da temperatura de calcinação gerou um aumento no teor da cristalinidade e no tamanho do cristalito.

A amostra A(2:1)/500 teve um aumento de 71,14% em relação ao tamanho de cristalito da amostra A(2:1)/400 e um aumento de cristalinidade de 30,90%. Já a amostra A(3:1)/500 teve um aumento de 94,63% em relação ao da tamanho de cristalito da amostra A(3:1)/400 e um aumento de cristalinidade de 37%.

Resultados semelhantes aos das amostras A(2:1)/500 e A(3:1)/500, foram obtidos por Costa *et. al.*, 2006, que realizou a síntese do TiO₂ pelo método Pechine nas mesmas condições da A(3:1)/500 e obteve a formação da fase única e cristalina do anatásio com tamanho de Cristalito de 15nm. Enquanto que Neris, 2014 utilizando condições semelhantes a da amostra A(2:1)/500 na síntese do TiO₂ pelo método Pechini também obteve a formação apenas da fase cristalina do anatásio, porém com tamanho de Cristalito bem superior 83,9nm.

CONCLUSÕES

Todas as amostras de TiO₂ sintetizadas nas diferentes condições estudadas produziram materiais constituídos apenas da fase anatásio, o que se deve ao fato do método Pechine trabalhar com condições pré estabelecidas possibilitando um maior controle das características estruturais das amostras.

Os materiais calcinados na temperatura de 400°C, não demonstram ser viáveis para aplicação em processos de fotocatalise heterogênea, devido ao baixo teor de cristalização obtido. Entretanto, os materiais calcinados a 500°C apresentaram

características semelhantes, com elevados teores de cristalização, indicando que podem atuar como materiais com boa eficiência fotocatalítica.

REFERÊNCIAS

(1)CLAUSEN, D. N.; TAKASHIMA, K. Efeitos dos Parâmetros Operacionais na Fotodegradação do Azo Corante Direct Red 23 na Interface Dióxido de Titânio/Água. *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 8, 1896-1899, 2007.

(2)BUTH, D. F. Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO₂ suportado. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, UFRGS, Porto Alegre.

(3)FERREIRA, I. V. L. Fotocatálise Heterogênea com TiO₂ Aplicada ao Tratamento de Esgoto Sanitário Secundário. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – USP, São Carlos, SP, 2005.

(4)SILVA, F.V. Aplicação da fotocatálise heterogênea para degradação de benzeno e fenol em um reator contínuo do tipo labirinto. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, UFRGS, Porto Alegre.

(5)TERAN, F. Aplicação de fotocatálise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de processamento de couro. *Revista Monografias Ambientais - REMOA* v.14, p.3316-3325, n.3, mai-ago. 2014.

(6)COSTA, A. C. F. M.; VILAR, M. A.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. *Revista Cerâmica*, v. 52, P. 255-259, 2006.

(7)NERIS, A. M. Atividade fotocatalítica do TiO₂ e do sistema core-shell CoFe₂O₄@TiO₂ obtidos pelo método Pechini modificado. 2014. Dissertação (Mestrado em Química) - UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA, UFPB, João Pessoa.

(8)RIBEIRO, P. C.; ALMEIDA, E. P.; COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A; LIRA, H. L. Caracterização Estrutural e Morfológica de Nanopós de TiO_2 Preparados pelo Método Pechini e por Reação de Combustão. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, Campos do Jordão, SP, 2007.
KLUNG, H.; ALEXANDER, L. *X-ray diffraction procedures*, Wiley, New York, EUA, p.491, 1962.

(9)MOELLMANN, J.; EHRLICH, S.; TONNER, R.; GRIMME, S. A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO_2 modifications. *Journal of physics: condensed matter*, v.24, p.424206, 2012.

ANALYSIS OF X-RAY DIFFRACTION OF THE TITANIUM DIOXIDE (TiO_2) SYNTHESIZED BY THE PECHINI METHOD FOR APPLICATION IN HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS PROCESSES

ABSTRACT

Titanium dioxide (TiO_2) is a polymorph commonly applied to heterogeneous photocatalysis processes for being relatively inexpensive and photo - stable. It is usually found in three different crystalline phases (anatase, rutile and brookite), which directly interfere in their photocatalytic efficiency. Therefore, this study aimed to investigate the obtainment of TiO_2 by Pechini method in different conditions for application in the heterogeneous photocatalysis process. For this purpose, it was evaluated by analysis of X-ray diffraction (XRD) the behavior of TiO_2 materials synthesized in proportions of 2:1 and 3:1 (titanium isopropoxide/citric acid), pyrolyzed at 300°C/3h and 400°C /h and calcined at 400°C and 500°C/1h. The results revealed that the TiO_2 samples produced in the ratio of 2:1 and 3:1 isopropoxide/citric acid and calcined at 500°C/h presented the best results.

Key-words: titanium dioxide, heterogeneous photocatalysis, Pechine .