

Cerâmica formada por TiO₂-MoO₂ produzidas com resíduo mineral para uso em fotocatalise

“Ceramics formed by TiO₂-MoO₂ produced with mineral residue for use in photocatalysis”

Silva, V.¹; Gomes, I.S.; Prado, L.R.¹; Campos, B.S.¹; Costa, J.M.¹.

¹ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia
Avenida Centenário, 500. Nazaré. 44.700-000. Jacobina-Ba.
jonei.costa@ifba.edu.br

Resumo

A região de Pindobaçu na Bahia é conhecida pela qualidade excelente das suas esmeraldas e belezas naturais, entretanto, o resíduo da produção da esmeralda contendo micas e cristais de sulfeto de molibdênio são descartadas sem aproveitamento adequado. Este estudo utilizou tal resíduo para desenvolver fotocatalisador conjugado com TiO₂ por tratamento térmico a 1000 °C. O fotocatalisador foi caracterizado por DRX, MEV e UV-vi. Ficou evidente que o resíduo é composto por molibdenita e o fotocatalisador por TiO₂, MoO₃ e Ti-Si-Mo e possui *band gap* de 2,25 eV com pico de absorção em 381 nm, indicado ser um material capaz de ser utilizado como fotocatalisador com radiação na faixa do visível.

Palavras chave: fotocatalise, cerâmica, molibdênio, resíduo

Abstract

The region of Pindobaçu-Ba is known for the excellent quality of its emeralds and natural beauties, but, the residue of emerald production containing micas and crystals of molybdenum sulphide are discarded without adequate use. This study used this residue to develop TiO₂ conjugated photocatalyst by heat treatment at 1000°C. The photocatalyst was characterized by XRD, MEV and UV-vi. It was evident that the residue is composed of molybdenite and the photocatalyst by TiO₂, MoO₃ and Ti-Si-Mo and has band gap of 2,25 eV with absorption peak at 381 nm, indicated to be a material capable of being used as a photocatalyst with radiation in the visible range.

Keywords: photocatalysis, ceramics, molybdenum, residue

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de fotocatalisadores que possuam a capacidade de catalisar reações com fonte de radiação na faixa do visível é uma alternativa satisfatória para tratamento de efluentes industriais ou mesmo domésticos, sendo uma alternativa a degradação de compostos orgânicos recalcitrantes ou refratários não são biodegradados pelos microrganismos normalmente presentes em sistemas biológicos de tratamento. O uso de TiO_2 nestes processo é largamente estudado e são obtidos resultados promissores, entretanto o uso combinado de MoO_2 e TiO_2 ainda são pouco expressivos [1] [2].

O município de Pindobaçu, região centro-norte do estado da Bahia, é com conhecida pela qualidade excelente das suas esmeraldas e belezas naturais, entretanto, o resíduo da produção da esmeralda, uma rocha contendo flogopita e cristais de sulfeto de molibdênio são descartados sem aproveitamento adequado, produzindo um passivo ambiental de proporções alarmantes. A aplicação de tal resíduo no desenvolvimento de sólidos de alto valor agregado deve ser uma estratégia ambiental e econômica. [3] [4]

O óxido de molibdênio pode ser produzido pela decomposição térmica do sulfeto de molibdênio, e vêm atraindo cada vez mais a atenção de pesquisadores em virtude de sua variedade de estruturas. Da mesma forma, o óxido de titânio também possui grandes aplicabilidades como catalisadores e dispositivos de fotodegradação. Sendo observado duas fases cristalográficas principais o anatásio e o rutilo. A transformação de fase anatásio à rutilo ocorre sobre uma extensa faixa de temperatura compreendida entre 350 à 1175°C. Uma característica comum aos óxidos de titânio e molibdênio é o *band gap* (rutilo = 3,02 eV, anatásio = 3,20 eV e MoO_3 = 3,3 eV), sendo que ambos são aplicados a processos de fotodegradação [5] [6].

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) consistem na geração de radicais livres hidroxilas, que são altamente oxidantes, gerados em reações fotocatalisadas ou quimicamente catalisados, capazes de mineralizar poluentes orgânicos a formas não tóxicas. O titânio vem sendo investigado nas últimas décadas para ser utilizado em POA na forma de fotocatalisadores, tais descobertas possibilitam o uso desta fotocatalisador em tratamento de efluentes industriais e domésticos, chorume e até mesmo de emissões gasosas [1] .

Este trabalho teve por objetivo sintetizar um fotocatalisador à base de óxido de molibdênio (MoS_2) e óxido de titânio (TiO_2), utilizando como fonte de matéria prima o sulfeto de molibdênio obtido do resíduo da extração de esmeralda.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo, foram utilizados sulfeto de molibdênio proveniente do processo de flotação do resíduo da produção de esmeralda e óxido de titânio comercial na forma de pó fino.

Para síntese do catalisador, foi realizada uma dispersão aquosa a 5% com os dois sólidos em água deionizada contendo surfactante GENAMIN CTAC-50 (50% de MoS_2 em TiO_2). Esta solução foi mantida em agitação vigorosa por 5 h à 80°C . Em seguida esta solução foi filtrada e lavada com água deionizada e álcool etílico para remoção do excesso de surfactante.

O processo de tratamento térmico foi realizado em duas etapas, inicialmente à 500°C por 3 h, com objetivo de converter o sulfeto em óxido de molibdênio e em seguida à 1000°C por 5 h para transformação dos TiO_2 e incorporação do MoO_3 .

A caracterização do catalisador foi realizada por difração de raios-x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de UV-vis para sólidos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A difração do sulfeto de concentrado da flotação da molibdenita indicou a presença preferencial de sulfeto de molibdênio e flogoptito, é possível a existência de talco, como exibido na Figura 1. O sulfeto de molibdênio é o principal componente da amostra com 63% de MoS_2 , 3,0% de MgO e 2,5 % de AlO_3 .

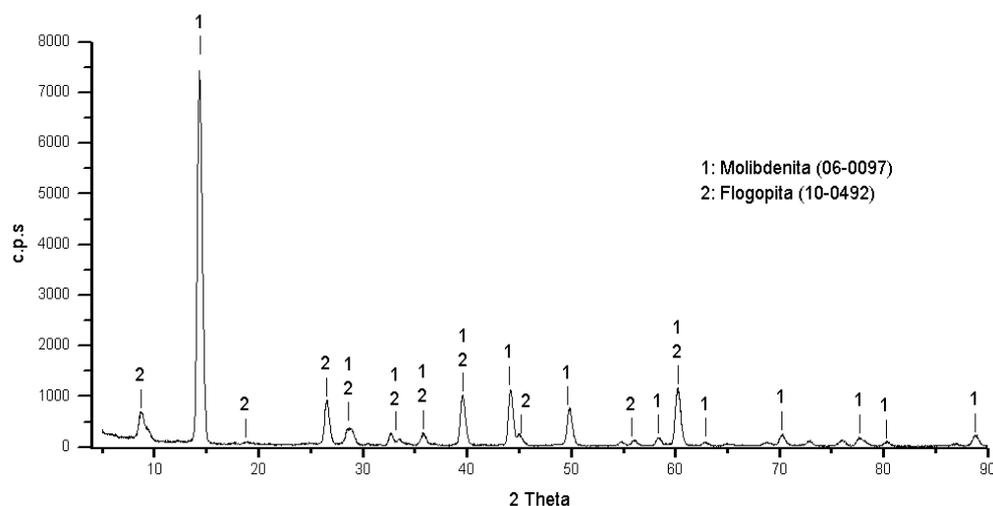


Figura 1. Difração do sulfeto de molibdênio.

A difração de raios-x do concentrado de molibdenita é mostrado na Figura 1, onde é possível perceber a presença de molibdenita e flogoptito, entretanto é esperado a presença de talco, que

não foi identificado nesta amostra. A oxidação deste sulfeto por tratamento térmico, permite a formação de óxido de molibdênio, que é o interesse deste trabalho.[3]

A difração de raios-x do fotocatalisador é mostrado na Figura 2. É possível perceber a formação de óxido de molibdênio e a presença do óxido de titânio, visto que são os materiais originais da formação do fotocatalisador. São observados também a formação de cristais contendo Ti-Mo e sílica. A presença de sílica, é justificada pois usa-se o material mineral, do qual sua rocha matriz contém tal elemento, mas em quantidade é inferior à que é possível ser identificada por difração de raios-x.

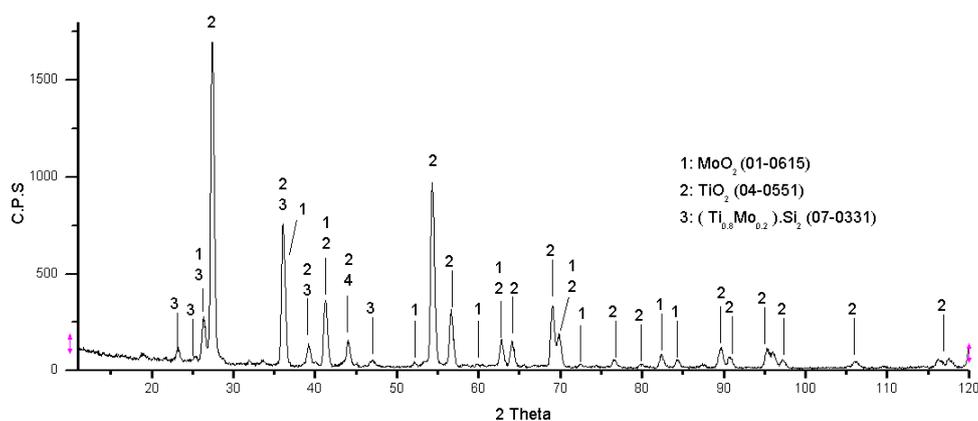


Figura 2: Difração de raios-x do TiO₂-MoO₂.

A análise de imagem por microscopia eletrônica de varredura, mostrada na Figura 3, sugerem uma uniformidade na distribuição de molibdênio sobre a superfície do TiO₂, com a presença de grânulos de diâmetro menor que o do óxido de titânio, pode ser observado também aglomerados com indicio que escoaram sobre a superfície do suporte, o que é plausível, pois a temperatura de tratamento térmico foi superior ao ponto de fusão do óxido de molibdênio.

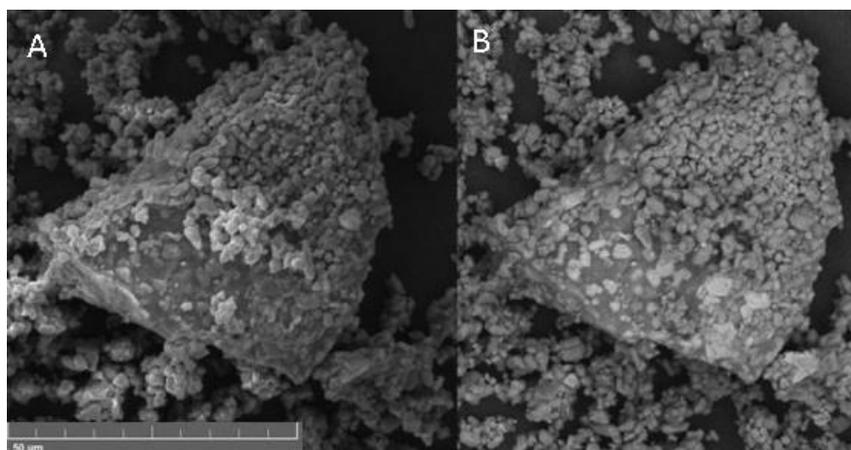
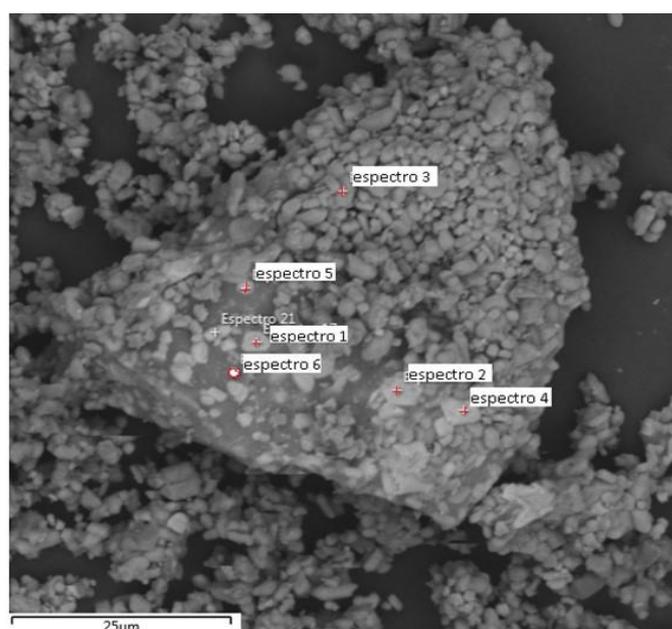


Figura 3: Imagem em MEV da partícula TiO₂-MoO₂. A- Imagem em. B-Imagem em elétrons-retroespalhado.

A análise de regiões pontuais, mostrada na Figura 4, indicou a presença de sílica, molibdênio, alumínio, potássio, titânio e magnésio. As nano partículas analisadas pelo espectro 1, 5 e 6 exibem maior concentração de sílica e baixa concentração de titânio, entretanto a partícula representada pelo espectro 6 exibe uma alta concentração de molibdênio e presença de titânio, indicado se tratar da partícula Ti-Si-Mo identificada na difração de raios-x. As partículas representadas pelo espectro 3 e 4, exibe baixa concentração de sílica, entretanto altas concentrações de Ti e a presença de Mo, sugerindo se tratar de partículas de oxido de titânio que foram impregnadas com oxido de molibdênio.



Elementos	Composição química dos Espectros de EDS					
	1	2	3	4	5	6
O	51,7	47,4	5,3	57,5	52,9	40,6
Si	26,1	8,9	0,7	0,8	19,3	18,9
Mo	8,4	3,6	12,5	2,3	7,7	23,0
Al	5,3	2,1	0,1	0,7	3,7	3,4
K	4,0	1,5	0,8	*	2,7	3,2
Ti	2,1	36,2	80,5	38,2	10,3	5,2
Mg	2,0	*	0,1	*	3,0	5,0
Outros	0,4	0,4	0,0	0,4	0,5	0,7

Figura 4: Composição química por EDS de uma área da partícula TiO₂-MoO₂.

As propriedades ópticas das amostras de TiO₂ P25 Degussa comercial e TiO₂-MoO₂ sintetizadas foram alcançados por espectroscopia de reflectância difusa UV-visível (UV-DRS). Nas Figura 5 a e b podem ser observados os espectros de absorção obtidos na região do

ultravioleta-visível e o gráfico (*inset*) da função de Kubelka Munk (KM) modificada $[(F(R)h\nu)^{1/2}]$ versus $h\nu$ utilizado para o cálculo da energia de *band gap*, que é obtido a partir da extrapolação linear de Tauc, o qual a função de KM é obtido a partir dos espectros de reflectância seguindo relação exibida na Equação-A.

Na Figura 5-a podem ser visualizadas o espectros das nanopartículas de TiO₂ Degussa P-25 comercial e mostra a absorção no pico de 330 nm na faixa de absorção do espectro UV e energia de *band gap* de 3,32 eV gráfico (*inset*), resultado semelhante ao trabalho de Rengifo-Herrera *et al* [7].

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})}{2R_{\infty}} \quad (A)$$

Onde: R é reflectância correspondente as amostras TiO₂ P25 Degussa e óxido de Molibdênio com TiO₂ - TiO₂-MoO₂ respectivamente

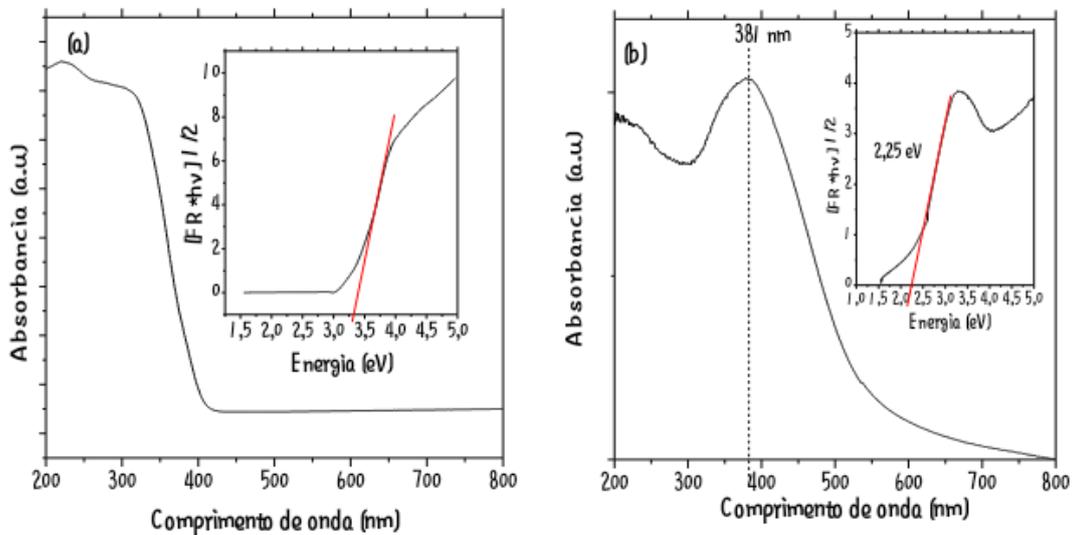


Figura 5. Espectros de UV-vis e o gráfico da função de Kubelka Munk versus $h\nu$ (*inset*) das amostras: a) TiO₂ P 25 Degussa e b) TiO₂-MoO₂.

Como pode ser observado na Figura 5-b a amostra de TiO₂-MoO₂ apresentou pico de absorção em 381 nm, é significativamente desviado para a faixa do espectro visível em comparação com o TiO₂ Degussa comercial puro, sugerindo que, com a adição de MoO₂, a absorção é deslocada para a região visível. A energia de *band gap* da amostra de TiO₂-MoO₂ pode ser visualizada no inserido na Figura 5-b e foi de ~ 2,24 eV ótimo para ser utilizados como fotocatalisadores, como no trabalho de Pirzada *et al* [8]. Os autores sintetizaram TiO₂, TiO₂-Mo e WO₃/TiO₂-Mo via sol-gel e método hidrotérmico e obtiveram energia de *band gap* ~ 3.1, ~ 2.90 ~ 2.60 eV respectivamente, usaram os fotocatalisadores para degradação de Azul de metileno e p-

clorofenol sob irradiação de luz visível e alcançaram degradação de aproximadamente 90,65% em 45 min com o fotocatalisador de menor *band gap* ~ 2.60 eV $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-Mo}$ enquanto que a energia de *band gap* encontrada para o fotocatalisador $\text{TiO}_2\text{-MoO}_2$ foi de $\sim 2,25$ eV característica promissora para ser usado como fotocatalisador na faixa do visível.

CONCLUSÕES

Foi evidenciado que é possível produzir um sólido com características favoráveis a uso como fotocatalisador utilizando resíduo mineral contendo sulfeto de molibdênio da região de Pindobaçu-Ba, permitindo que tal resíduo possa ser destino mais adequado do que o atual.

O *band gap* exibido pelo sólido Ti-Mo foi de 2,25 eV, o que equivale a uma performasse ligeiramente superior aos já apresentados em outros trabalhos, permitindo que o fotocatalisador Ti-Mo possa ser utilizado em processo catalíticos com radiação na região do visível.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Caracterização de Materiais do Instituto de Educação, Ciências e Tecnologia da Bahia, Laboratório de Espectroscopia Molecular e Filmes Finos do Instituto de Física, Grupo de Pesquisa em Síntese Química e Bioatividade Molecular, ambos da Universidade Federal da Bahia. Ao grupo de pesquisa Automação, Eficiência Energética e Produção do IFBA/Jacobina a PRPGI/IFBA pelo aporte financeiro na elaboração e apresentação deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] R. M. S. Andrade, D. P. dos Santos, R. T. Figueiredo, E. Franceschi, and S. M. Egues, “Degradação do 4-Cianofenol utilizando fotocatalisadores de TiO_2 dopado com nitrogênio,” *XXXV Encontro Nacional de Engenharia de Produção (ENEGEP)*, pp. 1–9, 2015.
- [2] R. L. Ziolli and W. F. Jardim, “Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO_2 ,” *Química Nova*, vol. 21, no. 3, pp. 319–325, 1998.
- [3] A. C. De Souza and L. R. P. De Andrade Lima, “Produção De Molibdênio Metálico a Partir Da Molibdenita De Carnaíba (Bahia),” *Holos*, vol. 3, p. 3, 2016.
- [4] H. Khan, Z. Jiang, and D. Berk, “Molybdenum doped graphene/ TiO_2 hybrid photocatalyst for UV/visible photocatalytic applications,” *Solar Energy*, vol. 162, no. October 2017, pp. 420–430, 2018.

- [5] C. A. A. Silva, C. F. Silva, and J. M. E. Matos, “Síntese, caracterização e aplicação do trióxido de molibdênio na fotocatalise de efluente têxtil sintético,” *Cerâmica*, vol. 64, no. 371, pp. 454–465, 2018.
- [6] Z. Li, X. Meng, and Z. Zhang, “Recent development on MoS₂-based photocatalysis: A review,” *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 35, pp. 39–55, 2018.
- [7] J. RENGIFO-HERRERA, J.A; KIWI and S. PULGARIN, C.N, “Co-doped and N-doped Degussa P-25 powders with visible light response prepared by mechanical mixing of thiourea and urea. Reactivity towards E. coli inactivation and phenol oxidation,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 205, pp. 109–115, 2009.
- [8] B. M. Pirzada, O. Mehraj, S. A. Bhat, and S. Sabri, “Efficient visible-light-driven Photocatalytic activity and enhanced charge transfer properties over Mo-doped WO₃/TiO₂ nanocomposites,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, pp. 3204–3212, 2018.