



21-25
AGOSTO DE 2016
FORTALEZA - CEARÁ

ESTUDO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO TITANATO DE ZINCO DOPADO COM EURÓPIO SINTETIZADO PELO MÉTODO DE POLIMERIZAÇÃO DE COMPLEXOS

Girlene Gonçalves do Nascimento, gigielis@gmail.com¹
Laurenia Martins Pereira, lauengmat@hotmail.com¹
Raimison Bezerra de Assis, raimisondeassis@hotmail.com¹
Maurício Roberto Bomio Delmonte, mauricio.bomio@ct.ufrn.br¹
Fabiana Villela da Motta, fabillela@gmail.com¹

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Lagoa Nova, CEP 59078-970, Centro de Tecnologia (CT) - Núcleo de Tecnologia (NTI) - Bloco 11 - Novo Prédio de Engenharia de Materiais (Prédio professor Luciano Bet)| Natal/RN – Brasil

Resumo: Os titanatos de zinco representam uma classe de materiais de grande importância na área de fotocatalise. Podem ser preparados a partir de uma reação estequiométrica, sendo estável até aproximadamente 1560°C e cada vez mais são utilizadas terras raras como dopantes. Este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar o titanato de zinco dopado com európio $Zn_2Eu_xTi_{1-x}O_4$ (sendo $x = 1\%$ e 2%). Pelo método de polimerização de complexos, os pós foram calcinados 800°C por 4h. Inicialmente foi preparada uma solução precursora utilizando o isopropóxido de titânio (IV) (Ti) e ácido cítrico (AC) em um béquer sob agitação magnética e em aquecimento a 80°C. Os resultados mostram que o titanato de zinco dopado com európio degradou de forma efetiva o azul de metileno, que o material se apresenta cristalino em escala nanométrica com morfologia em forma de placas e bastonetes, apresentando melhor taxa de degradação para a amostra $Zn_2Eu_{0,02}Ti_{0,98}O_4$.

Palavras-chave: Zn_2TiO_4 , Fotocatalise, Método de Polimerização de Complexos.

INTRODUÇÃO

O titanato de zinco (Zn_2TiO_4) tem estrutura do tipo espinélio inverso. Compostos do sistema TiO_2 - ZnO estão sendo investigados cada vez mais, encontrando-se as mais variadas aplicações nas indústrias óptica e eletrônica, graças as suas interessantes propriedades semicondutoras e dielétricas (KINGERY, 1976; SOUZA, 2005). Existem três tipos de titanatos de zinco: Zn_2TiO_4 (cúbico); $ZnTiO_3$ (hexagonal), o qual também pode ser encontrada com estrutura cúbica; e $Zn_2Ti_3O_8$ (cúbico). Sendo que o Zn_2TiO_4 tem estrutura do tipo espinélio inversa (MRÁZEK et al., 2010).

A distribuição dos íons metálicos na estrutura ocorre de tal forma que cada átomo do metal é rodeado por quatro átomos de oxigênio, na forma de um tetraedro ligeiramente distorcido; já nos sítios octaédricos cada átomo de metal é rodeado por seis átomos de oxigênio. O titanato de zinco (Zn_2TiO_4) que possui estrutura de espinélio inverso pode também ser representado como: $B[AB]O_4$, onde os átomos “B” encontram-se em sítios tetraédricos e os átomos que estão representados entre colchetes localizam-se em sítios octaédricos. Na maioria dos espinélios inversos, os cátions “A” e “B” são aleatoriamente dispostos nos sítios octaédricos. Contudo, em alguns casos, esses átomos organizam-se formando uma estrutura menos ordenada que os espinélios normais, entretanto, mais ordenada do que outros espinélios inversos (CHAVES et al., 2005).

Na prática científica atual, o espinélio é conhecido pela sua aplicabilidade, apresentando vários compostos reconhecidos por possuírem uma estrutura semelhante ao mineral natural $MgAl_2O_4$, tais como, $Fe_{1-x}Cu_xCr_2O_4$, possuindo propriedades magneto-resistivas colossais; $NiFe_2O_4$, semicondutor ferrimagnético; $ZnAl_2O_4$, espinélio diamagnético transparente, entre outros (S. J. MARIN et al., 1994).

Este trabalho tem como objetivo principal estudar as propriedades fotocatalíticas do titanato de zinco dopado com Eu^{3+} que foram sintetizados através do método dos precursores poliméricos; estudar as propriedades morfológicas, cristalográficas e fotocatalíticas do sistema $Zn_2Eu_xTi_{1-x}O_4$, onde ($x=1\%$, 2%)

1. MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente foi preparada uma solução precursora utilizando o isopropóxido de titânio (IV) (Ti) e ácido cítrico (AC) numa proporção molar de 3(AC):1(Ti), em um béquer sob agitação magnética e em aquecimento a 80°C. O ácido cítrico foi adicionado e dissolvido em 150 ml de água destilada. Em seguida, foi acrescentado o isopropóxido de titânio vagarosamente, até que fosse dissolvido por completo. Em seguida, o nitrato de zinco e o nitrato de európio são adicionados, nessa ordem, e após completa dissolução, foi adicionado o etileno glicol (em uma proporção de massa de 60% de ácido cítrico para 40% de etileno glicol). O método dos precursores poliméricos, também chamado de método Pechini, consiste na formação de uma resina polimérica originado pela poliesterificação entre cátions metálicos complexados (quelados usando ácidos hidrocarboxílicos) e um polialcol, como o etileno glicol. Após a solubilização de todos os reagentes, a solução foi aquecida até a temperatura de cerca de 80°C, a fim de promover a reação de polimerização. A resina obtida na síntese foi submetida a um tratamento térmico para evaporação do excesso de água em um forno tipo mufla a 350°C durante 2h numa taxa de 10°C/min. Após este tratamento obteve-se um polímero pirolisado, que corresponde a um material rico em matéria orgânica. Posteriormente, o pó obtido foi calcinado a 800°C durante 4h numa taxa de aquecimento de 5°C/min, e então, caracterizados por diferentes técnicas de caracterização. Esta faixa de temperatura foi escolhida devido a presença de fases secundárias não desejadas em temperatura mais baixas.

Os pós de titanato de zinco dopado com európio foram caracterizados utilizando as técnicas de: Análises Térmicas (TG/DSC); Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) e Propriedades fotocatalíticas de Zn_2TiO_4 (cristais como um agente catalisador) para a degradação de azul de metileno em uma solução aquosa foram testados sob iluminação de luz UV. Cerca de 50mg de cristais de catalisador foi colocada num Becker de 250 ml, e foi adicionado 50 mL de solução de azul de metileno (1×10^{-5} mol/L) de pH 4. Estas suspensões foram colocadas em um ultra-som durante 10 min, antes da iluminação e, em seguida, armazenada no escuro durante 5 min, para permitir a absorção saturada de azul de metileno sobre o catalisador. A solução foi então colocada num foto-reator a 20 uC e iluminado por seis lâmpadas UV (Philips TUV, 15W com uma intensidade máxima a 254 nm). A luz de energia foi medido por Coherent Max Power Model No PM10, e o valor de densidade de energia óptica foi de 20 mW cm⁻². A intervalos de 30 minutos, uma alíquota de 3 ml destas suspensões foi removida. Finalmente, variações da banda de absorção máxima de soluções de sobrenadante foram monitorizadas por UV-Vis de absorbância espectros medições usando um espectrofotômetro de feixe duplo com monocromador duplo e um detector Shimadzu.

2. RESULTADOS DE DISCURSÕES

As análises térmicas TG/DSC representada na Figura 1 foram realizadas no material pré-calcinado (“puff”) da 1%. A análise foi utilizada como um estudo preliminar com intuito de avaliar a melhor faixa de temperatura para o desenvolvimento do trabalho.

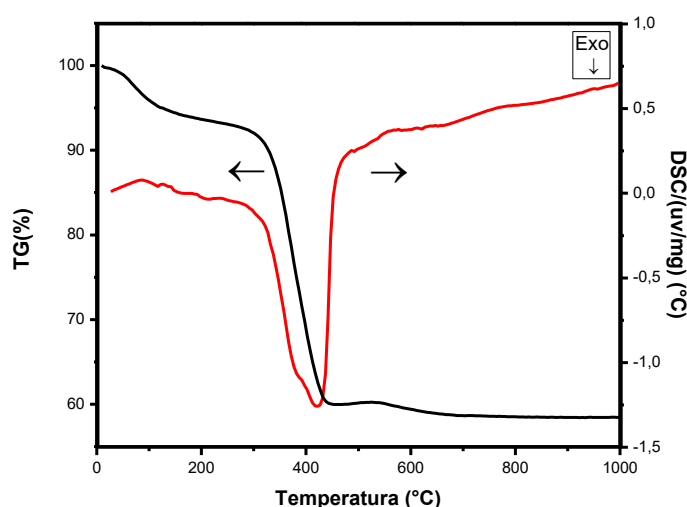


Figura 1 Análises Térmicas (TG/DSC) do material do material calcinado a 800°C

De acordo com a curva de variação de massa (TG) é possível verificar três regiões distintas. A primeira região localiza-se entre 28°C e 197°C, refere-se à eliminação de H_2O . A presença de água no sistema é subproduto da reação

de esterificação. Na segunda região é possível identificar uma grande perda de massa, localizada entre 197°C e 460°C, que está relacionada com a eliminação de CO₂ resultante da pirolise do polímero e eliminação de matéria orgânica (CHAVES, 2006). Na ultima região localizada de 460°C até 1000°C, o material se apresentou tecnicamente estável, comprovando assim, a alta estabilidade térmica do titanato de zinco dopado com európio (SOUZA, 2005; CHAVES, 2005). A partir desta etapa ocorre o início da cristalização das partículas de Zn₂TO₄ dopado com Eu³⁺ (CHAVES et al., 2005).

Na curva DSC verifica-se um pico endotérmico próximo a 200°C, que pertence à perda de água do material, como foi verificado na curva da TG. O pico exotérmico próximo a 430°C é devido à liberação de energia do sistema decorrente da degradação e onde tem início a cristalização do material (OLIVEIRA, 2013).

Na literatura é bastante reportada a presença de fase secundária de ZnO. Observando o diagrama de fases (figura 2), tem-se que as fases presentes são Zn₂TiO₄ e ZnO, embora alguns trabalhos mostrem a obtenção de fase única do Zn₂TiO₄ (GIRISH, 2015). Tal constatação para a presença do ZnO também é observada e justificada em outros trabalhos como sendo a falta de controle de oxigênio na atmosfera do forno. Bezerra (2007) verificou que a calcinação em atmosfera ambiente e até mesmo a vácuo favorece a formação de fase secundária, devido ao grande percentual de oxigênio na atmosfera do forno. Não foram verificados picos de difração de fases de európio, indicando que o íon Eu³⁺ formou uma solução sólida (SANTOS, 2008).

De acordo com os dados da ficha JCPDF (86-0156) o volume teórico da célula unitária da fase Zn₂TiO₄ é 605,67 Å³, enquanto o valor experimental variou de 608,24 Å³, 606,75 Å³; conforme o aumento da dopagem foi verificado o aumento do volume da célula unitária, isto devido ao Eu³⁺ apresentar maior raio iônico (0,95 Å) que o Ti⁴⁺ (0,61 Å). (GIRISH, 2014).

Ao fornecer energia para o sistema, um material que se encontrava amorfo vai se organizando e se tornando cristalino, havendo, assim um aumento na cristalinidade com o aumento da temperatura como é observado nos difratogramas. Isso é evidenciado pelo aumento da intensidade dos picos de difração.

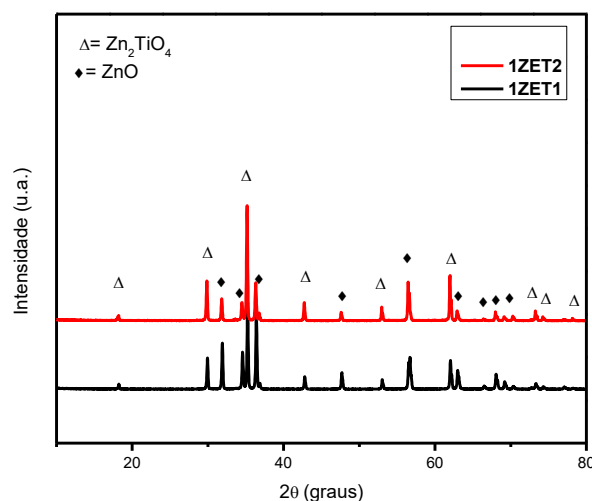


Figura 2 Difratograma das amostras com porcentagem de 1% e 2%

A morfologia e tamanho das partículas influenciam diretamente na eficiência dos materiais que apresentam atividade fotocatalítica. Assim, por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi analisada a morfologia das nanopartículas do sistema Zn₂Eu_xTi_{1-x}O₄. As amostras apresentam grandes aglomerados na forma de placas. Os aglomerados apresentam poros, provavelmente, pela rápida liberação dos gases oriundos dos reagentes utilizados. Para que se possa ter uma ideia do que os aglomerados representam, foram realizadas medidas de EDS de duas formas: primeiramente, foi focalizada na superfície lisa que não apresentava outras partículas aglomeradas e elas foram identificadas como sendo a fase principal (Zn₂TiO₄); em seguida foram feitas as medidas nos aglomerados em forma de bastonetes que foram indicadas como sendo a fase secundária (ZnO). Os aglomerados em forma de placas são da fase majoritária, identificada como sendo Zn₂TiO₄, confirmada a fase no DRX, como mostrado anteriormente, possuindo tamanho de cristalito em escala nanométrica. Sobre a fase majoritária é possível observar pequenos bastonetes da fase secundária identificadas como sendo ZnO, também confirmada a fase secundária no DRX. (BARROS et al., 2005). Nessa temperatura, observa-se a formação de aglomerados irregulares, com vasta distribuição de tamanhos de partículas (aglomerados), não uniforme, evidenciando a presença de poros interparticulares e placas longitudinais. As micrografias ilustradas na Figura 3 apresentam partículas aglomeradas, porosas, não densas e de características friáveis (fácil desaglomeração).

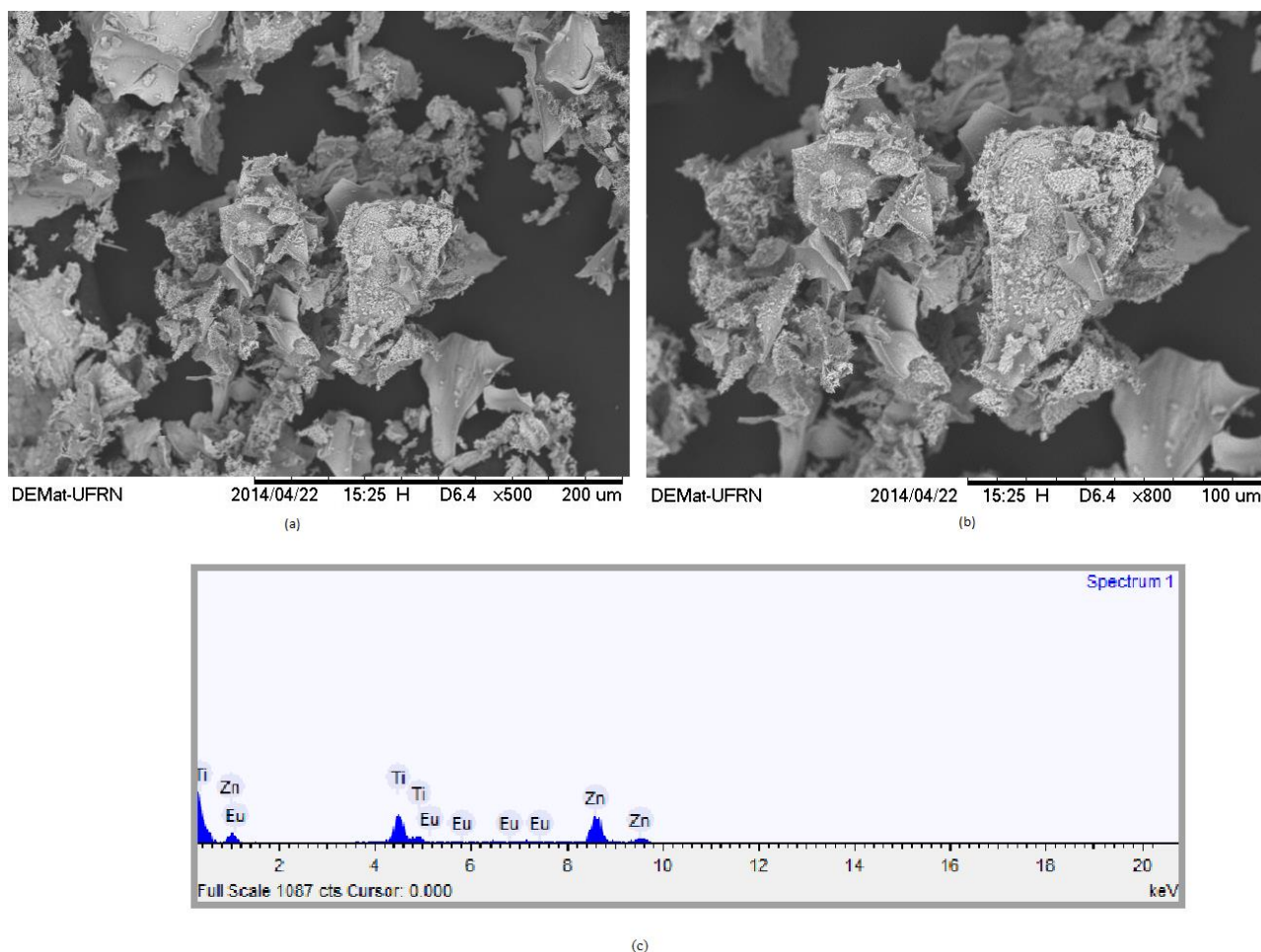


Figura 3 Microscopia eletrônica de varredura das amostras de 1%(a) e 2% (b).

Para entender melhor como os defeitos melhoram as propriedades fotocatalíticas, quando a luz com uma energia maior ou igual ao gap é irradiada para a superfície do semiconductor, um fóton excitado na banda de valência promove um elétron para a banda de condução, e deixa para trás um buraco na banda de valência, para criar pares elétron-buraco que são eficientemente separados pelo grande campo elétrico antes da recombinação. Em seguida, os defeitos beneficiam a separação eficiente de geração de pares de (e^-/h^+) , que promovem a formação de radicais hidroxila (radical OH^*) e superóxido (O_2H^*). Estes radicais são espécies oxidantes em processos de oxidação fotocatalítica.

Durante o processo fotocatalítico, o radical hidroxilo é reconhecido como as espécies oxidantes mais poderosas (BOMIO, 2013) que podem atacar os poluentes orgânicos ou perto da superfície do fotocatalisador e pode transformá-los em água e dióxido de carbono. Uma elevada taxa de separação de cargas é benéfica para a formação do radical hidroxilo, que favorece a descoloração do azul de metileno.

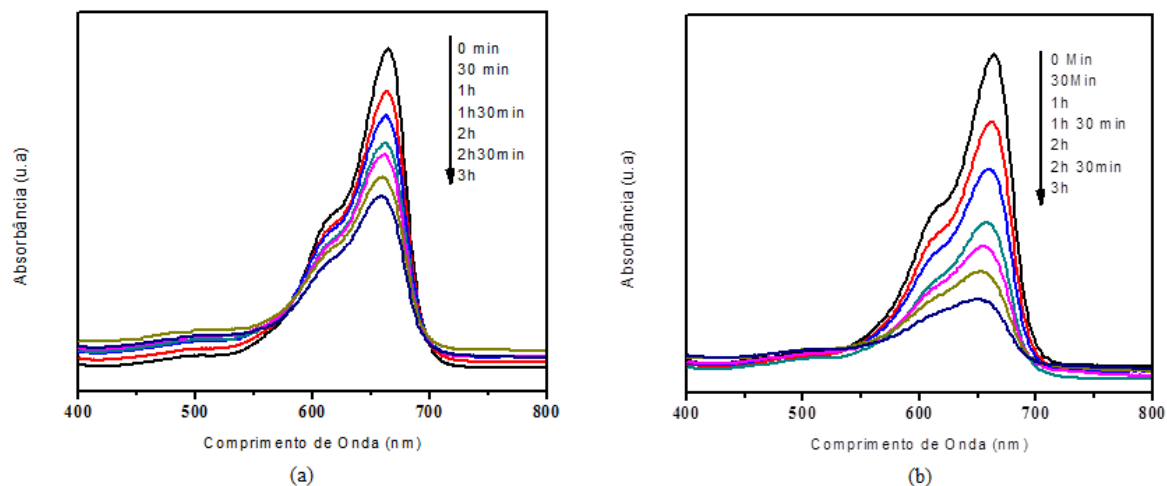


Figura 4 A absorbância na região do visível com 1%(a) e 2% (b).

O aumento na eficiência do processo de degradação e a diminuição no período de irradiação requerem um aumento na porcentagem do dopante, obtendo maior número de radicais hidroxilas, aumentando assim a remoção da cor de maneira mais eficiente (BALI et al., 2004). O radical hidroxila ($\text{HO}\bullet$) possui alto poder oxidante e é capaz de remover vários tipos de espécies contaminantes; o alto potencial de oxidação do radical hidroxila permite o ataque em substâncias orgânicas (KUO, 1992; BARROS, et al., 2005). Com o aumento da dopagem é observado que há o aumento da degradação do corante azul de metileno.

3. CONCLUSÕES

Nos difratogramas de raios X foi possível verificar a fase do titanato de zinco desejada (Zn_2TiO_4); que o material se apresenta em escala manométrica; a presença de fase secundária de óxido de zinco é reportada na literatura e como não foram verificados picos característicos de európio, tem-se que o európio entrou na estrutura cristalina do titanato de zinco.

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível observar a fase principal e da fase secundária. A análise de EDS confirma também a presença do európio na estrutura cristalina do titanato de zinco.

Todos os resultados de UV-visível mostram que as amostras degradaram o azul de metileno, mas as amostras do sistema retirando zinco com dopagem de 2% apresentou melhor degradação, isto provavelmente pelo aumento do teor de európio na estrutura.

4. AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi apoiado pelo Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais-PPGCEM/UFRN, Laboratório de Síntese Química dos Materiais-LSQM/UFRN, CAPES e CNPq.

5. REFERÊNCIAS

- ALLEN, G. C., PAUL, M., Chemical characterization of transition metal spinel- type oxides by infrared spectroscopy, *Appl. Spect.*, 49 : 451, 1995.
- CALLISTER JR., W. D - *Materials Science and Engineering*, , John Wiley & Sons, 4: 692, 1997.
- CHAVES A. C. , et al. Influência do vanádio nas propriedades morfológicas estruturais e fotoluminescentes do titanato de zinco (Zn_2TiO_4) *Cerâmica* 51:296, 2005.
- CHEN , ZHIZHAN et al. , Hydrothermal synthesis and optical property of nano-sized CoAl_2O_4 pigment, *Materials Letters* , 55: 281, 2002.
- CUN WANG AND BO-QING Synthesis and optical absorption property of the $\text{Zn}_2\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) solid solutions *Journal of Solid State Chemistry* 177 :3448, 2004.
- DULIN, F.H., RASE,D.E., Phase Equilibria in the System $\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ *J Am Ceram Soc* 43: 125, 1960.
- HUANG, K. L et al. Preparation structure and electrochemical properties of spinel LiMnO_4 cathode material for lithium ion batteries". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 62: 177, 2000.
- KIM, H. T et al., Microstructure and Microwave Dielectric Properties of Modified Zinc Titanate (II), *Materials Research Bulletin*, 33: 975, 1998.
- LESSING , P.A. et al. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors, *Ceram. Bull.* 68: 1002, 1989.
- LI, CHUNFEI , BANDO, YOSHIO ,et al., Precipitate within the spinel-type Zn_2TiO_4 matrix studied by high-resolution analytical transmission electron microscopy. *Materials Research Bulletin*, 35: 351, 2000.
- LUOA, JUN, et al., Synthesis and characterization of $(\text{Zn},\text{Co})\text{TiO}_3$ by modified low temperature preparing route. *Journal of Alloys and Compounds* 402: 263, 2005.
- PECHINI, M. P., Method of Preparing Lead and Alkaline-Earth Titanates and Niobates and Coatings Method Using the Same to form a Capacitor, US Pat. 3.330.697 ,1967.
- BEZERRA, M. J. O. S. Síntese e Caracterização da Ferrita de MnZn pelo Método dos Citratos Precursores. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 112 p. 2007.

6. RESPONSABILIDADE AUTURAL

“O(s) autor(es) é(são) o(s) único(s) responsável(is) pelo conteúdo deste trabalho”.

STUDY OF THE ACTIVITY PHOTOCATALYTIC EUROPIUM DOPED ZINC TITANATE SYNTHESIS BY COMPLEX POLYMERIZATION METHOD

Girlele Gonçalves do Nascimento, gigielis@gmail.com¹
 Laurenia Martins Pereira, lauengmat@hotmail.com¹

Raimison Bezerra de Assis, raimisondeassis@hotmail.com¹
Maurício Roberto Bomio Delmonte, mauricio.bomio@ct.ufrn.br¹
Fabiana Villela da Motta, fabillela@gmail.com¹

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Lagoa Nova, CEP 59078-970, Centro de Tecnologia (CT) - Núcleo de Tecnologia (NTI) - Bloco 11 - Novo Prédio de Engenharia de Materiais (Prédio professor Luciano Bet)| Natal/RN – Brasil

Abstract. *The zinc titanate represent a class of very important material in the photocatalytic area. Can be prepared from a stoichiometric reaction, it is stable to approximately 1560 ° C and increasingly rare earths are used as dopants. This paper aims to synthesize and characterize zinc titanate doped with europium $Zn_2Eu_xTi_{1-x}O_4$ (where $x = 1\%$ and 2%). For the complex polymerization method, the powders were calcined to 800 ° C for 4h. Initially, a precursor solution was prepared using the titanium (IV) isopropoxide (Ti) and citric acid (CA) in a beaker with magnetic stirring and heating at 80 ° C. The results show that zinc titanate doped with europium degraded effectively methylene blue, the material is in crystalline nanometer-scale morphology in the form of plates and rods, resulting in better degradation rate for sample $Zn_2Eu_{0,02}Ti_{0,98}O_4$.*

Keywords: Zn_2TiO_4 , photocatalysis, method of polymeric precursors.