

TiO₂/SnO₂ VIA MISTURA DE ÓXIDOS PARA OBTENÇÃO DE FOTOCATALISADORES.

Pegler G.F.¹; Perazolli L.; Moura Filho F.; Zaghet M.A.; Varela J.A..

e-mail do autor: guilhermefp@iq.unesp.br.

1. Instituto de Química-Unesp Araraquara

Neste Trabalho é apresentado o desempenho fotocatalítico dos sistemas binários TiO₂/SnO₂ preparados pelo método convencional de mistura de óxidos comerciais e calcinados a 400°C, 600° e 800°C por 4 horas. O desempenho destes sistemas foram comparados ao óxido P25 da Degussa na degradação do corante orgânico Rodamina B. Observou-se que os sistemas com 50% e 75 % de TiO₂ e temperatura de calcinação de 400°C apresentaram o melhor desempenho na degradação do corante, isso em razão da maior quantidade de fase cristalina anatase, fase relevante para a fotocatalise, e também em razão da temperatura de calcinação, que contribui para a eficiência fotocatalítica dos sistemas por atuar sobre as áreas superficiais dos pós. Este desempenho foi associado, principalmente, à menor energia de band-gap e a maior adsorção das espécies reagentes.

Palavras-chave: degradação, fotocatalise, bad-gap.

INTRODUÇÃO

Um dos maiores problemas globais na atualidade é a contaminação de mananciais, tendo em vista a escassez dos recursos hídricos que supram a demanda de água potável para consumo, tanto no presente quanto num futuro próximo. Segundo a Companhia de Saneamento do Estado de São Paulo (Sabesp), em 2010 a demanda de água será superior à capacidade hídrica. A industrialização de algumas regiões do Estado de São Paulo traz como consequência um maior comprometimento da qualidade das águas dos rios e reservatórios, devido, principalmente, à maior complexidade de poluentes que

estão sendo lançados no meio ambiente e à deficiência do sistema de coleta e tratamento dos esgotos gerados pela população ⁽¹⁾.

A indústria têxtil, nesse aspecto, pode gerar um impacto um tanto negativo no ambiente, devido ao descarte de grande volume de água contaminada com resíduos orgânicos, se esta não for submetida, anteriormente, a um processo de descontaminação ⁽²⁾, havendo ainda continuidade do problema mesmo no caso do descarte inapropriado de corantes considerados não tóxicos, visto que o seu descarte em águas limpas dificulta a passagem de luz solar e como consequência temos a diminuição, por muitas razões, da biodiversidade local, entretanto, o maior problema está na presença de grupos químicos tóxicos na sua maioria carcinogênicos e mutagênicos ^(3,4). Aproximadamente 60% dos corantes utilizados no mundo pertencem a família dos azo corantes (grupo azo, N=N) que juntamente com outros grupos cromóforos conferem coloração ao mesmos ⁽⁵⁾.

Em virtude de tais problemas têm-se buscado cada vez mais por tecnologias que contribuam de maneira eficaz, inovadora e menos onerosa para o tratamento de efluentes domésticos e industriais ⁽⁶⁾.

Com relação aos processos de tratamento de resíduos industriais existem aqueles mais tradicionais que ainda são os mais utilizados, como por exemplo, carvão ativado, "air stripping", tratamento biológico e incineração, dentre outros ⁽⁷⁾. Nos últimos anos, entretanto, tem sido muito investigado os PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS nos quais há mineralização da maioria dos contaminantes orgânicos, não havendo apenas transferência de fase do composto, mas sim, sua transformação em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (dos quais sabe-se tratá-los), através de reações que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente como os radicais hidroxila ⁽⁶⁾. Estes radicais apresentam potencial de oxidação de 2,8V, menor apenas que o do fluor que é de 3,03V ⁽⁸⁾.

A degradação fotocatalítica com semicondutor hoje em dia é vista como um método promissor para a degradação de contaminantes orgânicos e inorgânicos da água, sendo atualmente, a fotocatalise heterogênea com TiO₂ aplicada com sucesso na destruição de algumas classes de compostos, como por exemplo Alcanos (metano, ciclo hexano), Haloalcanos (mono-, di-, tri- e tetra clorometano), Alcoóis alifáticos, Ácidos carboxílicos alifáticos, Alcenos,

Haloalcenos, Aromáticos (benzeno, naftaleno), Haloaromáticos, Fenóis (fenol, hidroquinona), Ácidos carboxílicos aromáticos, Polímeros, Surfactantes, Herbicidas, Pesticidas (DDT), Corantes (azul de metileno, aaranjado de metila, fluoresceína, umbelliferone e Rodamina B) ⁽⁹⁾.

No caso, para o presente projeto foi feito uso do corante Rodamina B, pertencente à família dos corantes chamados fluoronas, utilizada extensivamente em laser de corante por apresentar alta fotoestabilidade, nos servindo muito bem de parâmetro para a ação fotocatalítica dos sistemas binários de $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ (descoloração do corante).

O processo da Fotocatálise Heterogênea no qual contaminantes, no caso clorofórmio e tricloroetileno, foram totalmente mineralizados com incidência de radiação UV em presença de TiO_2 , foi usado pela primeira vez por Pruden e Ollis ^(10,11), daí para frente com uma série de estudos realizados ficou evidenciado que todo processo de fotocatalise têm como princípio a ativação, por incidência de luz, de um semiconductor (na maioria das vezes um óxido). Os semicondutores, assim como o dióxido de titânio, em seu estado normal não apresentam níveis contínuos de energia o que não lhes confere condutividade elétrica, como o esquema apresentado na **Figura 1(a)**, entretanto, quando irradiados com fótons de igual ou maior energia de “band-gap” (3,2eV) ocorre uma excitação eletrônica e o elétron é promovido da banda de valência para banda de condução gerando um par elétron/lacuna. Este par poderá sofrer uma recombinação interna ou migrar para a superfície do óxido sofrendo recombinação externa ou participando de reações de óxi-redução com H_2O , OH^- , O_2 e compostos orgânicos presentes no meio, tal como o apresentado no esquema da **Figura 1(b)**.

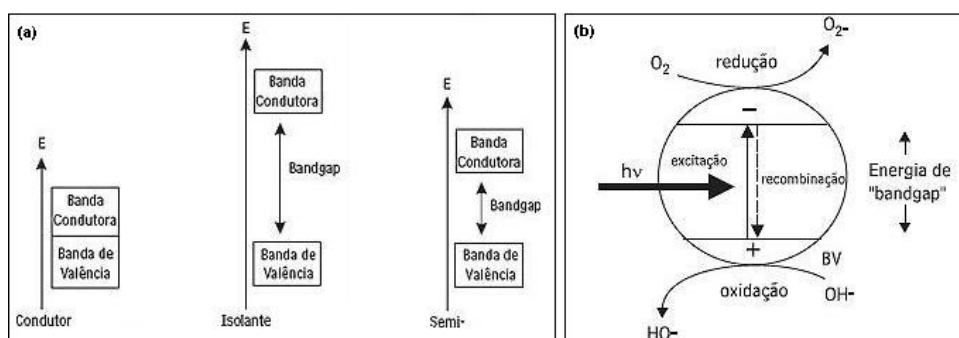


Figura 1. (a) Esquema representativo das bandas de condução e valência em condutores, isolantes e semicondutores; (b) mecanismo simplificado da fotoativação de um semiconductor.

Dos semicondutores existentes na natureza o TiO_2 apresenta características importantes como baixa toxicidade, estabilidade química e fotoestabilidade, possuindo três fases cristalinas preponderantes, anatase, rutilo e brookite. Sabe-se que a fase que apresenta fotoatividade na degradação de compostos orgânicos é a anatase, tendo as outras duas pouca ou nenhuma contribuição no processo; apesar de não haver consenso a respeito desse fato, infere-se como um dos prováveis motivos a baixa adsorção de O_2 na superfície do óxido ⁽¹²⁾.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram adotadas composições molares distintas do sistema $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ para o estudo dos desempenhos fotoquímicos na degradação da Rodamina B: 25% TiO_2 /75% SnO_2 , 50% TiO_2 /50% SnO_2 , 75% TiO_2 /25% SnO_2 . Para fins práticos será tomada a seguinte notação quando for feito referências as mesmas: $\text{Ti}_{0,25}\text{Sn}_{0,75}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{0,50}\text{Sn}_{0,50}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{O}_2$. Além dessas foram estudadas para efeitos comparativos as composições dos pós comerciais TiO_2 Synth 100% fase cristalina anatase, SnO_2 Cesbra 100% fase rutilo. As composições estudadas estão ilustradas na **Tabela 2**.

Tabela 2. Composições molares adotadas para o estudo do desempenho fotoquímico na degradação da Rodamina B.

SISTEMAS		
% molar de SnO_2	% molar de TiO_2	Notação
100 (Cesbra)	0	-
0	100 (Synth)	-
25 (Cesbra)	75 (Synth)	$\text{Ti}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{O}_2$
50 (Cesbra)	50 (Synth)	$\text{Ti}_{0,50}\text{Sn}_{0,50}\text{O}_2$
75 (Cesbra)	25 (Synth)	$\text{Ti}_{0,25}\text{Sn}_{0,75}\text{O}_2$

Os pós foram obtidos pelo método de mistura de óxidos calculando-se as composições molares de TiO_2 e SnO_2 de maneira a obter 6,0g por sistema $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ final, sendo essa considerada uma boa margem para realização dos ensaios fotoquímicos de degradação da Rodamina B e posteriores medidas. Após completada a mistura dos pós e obtidas às composições, foi realizada uma homogeneização de cada sistema no moinho de bola, MA 500/CF/1, numa

rotação de 100 rpm por 1 hora, com o objetivo tanto de aumentar a área superficial dos pós preparados, como também obter uma distribuição mais homogênea dos dois óxidos no sistema, sendo após tal processo separado três alíquotas de 2,0g de cada composição para posterior calcinação em três temperaturas distintas 400°C, 600°C, 800°C; como ilustrado na **Tabela 3**. É importante dizer que os sistemas 100% TiO₂, 100% SnO₂ e P25 foram ensaiados sem nenhum tipo de pré-tratamento (homogeneização em moinho de bola, calcinação, peneiração) de maneira a servirem apenas como referências.

Tabela 3. Composições e Temperaturas adotadas para o estudo do desempenho fotoquímico na degradação da Rodamina B.

	400°C		600°C		800°C
Ti_{0,25}Sn_{0,75}O₂	SFQ1	Ti_{0,25}Sn_{0,75}O₂	SFQ4	Ti_{0,25}Sn_{0,75}O₂	SFQ7
Ti_{0,50}Sn_{0,50}O₂	SFQ2	Ti_{0,50}Sn_{0,50}O₂	SFQ5	Ti_{0,50}Sn_{0,50}O₂	SFQ8
Ti_{0,75}Sn_{0,25}O₂	SFQ3	Ti_{0,75}Sn_{0,25}O₂	SFQ6	Ti_{0,75}Sn_{0,25}O₂	SFQ9

A Calcinação dos pós se deu em forno refratário EDGON 3P (1800) nas temperaturas especificadas numa duração de 4 horas cada, sendo os mesmos comportados em cadinhos de alumina. Após o resfriamento do material cada SFQ foi peneirado em peneira de granulometria 80 MESH, para proporcionar maior desaglomeração dos pós. A etapa seguinte consistiu na preparação de suspensões com água destilada de 100 mg/L de pó para cada 100 ml/L de Rodamina B (Synth P.A.) 0,01 mmol/L.

Os resultados de absorbância da Rodamina B em função do tempo foram obtidos iluminando-se as soluções, contendo os sistemas propostos, com uma lâmpada PHILIPS do tipo TUV 4W, que emite radiação ultravioleta de onda com um pico no comprimento de onda de 254 nm do espectro eletromagnético, de 15 cm de comprimento e com 6000 horas de vida útil. A absorbância foi monitorada mediante a retirada de alíquotas de 5ml nos seguintes intervalos de tempo: **0 minutos, 15 minutos, 30 minutos, 60 minutos, 120 minutos, 240 minutos, 360 minutos, 480 minutos**, totalizando **8 horas** por ensaio. Após a decantação por pelo menos 24 horas para evitar o efeito de espalhamento de luz pelas partículas dos óxidos em suspensão,

utilizando um espectrofotômetro (Perkin Elmer UV/Vis Spectrometer Lambda 14P).

Com a obtenção dos resultados foi realizada uma análise da eficiência dos sistemas em função da fotodegradação da Rodamina B. Na **Figura 2** é apresentado o espectro da Rodamina B no intervalo de 300 a 700 nm. Neste espectro observa-se um pico de absorbância intenso na região de aproximadamente 400 a 600 nm. Este pico de grande absorbância corresponde à absorbância da Rodamina B na região do visível. Os estudos da atividade fotoquímica foram realizados com base no monitorado do decaimento do pico de absorbância em 554 nm durante a exposição das suspensões à luz ultravioleta durante os experimentos.

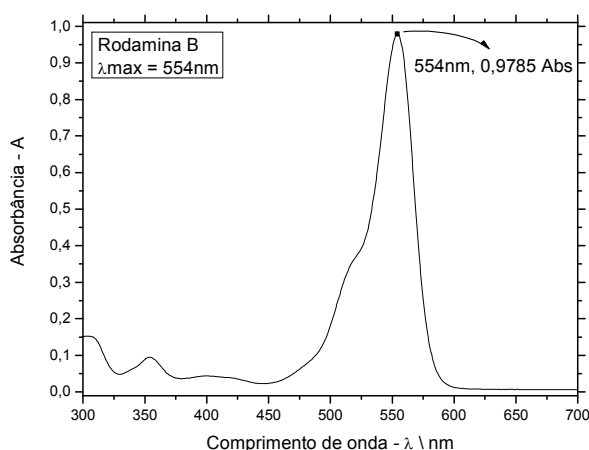


Figura 2. Espectro característico da Rodamina B na região do visível.

Com a composição que apresentou maior potencial fotoquímico foram realizadas medidas da área superficial (BET) e (DRX) das fases formadas. Com os resultados obtidos pode-se correlacionar a presença das fases cristalinas ao desempenho fotocatalítico e também qual a relação das temperaturas de calcinação nesse processo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foram testados os desempenhos fotocatalíticos dos pós comerciais puros P25 Degussa, SnO₂ Cesbra, TiO₂ rutilo e TiO₂ anatase ambos Synth, em meio à suspensão de Rodamina B, os quais apresentaram espectros

distintos que para fins comparativos serão mostrados apenas do TiO_2 anatase e SnO_2 rutilo, pois foram os óxidos utilizados na composição dos sistemas binários SFQ:

Abaixo, na **Figura 3** se encontram os gráficos do decaimento da Absorbância em função do tempo, para os pós citados acima, de maneira que possamos ter uma idéia melhor da atividade isolada de cada óxido frente à degradação do corante. O TiO_2 apresenta acentuada queda dos picos de absorbância contrastando com o SnO_2 , isso ocorre devido ao fato de sua natureza semi-condutora que sob radiação promove o processo de oxiredução, gerando radicais oxidantes no meio, como já explorado detalhadamente na introdução teórica.

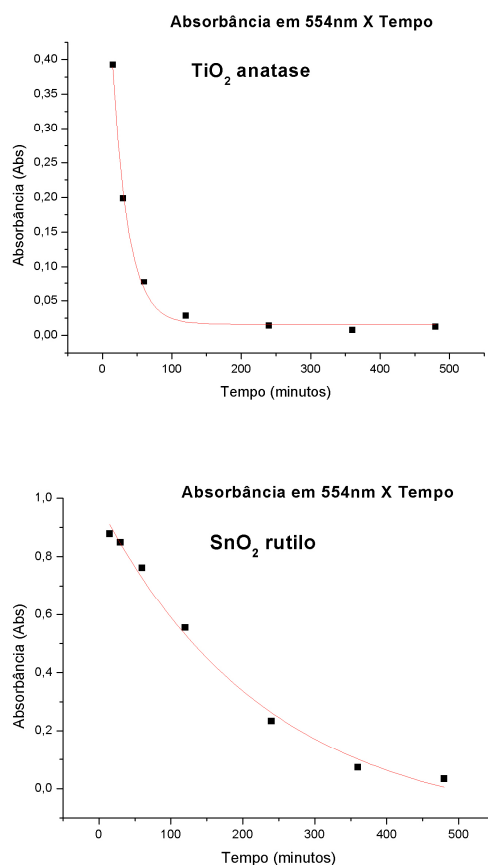


Figura 3. Espectro do decaimento do pico Absorbância (554nm) em função do tempo para os pós (a) TiO_2 anatase e (b) SnO_2 rutilo.

Após o procedimento indicado acima foi realizado um estudo do desempenho dos sistemas binários fixando as composições propostas e variando as temperaturas de sinterização dos pós como apresentado na **Figura 4**.

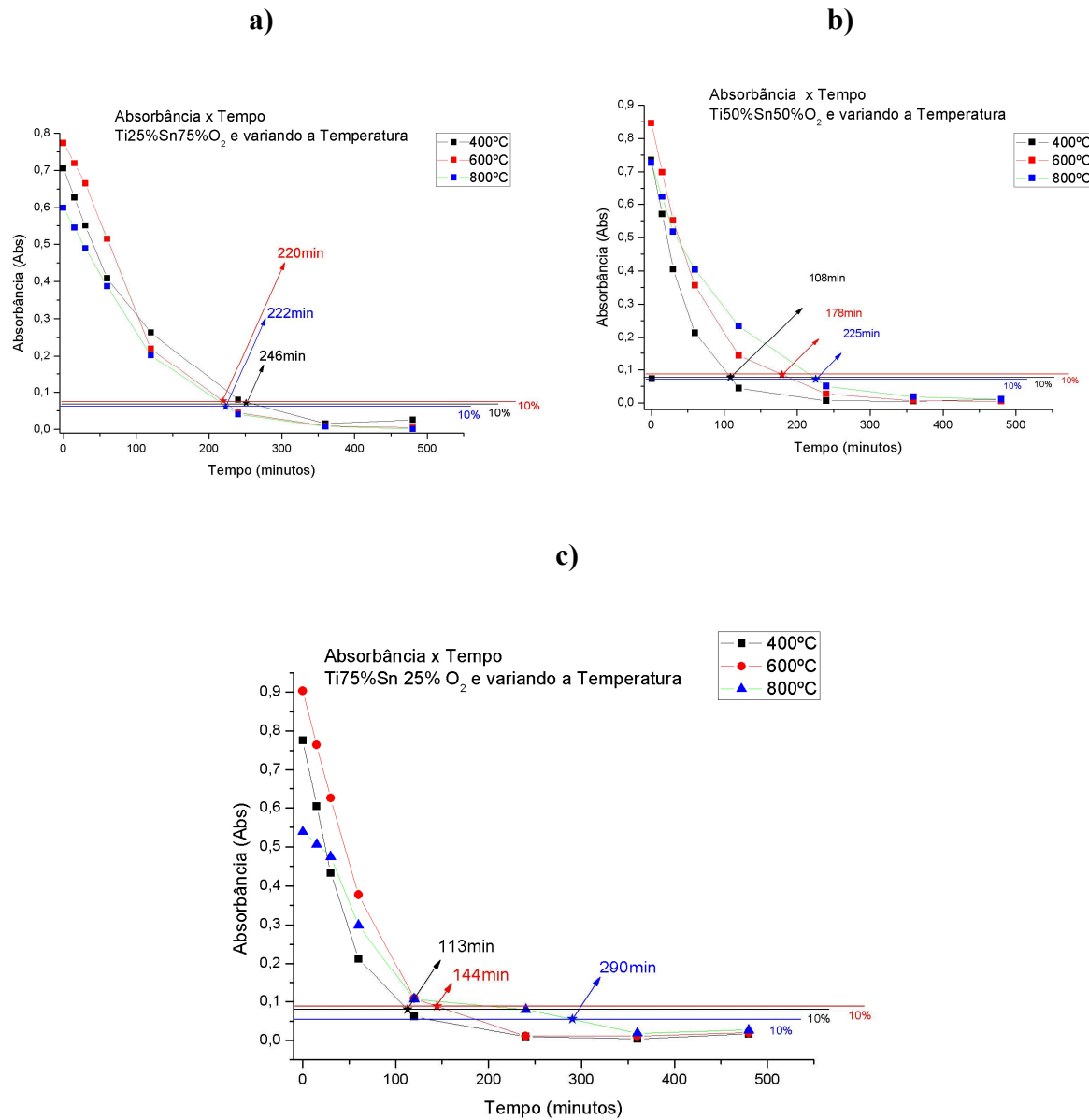


Figura 4. Espectro do decaimento do pico Absorbância (554nm) em função do tempo fixando as composições e variando as temperaturas de calcinação: a) SFQ1,4 e 7; b) SFQ 2,5 e 8; c) SFQ 3,6 e 9.

O que podemos inferir dos gráficos gerados a partir dos ensaios é que para uma mesma composição, as temperaturas de sinterização que apresentaram melhor desempenho foram as de 400°C (SFQ 2 e SFQ3) e 600°C (SFQ4), sendo importante ressaltar que foi utilizado como parâmetro de análise o patamar de **10% da Absorbância** inicial (0 minutos), como o indicado nos gráficos.

Também realizamos um estudo do desempenho dos sistemas binários variando as composições propostas e agora fixando as temperaturas de sinterização dos pós como apresentado na **Figura 5**.

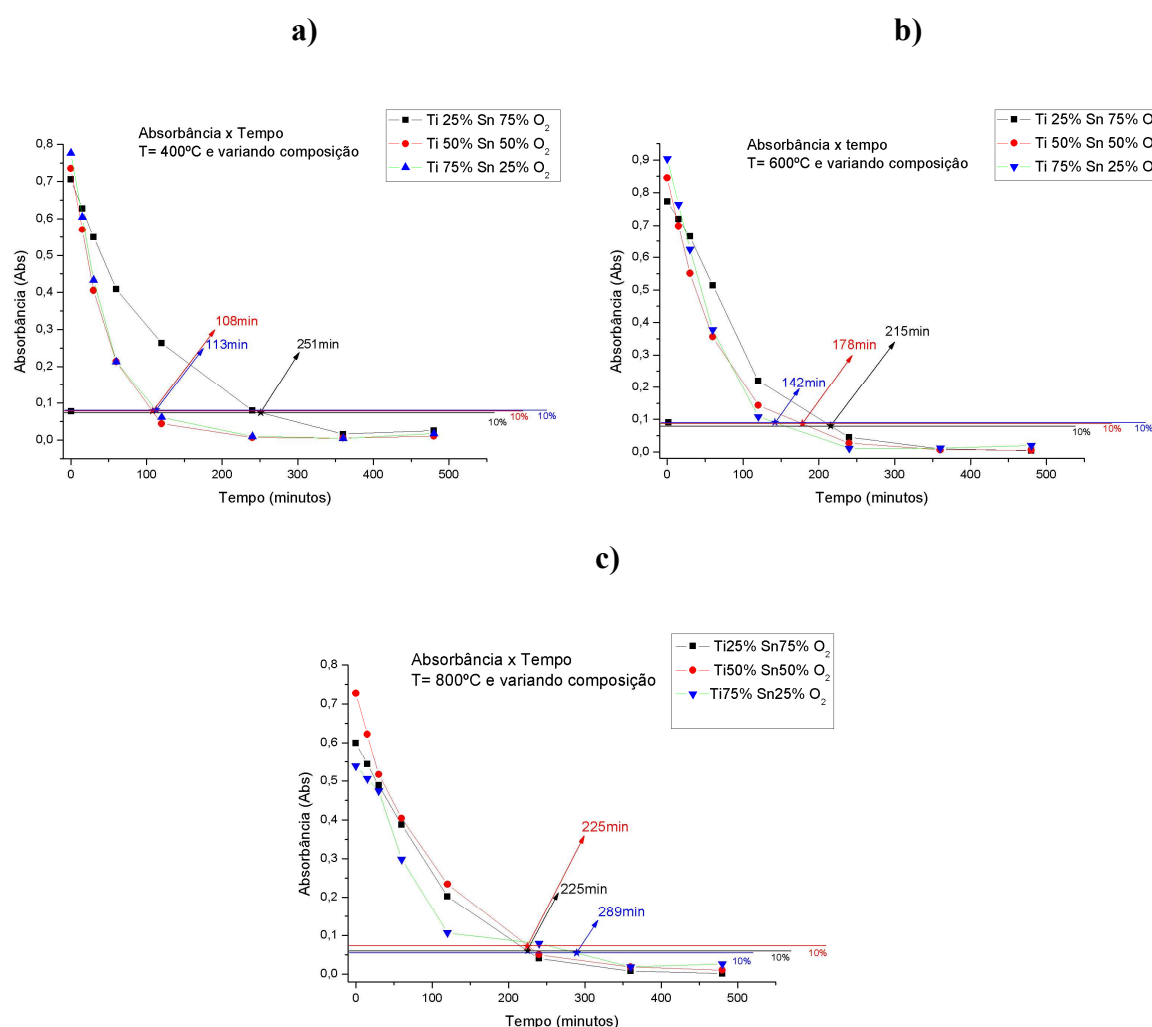


Figura 5. Espectro do decaimento do pico Absorbância (554nm) em função do tempo variado as composições e fixando as temperaturas de calcinação: a) SFQ1,2 e 3; b) SFQ 4,5 e 6; c) SFQ 7,8 e 9.

Utilizando-se dos mesmos procedimentos de análise do estudo anterior, comparando-se os tempos até o decaimento em 10% da Absorbância inicial (0 minutos), podemos dizer que obtemos o melhor desempenho para os sistemas SFQ2 e SFQ 3.

Por ser a área superficial de fundamental importância nos Processos Oxidativos Avançados, foram realizadas medidas de BET da composição de interesse nas três temperaturas de sinterização, portanto, para os sistemas SFQ3, SFQ6 e SFQ 9, sendo obtido como a maior área superficial a do sistema **SFQ3** (sinterização a 400°C), o que é um dado relevante pois o processo se mostra viável a menores temperaturas.

Abaixo, **Figura 6**, estão apresentados os difratogramas de raio-x de três composições distintas sinterizadas a 800°C, visto que o comportamento é o mesmo para as três temperaturas trabalhadas.

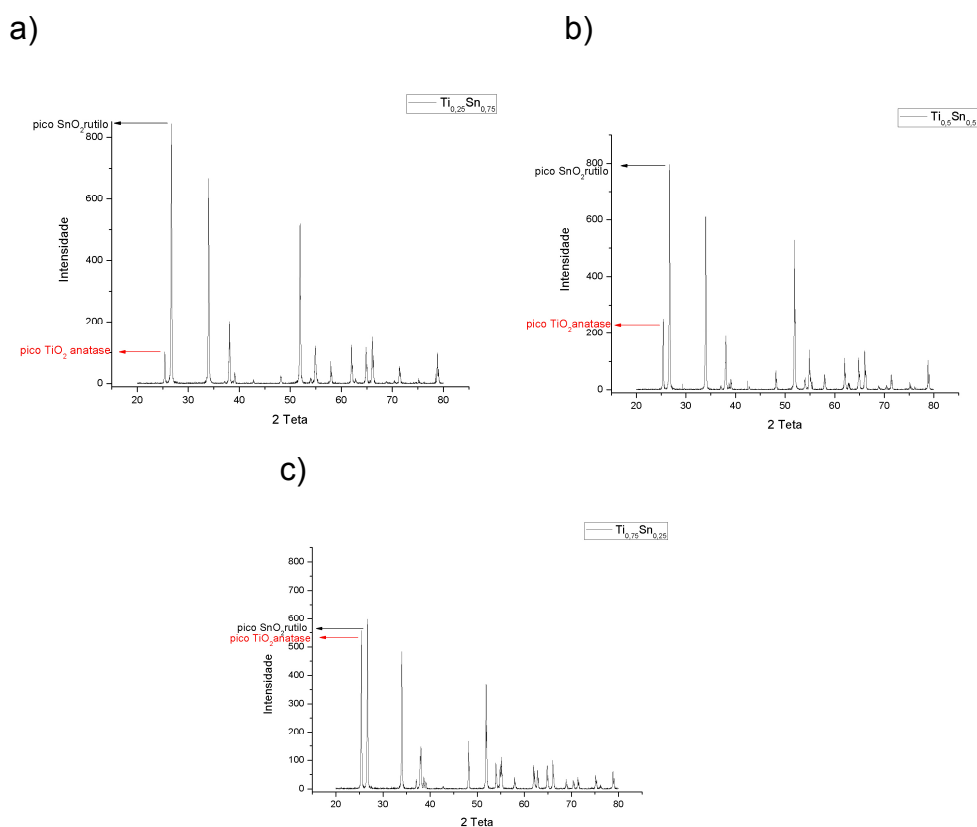


Figura 6. Difratogramas dos sistemas binários das três composições distintas sinterizados a 800°C: a) SFQ7; b) SFQ8; c) SFQ9.

Pode-se observar pelos difratogramas a confirmação de que há realmente variações das fases cristalinas presentes nos sistemas, como o

evidenciado pelo aumento da intensidade do pico anatase (referente ao TiO_2) e respectiva diminuição do pico rutilo (referente ao SnO_2). Tais variações nos picos referentes às fases cristalinas vêm a corroborar para a confirmação de que realmente existem porções molares coerentes com as composições propostas, mesmo que ainda não sejam quantificadas com precisão.

CONCLUSÕES

Com os estudos realizados foi possível determinar dentre os sistemas propostos que as composições $\text{Ti}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_2$ e $\text{Ti}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{O}_2$, sinterizadas a 400°C (SFQ2 e SFQ3) são as de melhor desempenho fotocatalítico, sendo sugerido para trabalhos futuros, a dopagem com Ag_2O da composição $\text{Ti}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{O}_2$, sinterizada a 400°C (SFQ3). Tal sistema poderá ser utilizado devido à maior porcentagem molar de titânio, promovedor do processo catalítico.

REFERÊNCIAS

- 1 CETESB Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, **Qualidade Das Águas Interiores No Estado De São Paulo**, Anexo III, série relatórios, Índices de Qualidade das Águas, 2007.
- 2 Jacinto, M.J. “**Síntese e estudo catalítico dos óxidos TiO_2 , CuO/TiO_2 , Cu/TiO_2 obtidos pelo processo Sol-Gel envolvendo hidrólise homogênea**”, P.19, Centro de Ciências Exatas- Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2004.
- 3 Houk, V.S., *Water Research*, v. 277, p. 91, 1992.
- 4 Brown, M.A., Devito, S.C., *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, v. 23, p.249, 1993.
- 5 Vandeviver, P.V., Bianch, R., Verstraete., *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 72, p. 289, 1998.
- 6 Teixeira, C.P.A.B., Jardim, W.F. “**Caderno Temático de Processos Oxidativos Avançados**”, P.09, vol.3, Unicamp, IQ, LQA, Campinas, 2004.

- 7 Sperling, M.V. Comparison among the most frequently used systems for wastewater treatment in developing countries. *Wat. Sci. Tech.*, V.33, n.3, P.59-72, 1996.
- 8 Domènech, X.; Jardim, W.F.; Litter, M.I. Procesos Avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, 2001.
- 9 Mills, A., Davies, R.H., Worsley, D. Water purification by semiconductor photocatalysis. *Chem. Soc. Rev.*, p.417-425, 1993.
- 10 Pruden, A.L., Ollis, D.F., *Journal of Catalysis*, v. 83, p. 404, 1983.
- 11 Pruden, A.L., Ollis, D.F., *Environmental Science & Technology*, v.17, p. 628, 1983.
- 12 Nogueira, R.F.P., Jardim, W.G., *Química Nova*, v. 21, n. 1, p. 69, 1998.

TiO₂/SnO₂ THROUGH MIXTURE OF OXIDES FOR OBTAINING OF PHOTOCATALYSIS.

ABSTRACT

In this Work the acting photocatalytic of the binary systems is presented TiO₂/SnO₂ prepared by the conventional method of mixture of commercial oxides and roasted to 400°C, 600°C and 800°C for 4 hours. The acting of these systems was compared to the oxide P25 of Degussa in the degradation of the organic color Rodamina B. It was observed that the systems with 50% and 75% of TiO₂ and temperature of calcination of 400°C presented the best acting in the degradation of the color, that in reason of the largest amount of phase crystalline anatase, relevant phase for the fotocatalise, and also in reason of the calcination temperature, that contributes to the efficiency fotocatalítica of the systems for acting on the superficial areas of the powders. This acting was associated, mainly, to smallest band-gap energy and the largest adsorption of the species reagents.

Word-key: degradation, photocatalysis, band-gap.