

Fotocatálise do corante vermelho de metila com TiO_2 obtido pelo método Pechini

Photocatalysis methyl red dye with TiO_2 obtained by the Pechini method

Ribeiro, P.C.¹; Lira, H.L.¹; Sasaki, J.M.²; Costa, A.C F. M.¹

¹Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande, PB, Brasil.

e-mail: pollyanacae@yahoo.com.br ; helio@dema.ufcg.edu.br ; anacristina@dema.ufcg.edu.br

²Departamento de Física– Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, 60440-970, Fortaleza, CE, Brasil.

e-mail: sasaki@fisica.ufc.br

RESUMO

O dióxido de titânio tem sido bastante investigado para a remoção de poluentes orgânicos. É um material polimórfico, o qual dependendo das condições e tipo de método de síntese empregado na sua preparação pode ser monofásico ou bifásico, com predominância de uma das fases. Sendo assim, este trabalho propõe a avaliação da estrutura, morfologia e atividade fotocatalítica na degradação do corante vermelho de metila por amostras de TiO_2 sintetizado pelo método Pechini com relação de ácido cítrico/cátion metálico de 4:1 e 6:1. As amostras sintetizadas foram calcinadas a 500°C por 1 hora e foram caracterizadas pela técnica de difração de raios X em amostras policristalinas com o uso do método de refinamento Rietveld, análise textural, microscopia eletrônica de varredura e fotocataliticamente em testes de bancada, usando o corante vermelho de metila. Os resultados obtidos mostraram que a amostra 4:1 levou à formação das duas fases, com 89% da fase anatásio e 11% da fase rutilo, enquanto a amostra 6:1 levou apenas à formação da fase anatásio. A amostra 4:1, que apresentou a mistura da fase anatásio e rutilo demonstrou ser mais eficiente fotocataliticamente do que a amostra 6:1.

Palavras-chave: fotocatalise heterogênea, vermelho de metila, dióxido de titânio, método Pechini.

ABSTRACT

Titanium dioxide has been widely investigated in the removal of organic pollutants. It is a polymorphic material which, depending on the conditions and the type of synthetic method used in its preparation may be monophasic or biphasic, with predominance of one of the phases. Therefore, this paper proposes the evaluation of the structure, morphology and photocatalytic activity in the degradation of methyl red dye by TiO_2 samples synthesized by the Pechini method with citric acid/metal cation ratios of 4:1 and 6:1. The synthesized samples were calcined at 500°C for 1 hour and were characterized by X-ray powder diffraction technique by using Rietveld refinement, textural analysis, scanning electron microscopy and photocatalytic test sin bench scale, using methyl red dye. The results showed that the sample 4:1 led to the formation of two phases, 89% anatase and 11% rutile, while the sample 6:1 led only to the formation of the anatase phase. The 4:1 sample, a mixture of anatase and rutile phase, photocatalytically, was more effective than the 6:1 sample.

Keywords: heterogeneous photocatalysis, methyl red, titanium dioxide, Pechini method.

1. INTRODUÇÃO

A fotocatalise heterogênea foi descoberta há três décadas por FUJISHIMA e HONDA [1], quando realizavam experimentos de foto-oxidação da água em eletrodos de TiO_2 . A possibilidade da quebra da molécula da água utilizando a luz solar em um semicondutor foi a força motriz para as pesquisas sobre a fotocatalise naquela década.

A partir dos anos 80, as pesquisas relataram o potencial da fotocatalise como uma nova tecnologia para o tratamento de efluentes contendo moléculas orgânicas. Desde então, a destruição de poluentes orgânicos presentes em efluentes líquidos e gasosos tem sido a principal linha de pesquisa e desenvolvimento do processo fotocatalítico [2,3]. A maioria dos trabalhos na literatura que enfatizam a fotocatalise utiliza o semicondutor dióxido de titânio (TiO_2) [4,5].

O TiO_2 é encontrado em três fases cristalinas: rutilo, anatásio e bruquita. As fases rutilo e anatásio possuem sistema cristalográfico tetragonal e a fase bruquita sistema cristalográfico ortorrômbico. O anatásio e bruquita são fases metaestáveis que se transformam exotermicamente e irreversivelmente para a fase estável rutilo [6]. A transformação da fase anatásio para a fase rutilo não ocorre numa temperatura de transição definida; ocorre sobre uma extensa faixa de temperatura compreendida entre 450°C e 1175 °C [7].

As fases anatásio e rutilo podem ser facilmente obtidas em escala de laboratório, e são bastante investigadas nas aplicações de fotocatalise. Na literatura existe uma controvérsia a respeito do desempenho fotocatalítico destas fases. Alguns pesquisadores relatam que a fase anatásio é mais eficiente como fotocatalisador [4,8,9,10]. Porém, outros pesquisadores relatam que pequenos teores da fase rutilo presente com a fase anatásio em amostras de TiO_2 torna o material mais eficiente como fotocatalisador. Atualmente, sabe-se que o TiO_2 é um excelente fotocatalisador devido as suas propriedades de baixa toxicidade, boa estabilidade química, fotosensibilidade e fotoestabilidade. Tornando-se eficiente e versátil no controle da poluição aquosa, modificando, degradando ou mineralizando compostos orgânicos [12]. Porém, ainda não se estabeleceu, consistente e conclusivamente, se é a fase anatásio ou a mistura das fases anatásio e rutilo a mais ativa como fotocatalisador.

A atividade fotocatalítica do TiO_2 é influenciada não apenas pela fase formada, mas também pela condição ou método de síntese utilizado, os quais são determinantes tanto no tipo de estrutura cristalina, como também na morfologia das partículas e/ou aglomerados produzidos durante a síntese. Deste modo, inúmeros métodos vêm sendo testados e utilizados para a obtenção de nanopartículas de TiO_2 , visando a utilização deste material em fotocatalise. Como por exemplo, WANG, *et al.* [4] usaram o método de deposição da fase líquida para prepara amostras de TiO_2 e calcinaram as amostras nas temperaturas de 600°C/1h. Os autores observaram somente a formação da fase anatásio e verificaram que a amostra calcinada a 600°C foi a que apresentou o melhor desempenho na fotodegradação do azul de metileno. Justificam que esse comportamento foi favorecido pela elevada cristalinidade da amostra, o valor da “band gap” de 3,24eV e a microestrutura em camadas de folhas que foram suficientes para desencadear uma boa atividade fotocatalítica. Já ZANG *et al.* [5] sintetizaram amostras de TiO_2 pelo método hidrotermal usando misturas de soluções de tetracloreto de titânio (TiCl_4) e tricloreto de titânio (TiCl_3) sem adição de precursores, e posteriormente, avaliaram o desempenho fotocatalítico na degradação do azul de metileno. Os resultados fotocatalíticos mostraram que para a amostra com razão molar de (1:0) de $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ foram as que apresentaram melhores resultados fotocatalíticos quando comparados com as outras razões estudadas. A atividade fotocatalítica para essa amostra pode ter sido favorecida pelo conjunto de características apresentadas, como: 11,4% da fase anatásio, 67,6% da fase rutilo e 11,4% da fase bruquita, juntamente com um tamanho de cristalito de 20nm e uma área específica de 45m²/g, promoverem uma eficiente atividade fotocatalítica.

Sendo assim, esforços têm sido despendidos no intuito de se desenvolverem métodos de síntese que possibilitem a obtenção de nanopartículas em uma determinada fase cristalina desejada, com tamanho e morfologia controlada que são importantes no desempenho fotocatalítico de amostras de TiO_2 . Desta maneira, os principais métodos encontrados na literatura utilizados em sínteses de TiO_2 , destacam-se método Sol-Gel [9,10,12], método Hidrotermal [5,13], método de Precipitação [14], método Pechini [15, 16] e reação de Combustão [12,17]. Dos diversos métodos de síntese química, o método Pechini vem sendo disseminado e se destaca por possibilitar a utilização de diferentes temperaturas e diferentes proporções de ácido cítrico e cátions metálicos, permitindo o controle da estequiometria e da morfologia das partículas e/ou aglomerados, para gerar produtos monofásicos e nanométricos [18].

Contudo, surgiu o interesse em estudar a ampliação da variação da relação entre ácido cítrico e cátions metálicos. Para tanto, duas proporções de ácido cítrico/cátions metálicos (4:1 e 6:1) foram investigadas, além das características estruturais, morfológicas e fotocatalíticas das amostras de TiO_2 obtidas pelo método

Pechini. Uma análise qualitativa por difração de raios X, e quantificação por refinamento dos parâmetros estruturais pelo método de Rietveld, foi realizada com intuito de se identificar as fases e suas proporções presentes nas amostras, visando correlacionar estes dados com a resposta fotocatalítica.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados para a preparação de amostras de TiO₂ foram: isopropóxido de titânio (IV) Ti[OCH(CH₃)₂]₄ 97% PA (Aldrich), ácido cítrico monohidratado (C₆H₈O₇.H₂O) 99,5% PA (Nuclear) e etilenoglicol (C₂H₆O₂) 99,5% PA (Vetec).

Foram sintetizadas duas amostras de TiO₂ pelo método de Pechini [18], de acordo com a relação molar (ácido cítrico)/(cátion metálico) de 4:1 e 6:1. Para a obtenção das amostras, a primeira etapa consistiu na preparação do citrato de titânio, pela reação de ácido cítrico com isopropóxido de titânio. Os reagentes foram misturados, sob agitação constante, por 24 horas a 80°C, até a formação de um sistema homogêneo. Em seguida, etilenoglicol foi lentamente adicionado até obter a razão de 40/60% em massa, em relação ao ácido cítrico. Posteriormente, a mistura dos reagentes foi aquecida até 100°C, formando uma resina, a qual foi pirolisada a 400°C por 1 hora, com razão de aquecimento de 10°C/min. O material pirolisado foi desaglomerado em almofariz de ágata, peneirado em malha ABNT n° 200 (74 µm) e calcinado a 500°C por 1 hora, com razão de aquecimento de 10°C/min.

As amostras de TiO₂ foram caracterizadas por difratometria de raios X em um difratômetro Shimadzu XRD 6000, utilizando-se fonte de radiação policromática Cu-Kα_{1,2} de λ = 1,5418 Å com tensão de 40kV e uma corrente de 30mA. O intervalo angular escolhido foi de 15° a 85° (2θ). Para a identificação das fases, foram utilizados o programa Pmgr da Shimadzu e o banco de dados JCPDF. O refinamento dos parâmetros estruturais foi feito pelo método Rietveld, usando a interface gráfica e o programa da série DBWS-9807 [19], para determinar a concentração (em massa) de cada fase presente nas amostras de TiO₂. De posse dos dados de difração de raios X foi feito o refinamento dos parâmetros estruturais e instrumentais, sendo possível assim, determinar a concentração de cada fase presente na amostra de TiO₂ e o tamanho de cristalito, para as famílias dos planos cristalográficos {hkl} usando a Equação 1 de Scherrer [20].

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

onde *k* é o coeficiente que depende do tipo de plano e forma do cristalito (0,9-1,0), *λ* é o comprimento de onda da radiação a ser utilizada (1,54 Å), *β* é a largura a meia altura do pico (FWHM) e *θ* o ângulo de difração.

A análise textural foi realizada pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio (BET). As amostras foram submetidas a um pré-tratamento sob vácuo à temperatura de 200°C por 6 horas com massa de aproximadamente 2g. As isotermas e a medida de área superficial específica foram obtidas em um equipamento da Quantachrome (modelo NOVA 3200e) com corrida de 40 pontos. Esta técnica também foi usada para determinar o diâmetro médio de partículas (diâmetro esférico equivalente) por meio da seguinte Equação 2 (REED, 1983) [21], considerando as partículas esféricas e sem rugosidade:

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} \quad (2)$$

onde, *D_{BET}* é diâmetro médio de partícula (nm), *S_{BET}* é área superficial específica determinada pelo método BET (m²/g), e *ρ* é densidade teórica (g/cm³).

A densidade extraída da literatura foi de 3,90 g/cm³, obtida pela microficha ICDD, para a fase anatásio (ICDD 88-1172) e 4,32 g/cm³ obtida da microficha (ICDD 84-1286) para a fase rutilo. No caso das amostras que apresentaram as duas fases, utilizou-se a proporção de cada fase quantificada no refinamento, obtendo-se assim a densidade da mistura das fases.

O desempenho fotocatalítico das amostras de TiO_2 foi executado em laboratório da COPPE/UFRJ. Os testes foram realizados em um reator que operava em batelada provida de uma fonte (radiação ultravioleta centrada em 365 nm de 60 W). Neste sistema foi avaliado o desempenho das amostras nas condições de 200 mL de solução corante vermelho de metila na concentração inicial de 20mg/L, teor da amostra de 1g/L e pH 7,0. O estudo do processo fotocatalítico deve ser realizado em solução com o pH equivalente ao ponto isoelétrico do TiO_2 , visto que o pH da solução afeta a eficiência da reação fotocatalítica devido a possíveis interações eletrostáticas entre o fotocatalisador e o poluente na solução. Cabe ressaltar que não foi feita uma análise de mobilidade eletroforética para se determinar o ponto isoelétrico do fotocatalisador sintetizado. A escolha do pH foi baseada nos resultados de pesquisa de Santos 2007 [22] que também estudou o mesmo fotocatalisador, porém obtido por uma rota sintética diferente do presente trabalho. As reações fotocatalíticas foram conduzidas por 24 horas em um reator contendo 200 mL corante vermelho de metila, sendo a solução mantida sob agitação mediante o uso de um agitador magnético. Esta mesma solução foi mantida a uma distância fixa de 12 cm da fonte (constituída por quatro lâmpadas de 15 W, sendo estas lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão), conforme a Figura 1.

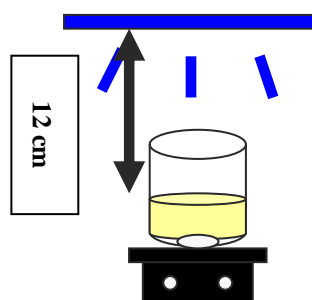


Figura 1: Sistema experimental dos testes fotocatalíticos conduzidos em batelada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 ilustra os difratogramas de raios X após refinamento pelo método de Rietveld para as amostras de TiO_2 obtidas pelo método Pechini com relações de ácido cítrico/cátions metálicos de 4:1 e 6:1. Os pontos calculados (linha verde) foram ajustados à intensidade observada (linha preta) com o programa DBWS-9807. Para a amostra 6:1, verificou-se a formação da fase pura anatásio (ICDD 84-1286) enquanto a amostra 4:1 mostrou além da fase anatásio, traços da fase secundária rutilo (ICDD 88-1172). Segundo a literatura, a fase rutilo é formada em altas temperaturas ($\approx 1.000^\circ\text{C}$), ao passo que a fase anatásio é formada em temperaturas mais brandas, cerca de 450°C [7]. Então, a formação da fase anatásio está de acordo com a temperatura relatada na literatura. Porém, neste trabalho a fase anatásio foi obtida para ambas as amostras 4:1 e 6:1 a uma temperatura 50°C maior do que a relatada na literatura. Por outro lado, a formação da fase rutilo para a amostra 4:1 ocorreu em temperaturas inferiores às relatadas na literatura. Isto indica que a formação da fase rutilo e/ou anatásio depende não apenas da temperatura imposta, mais também das condições utilizadas no método de síntese, como taxa de aquecimento, quantidade de material calcinado, uniformidade da amostra na calcinação, relação ácido cítrico/cátions metálico, etc.

Comparando-se os resultados de difração de raios X obtidos neste trabalho para as proporções de ácido cítrico e cátions metálicos utilizados de 4:1 e 6:1, verificou-se que o aumento da rede polimérica de 4:1 para 6:1 proporcionou um aumento na distância entre os íons, diminuindo a difusão, o que possivelmente impediu a transformação da fase anatásio metaestável para a fase estável rutilo na temperatura de calcinação de $500^\circ\text{C}/1\text{h}$.

OCHOA *et al.* [16], quando obtiveram TiO_2 usando o método Pechini, relataram a presença apenas da fase anatásio na temperatura de $450^\circ\text{C}/5\text{h}$ nos seus difratogramas de raios X e com relação de ácido cítrico/cátions metálicos de 4:1. NUNES [24] também utilizou o método Pechini usando a mesma relação entre ácido cítrico e cátion metálico de 4:1 para obter nanopartículas de TiO_2 , observando a 500°C o surgimento da fase anatásio com a fase secundária rutilo. ZOCCAL [25] também obteve nanopartículas de TiO_2 pelo método Pechini com razão entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 3:1. Apartir dos seus resultados, constatou que a partir da temperatura de calcinação de 500°C ocorreu a formação da fase anatásio juntamente com a fase rutilo. RIBEIRO [26] sintetizou amostras de TiO_2 pelo método Pechini e estudou a ampliação da relação entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 2:1 a 5:1. Observou-se através dos seus difratogramas que apenas a amostra 2:1 foi

monofásica com a formação de anatásio e a que à medida que se aumentou a proporção de 3:1 a 5:1, ocorreu o favorecimento da segunda fase rutilo, usando a temperatura de calcinação de 500°C/1h.

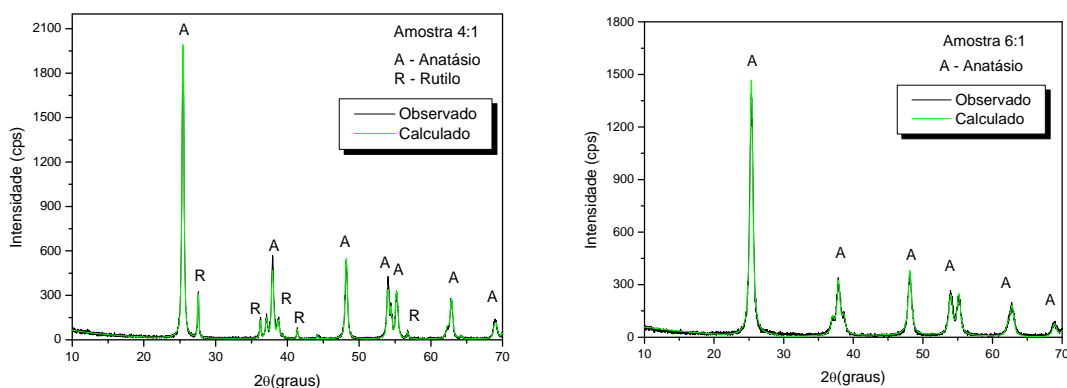


Figura 2: Difractogramas de raios X das amostras de TiO₂ obtidas pelo método Pechini calcinadas a 500°C por 1 hora com relação de ácido cítrico/cátions metálicos de (a) amostra 4:1 e (b) amostra 6:1.

A Tabela 1 apresenta a proporção entre as fases e o tamanho de cristalito (D_c) das amostras de TiO₂ obtidas pelo método Pechini, usando as proporções entre ácido cítrico e o cátion metálico de 4:1 e 6:1. Os valores dos tamanhos de cristalitos foram calculados pela largura a meia altura do pico mais intenso {110} (Rutilo) e {101} (anatásio). Observa-se que a amostra 4:1, apresentou a fase rutilo em concentração inferior a 15%. De um modo geral, observou-se que as amostras apresentaram tamanho de cristalitos nanométricos, e que o aumento da proporção entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 4:1 para 6:1 levou a uma diminuição de 33% no tamanho de cristalito da fase anatásio. Esse mesmo comportamento foi observado por COSTA *et al.* [27] quando estudaram o efeito da relação de ácido cítrico/cátions metálicos de 2:1 e 6:1 na síntese de ZnO pelo método Pechini. Eles observaram que o aumento da rede polimérica ocasionou uma redução no tamanho dos cristalitos, ou seja, aumentando-se a quantidade da proporção de ácido cítrico/cátions metálicos, aumentou-se à distância entre os clusters dos íons na rede polimérica, o que favoreceu a um menor crescimento da partícula.

Tabela 1: Percentagens de fases e tamanho de cristalito (D_c).

AMOSTRAS	4:1		6:1
FASES*	A	R	A
FASES (%)	89	11	100
D_c (nm)	30	75	20
ERRO EXPERIMENTAL (%)	0,67	2,31	0,36

*A = anatásio e R = rutilo

De forma geral, estes valores do tamanho de cristalitos são próximos aos valores obtidos por YANG *et al.* [10] quando sintetizaram TiO₂ pelo método sol-gel. Usando a temperatura de calcinação de 650°C, obtiveram o tamanho de cristalito de 16 nm para a fase anatásio e de 47,8 nm para a fase rutilo. Batista (2010) [11] quando obteve o TiO₂ pelo método de precipitação homogênea, observou tamanho de cristalitos para a fase anatásio de 28 a 37 nm.

Na Tabela 2 encontram-se os valores de área específica (S_{BET}), raio de poro (R_p), volume de poro (V_p) e tamanho de partícula (D_{BET}) das amostras de TiO₂ obtidas pelo método Pechini na proporção de 4:1 e 6:1 de ácido cítrico/cátions metálicos.

Tabela 2: Análise textural para as amostras de TiO₂ obtidos pelo método Pechini.

PROPRIEDADES TEXTURAIIS	AMOSTRA 4:1	AMOSTRA 6:1
S _{BET} (m ² /g)	84,03	49,44
V _p (cm ³ /g)	0,028	0,064
R _p (Å)	19,43	19,41
D _{BET} * (nm)	17	31

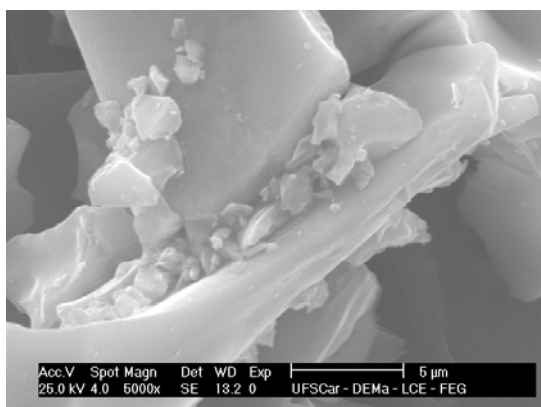
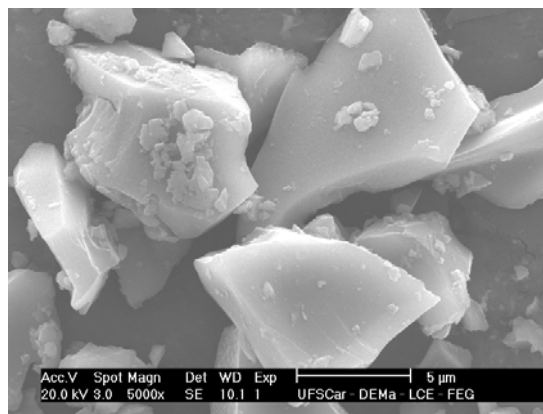
*Calculado a partir da área específica BET.

Comparando-se os resultados da amostra 4:1 com a 6:1, verificou-se que a área superficial específica da amostra 4:1 foi superior de 58,8% ao valor de área especificada amostra 6:1. Este aumento pode estar relacionado ao fato que esta amostra apresentou percentual de 10,5% da fase rutilo, e também pode estar relacionado, provavelmente, com a existência da presença de material amorfo (material orgânico) que não cristalizou durante a calcinação e que não foi detectado nos difratogramas de raios X.

O aumento observado do tamanho das partículas das amostras 4:1 e 6:1 está possivelmente relacionado com o aumento do percentual da fase rutilo, a qual possui estrutura cristalina tetragonal de empacotamento mais compacto, em que cada octaedro se encontra coordenado com 10 octaedros vizinhos. Na fase anatásio, cada octaedro está coordenado com 8 octaedros vizinhos, é uma estrutura menos densa.

Verificou-se também que ao aumentar a proporção entre o ácido cítrico e o cátion metálico, maior foi a distância entre os cátions metálicos na rede polimérica e, portanto, maior a força motriz necessária para o crescimento dos cristais e/ou das partículas, promovendo uma redução no volume de poro do material. Por outro lado, o raio do poro quase não sofre variação, apresentando valores em torno de 19Å, ou seja, as amostras 4:1 e 6:1 apresentaram característica mesoporosa (poros com raios variando de 10 a 250Å). A característica de mesoporosidade também foi observada nos estudos realizados por HUSSAIN *et al.* [12], quando sintetizaram nanopartículas de TiO₂ para aplicação em fotocatalise na fotodegradação de etileno.

A Figura 3 ilustra as micrografias resultante da microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de TiO₂ obtidas pelo método Pechini com relação de ácido cítrico/cátions metálicos de 4:1 e 6:1. Verificou-se, que a morfologia de ambas as amostras é constituída de agregados (aparência mais rígida) na forma de placas irregulares, porém constituídas por partículas finas interligadas, o que justifica a presença de mesoporos nas amostras e seus valores de área superficial específica (Tabela 2). Verificou-se também, que o aumento da relação de ácido cítrico/cátions metálicos não alterou a morfologia das amostras.

Amostra 4:1**Amostra 6:1****Figura 3:** Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de TiO₂ obtido pelo método Pechini: (a) amostra 4:1 e (b) amostra 6:1.

A Figura 4 ilustra as curvas cinéticas de $(C/C_0 \times t)$ para a fotodescoloração do corante vermelho de metila, na ausência e na presença das amostras de TiO₂ preparados pelo método Pechini com relação de ácido cítrico/cátions metálicos de 4:1 e 6:1.

De acordo com a Figura 4, observou-se que ao término das 24 horas do teste fotocatalítico a amostra 4:1 alcançou aproximadamente 25% da concentração inicial do corante, enquanto que amostra 6:1 alcançou 50%. E com relação a amostra sem catalisador não houve descoloramento. Diante disso, a amostra 4:1 que apresentou a misturas das fases anatásio e rutilo foi a que apresentou melhor atividade fotocatalítica sendo mais ativo do que a amostra 6:1 monofásica (fase anatásio). A elevada área específica da amostra 4:1 de 84,03 m²/g pode ter influenciado numa maior separação de cargas inibindo a recombinação elétron/lacuna. Além disso, o percentual de 11% da fase rutilo pode ter favorecido o melhor desempenho fotocatalítico desta amostra já com cerca de 5 horas de reação houve praticamente completa fotodescoloração.

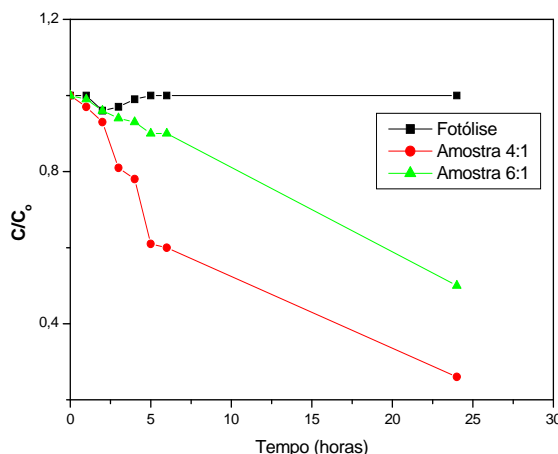


Figura 4: Curvas de degradação fotocatalítica para o corante vermelho de metila para as amostras de TiO₂ obtidas pelo método Pechini com relação de ácido cítrico/cátions metálicos de 4:1 e 6:1.

Os melhores resultados obtidos com a amostra 4:1 estão em concordância com os resultados de vários pesquisadores ao estudarem a fotocatalise por amostras de TiO₂. ZANG *et al.* [5] mostraram que amostras de TiO₂ sintetizadas pelo método hidrotermal usando misturas de soluções de tetracloreto de titânio (TiCl₄) e tricloreto de titânio (TiCl₃), sem adição de precursores, apresentaram bom desempenho, já nos primeiros 20 minutos da reação de degradação do azul de metileno.

HUSSAIAN *et al.* [12], mostraram em seus estudos que o TiO₂ preparado pelo método sol-gel com 80% da fase anatásio e 20% da fase rutilo com área específica de 151m²/g foram eficientes na fotodegradação de etileno, sendo estável e ativo até 6 horas de reação, quando comparado com o TiO₂ comercial (Aldrich) com 100% da fase anatásio e área superficial de 50 m²/g.

HAUGEN *et al.* [28], quando estudaram o desempenho fotocatalítico de amostras de TiO₂ obtido pelo método de Spray Pyrolysis na relação 3:1 de ácido cítrico/cations metálicos, calcinado a 600°C, também mostraram que a presença de 35% da fase rutilo com a fase anatásio (65%) favoreceu a eficiência na degradação do corante azul de metileno já nos 60 minutos de reação.

Os resultados relatados pelos vários pesquisadores estão em concordância com os resultados obtidos neste trabalho de que a efetividade do processo de fotocatalise do TiO₂ é favorecido quando se obtém mistura das fases anatásio e rutilo e um valor de área específica elevada.

4. CONCLUSÕES

As amostras de TiO₂ podem ser sintetizadas pelo método Pechini de forma relativamente simples tornando um material viável e eficiente para obtenção de partículas cristalinas, puras e nanométricas com proporção de ácido cítrico e cátions metálicos de 4:1 e 6:1. A flexibilidade do método Pechini permitindo a variação da proporção de ácido cítrico/cátion metálico foi fundamental para se fazer uma análise qualitativa por difração de raios X, e quantificação por refinamento dos parâmetros estruturais, pelo método de Rietveld para identificar as fases e suas proporções presentes nas amostras. Isto possibilitou um estudo mais detalhado da atividade fotocatalítica do TiO₂ e confrontar os resultados obtidos com resultados de trabalhos encontrados na literatura. A proporção de ácido cítrico/cátions metálicos influenciou no tipo de fase formada, assim como na área específica, sendo a amostra 4:1 bifásica (fases anatásio e rutilo) e a amostra 6:1 monofásica (fase anatásio). A amostra 4:1 foi a que apresentou melhor atividade na fotodescoloração do corante vermelho de

metila, tendo praticamente total fotodescoloração já nas cinco primeiras horas de reação. Esta maior atividade está associada à elevada área superficial específica de 84,03 m²/g e a presença de 10,5% rutilo. E quanto à morfologia o aumento da relação entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 4:1 e 6:1 não alterou os aspectos morfológicos das amostras sendo formadas de agregados (aparência mais rígida) e não uniformes, de formato irregular constituídas de nanopartículas.

5. AGRADECIMENTOS

Ao PROCAD/NF-CAPES, ao PRO-ENGENHARIA-CAPES e a Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ/COPPE) pelos testes fotocatalíticos. Também ao Nanobiotec e int-INAMI.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] FUJISHIMA, A., HONDA, K., “Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode”, *Nature (London)*, v.238, n. 5358, pp. 37-38, 1972.
- [2] LINSEBIGLER, A.L., LU, G., YATES, JR.J.T., “Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results”, *Chemical Reviews*, v. 95, pp. 735-758, 1995.
- [3] CASSANO, A.E., ALFANO, O.M., “Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalysis reactors”, *Catalysis Today*, v. 58, n. 2–3, pp. 167-197, 2000.
- [4] WANG, N., YANG, J., HE, H., “A novel two-step method to synthesize lotus-leaf-structured TiO₂ nanocrystals with good photocatalytic activity”, *Powder Technology*, v. 208, pp. 744-746, 2011.
- [5] ZANG, J., XIAO, X., NAN, J., “Hydrothermal-hydrolysis synthesis and photocatalytic properties of nano-TiO₂ with an adjustable crystalline structure”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 176, pp. 617-622, 2010.
- [6] DING, X.Z., LIU, X. H. “Correlation between anatase-to-rutile transformation and growth in nanocrystalline titanium powders”, *Journal of Materials Research*, v.13, n. 9, pp. 2556 -2559, 1998.
- [7] LUIS, A.M., NEVES, M.C., MENDONÇA, M.H., *et al.*, “Influence of calcination parameters on the TiO₂ photocatalytic properties”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 125, pp. 20–25, 2011.
- [8] ZUO, G.M., CHENG, Z.X., CHEN, H., *et al.*, “Study on photocatalytic degradation of several volatile organic compounds”, *Journal of Hazardous Materials*. v. 128, pp. 158-163, 2006.
- [9] HU, C., DUO, S., LIU, T., *et al.*, “Comparison of photocatalytic performance of anatase TiO₂ prepared by low and high temperature route”, *Applied Surface Science*, v. 257, pp. 3697–3701, 2011.
- [10] YANG, H., ZANG, K., SHI, R., *et al.*, “Sol-gel synthesis of TiO₂ nanoparticles and photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO₂ suspension”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 413, pp. 302-306, 2006.
- [11] BATISTA, P.S., “*Propriedades morfológicas e estruturais e rendimento quântico de geração de radicais hidroxila em amostras sintetizadas de dióxido de titânio*”, D.Sc, Universidade Federal de Uberlândia- MG, pp. 122, 2010
- [12] HUSSAIN R., CECCARELLI D.L., MARCHISIO F.D., *et al.*, “Synthesis, characterization, and photocatalytic application of novel TiO₂ nanoparticles”, *Chemical Engineering Journal*, v. 157, pp. 45-51, 2010.
- [13] LUIS, A.M., NEVES, M.C., MENDONÇA, M.H., *et al.*, “Influence of calcination parameters on the TiO₂ photocatalytic properties”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 125, pp. 20–25, 2011.
- [14] PARMAR, K.P.S., RAMASAMY, E., LEE J., *et al.*, “A simple method for producing mesoporous anatase TiO₂ nanocrystals with elevated photovoltaic performance”, *Scripta Materialia*, v. 62, pp. 223–226, 2010.
- [15] COSTA, A.C.F.M., VILAR, M.A., LIRA, H.L., *et al.*, “Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂”, *Cerâmica*, v. 52, pp. 255-259, 2006.
- [16] OCHO, Y., ORTEGÓN, Y., VARGAS, M., *et al.*, “Síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método Pechin”, *Suplemento de la revista latinoamericana de metalurgia y materiales*, v. 3, pp. 931-937, 2009.

- [17] ALMEIDA E.P., COSTA A.C.F.M., FREITAS N. L., *et al.*, “Síntese de TiO₂ por reação de combustão utilizando anilina e carbohidrazida como combustível”, In: *VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica*, Campina Grande, Paraíba, Brasil, agosto 2010.
- [18] PECHINI, M.P., Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. US Patent 3.330.697, July 11, 1967.
- [19] BLEICHER, L., SASAKI, J. M., SANTOS, C.O.P., “Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program DBWS”, *Journal of Applied Crystallography*, v. 33, pp. 1189-1190, 2000.
- [20] KLUNG, H., ALEXANDER, L., *X-ray diffraction procedures*, Wiley, New York, EUA, pp. 495, 1962.
- [21] REED, J.S. *Principles of Ceramics Processing*, 2^a ed., pp.127, 1938.
- [22] SANTOS, S.K., *Processo fotocatalítico acoplado à microfiltração para degradação de poluentes orgânicos recalcitrantes*, M.Sc., UFRJ, 2007.
- [23] TAGLIAFERRO, G.V., PEREIRA, P.H.F., RODRIGUES L.Á.; *et al.*, “Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (v) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea”, *Química Nova*, v. 34, n., pp. 101-105, 2011.
- [24] NUNES, L., *Síntese e caracterização de nanopartículas e filmes finos de óxidos semicondutores*, dissertação de M.Sc., Universidade Estadual Paulista, Araraquara, Brasil, 2009.
- [25] ZOCCAL, J.V.M., *Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂ pelo método do precursor polimérico*, M.Sc, Universidade Federal da São Carlos, Brasil, 2010.
- [26] RIBEIRO, P.C., *Avaliação da relação ácido cítrico/cátions metálicos na estrutura e morfologia de nanopós de TiO₂ sintetizado pelo método Pechini para uso como fotocatalisador*, tese de D.Sc, Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Campina Grande, PB, Brasil, 2011, 104p.
- [27] COSTA, A.C.F.M., RAMALHO, M.A.F.L.S., NEIVA, L.S.S., *et al.*, “Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini”, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.23, pp., 14-19, 2007.
- [28] HAUGEN A.B., KUMAKIRI, I., SIMON, C, *et al.*, “TiO₂/Ag and TiO₂/Au photocatalysts prepared by spray pyrolysis”, *Journal of the European Ceramic Society*, v.31, pp. 291-298, 2011.