



SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E DESEMPENHO FOTOCATALÍTICO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO DOPADO COM PRATA PELO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS

Yasmin H. C. Feitosa¹; Kauê S. Pereira²; Vitor B. Marques³; Yago K. de S. França⁴; Danilo R. Souza⁵.

¹yasmin.f8247@ufob.edu.br; ²kaue.p1257@ufob.edu.br; ³ vitor.m0682@ufob.edu.br; ⁴yago.franca@ufob.edu.br; ⁵daniilo.souza@ufob.edu.br.

Palavras-Chave: TiO₂-Ag; Pechini; Fotocatálise.

Introdução

A fotocatalise heterogênea é uma técnica utilizada para acelerar o processo de decomposição de substâncias tóxicas e bio recalcitrantes e se apresenta como um recurso promissor na descontaminação e tratamento de água. O processo envolve a exposição de um semicondutor à radiação na faixa do UV a luz visível. Quando irradiados, os elétrons na banda de valência do semicondutor absorvem os fótons e são promovidos à banda de condução, resultando na formação de pares elétron-buraco (h⁺/e⁻). A energia necessária para essa transição é denominada *bandgap*. O ‘buraco de elétron’ gerado possui propriedades oxidantes, permitindo que as moléculas de água adsorvidas na superfície do material sejam convertidas em radicais hidroxilas (:OH). Esses radicais, devido aos seus elétrons desemparelhados, possuem alto potencial oxidante e podem atuar como agentes auxiliares para a degradação de substâncias indesejáveis. (WOLFF, Gabriel et al, 2022).

O dióxido de titânio (TiO₂) é um semicondutor amplamente utilizado como objeto de pesquisa por possuir baixa toxicidade, baixo custo, estabilidade de pH, além, é claro, de um ótimo desempenho fotocatalítico. O TiO₂ apresenta-se em três fases cristalinas diferentes: anatase, brookita e rutilo. Cada uma dessas fases possui propriedades físicas únicas. No entanto, entre elas, as fases rutilo e anatase destacam-se pelo seu desempenho superior em processos fotocatalíticos (GUO, Qing; et al, 2019).

No entanto, o TiO₂ possui duas desvantagens: a sua alta energia de *bandgap* e sua baixa absorção no espectro de luz visível, o que dificulta sua aplicação sob influência de luz solar (GUO, Qing; et al, 2019). Para superar essas limitações, estratégias incluem a modificação das condições de síntese para ajustar a morfologia cristalina e a dopagem com elementos metálicos, como a prata, que podem reduzir a energia de *bandgap* e aumentar a eficiência fotocatalítica do material.

Uma das estratégias adotadas para melhorar o desempenho do TiO₂ sob luz visível é a dopagem com metais, essa técnica consiste na inserção de um metal na rede cristalina do TiO₂ com o objetivo de diminuir a rápida reconstituição original antes da transferência de elétrons (Figura 1). (GUO, Qing; et al, 2019; LIMA, Leticia da S., 2020). A prata é um metal que contém propriedades antibacterianas e que consegue melhorar a atividade fotocatalítica do TiO₂.

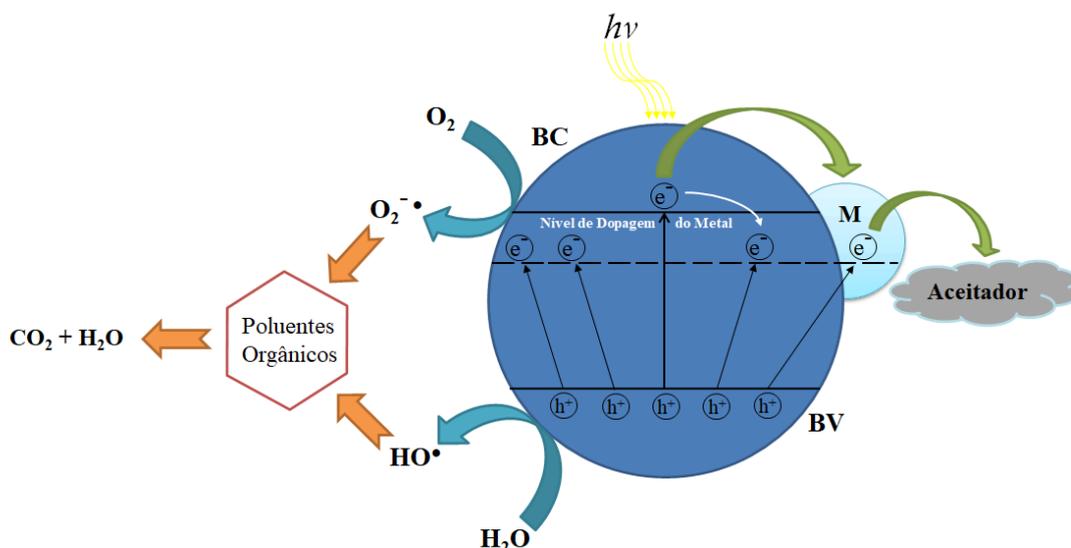


Figura 1 – Esquema de excitação eletrônica do TiO_2 com estratégia de dopagem^[3].

O método dos precursores poliméricos, também conhecido como Pechini, é uma das técnicas disponíveis para a síntese do TiO_2 . É amplamente utilizada por possuir baixo custo, alta pureza do produto final e permite baixa temperatura de calcinação, o que proporciona um maior controle sobre as fases de TiO_2 formadas. O método se baseia na quelação de cátions metálicos usando um ácido carboxílico (como o ácido cítrico), após a complexação do metal no ácido, etilenoglicol é adicionado no sistema para impulsionar a polimerização do material, e, ao continuar sob aquecimento em temperatura constante, há uma poliesterificação do produto, em seguida, o material é calcinado. (ARAÚJO, Dragoberto de S.. et al, 2019)

Este estudo tem como objetivo apresentar os resultados obtidos pela síntese e caracterização de TiO_2 dopado com Ag usando o método Pechini, além de avaliar a sua atividade fotocatalítica.

Materiais

● Reagentes

- Ácido Cítrico Anidro P.A ACS (ALPHATEC);
- Água Deionizada;
- Titanium (IV) isopropoxide, 98+% (ACROS ORGANICS);
- TiO_2 P.A. EVONIK;
- Etileno Glicol P.A (ALPHATEC).

● Vidrarias

- Balões Volumétricos;



- Béqueres;
- Cadinho de Porcelana;
- Pistilo;
- Pipetas automáticas;
- Eppendorf;
- Termômetro de Mercúrio;
- Lâmpada (vapor Hg média pressão 125w).
-
- **Equipamentos**
- Balança Analítica (SHIMADZU);
- Bomba de água;
- Agitador Magnético - Fisatom – 752^a;
- Centrífuga;
- pHmetro digital;
- Reator fotocatalítico
- Mufla (FDG 3P-S).

METODOLOGIA

a. Síntese de TiO₂ pelo método Pechini

Os fluxogramas montados nas figuras 1 e 2 mostram detalhadamente o procedimento das sínteses:

A Figura 2 apresenta a rota sintética do TiO₂ sem doping:

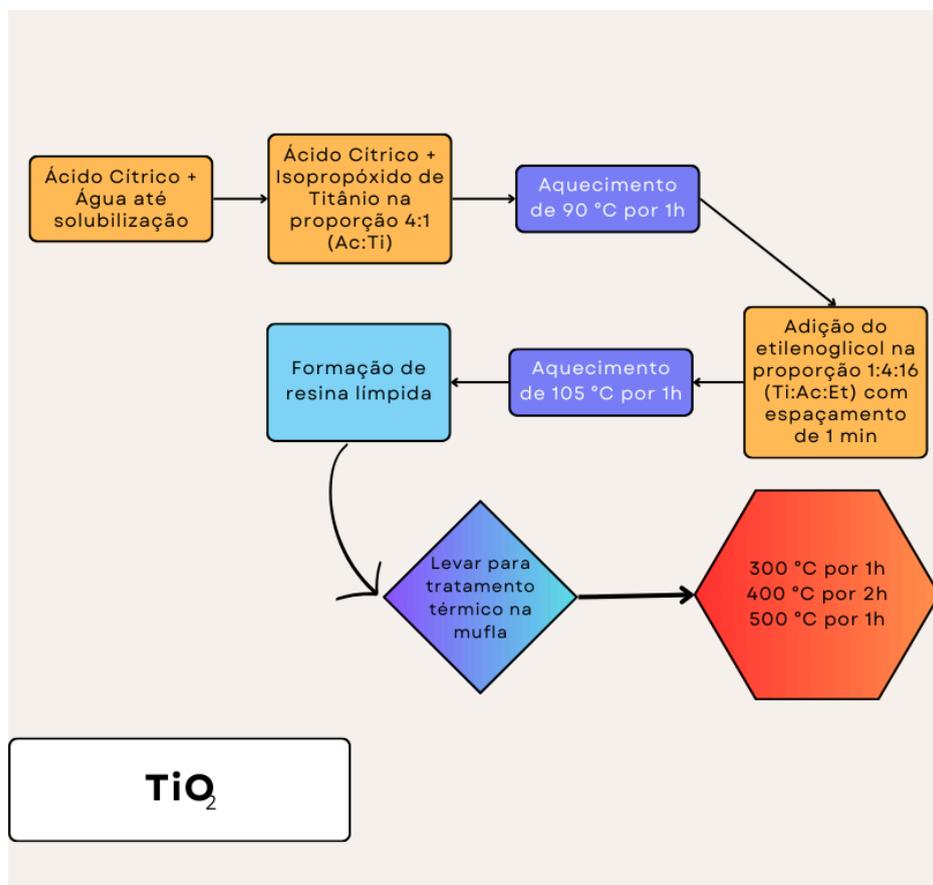


Figura 2 - Fluxograma da síntese sem doping. (Fonte: Autor)

Os dopantes foram adicionados em diferentes proporções para estudar a melhor que possa garantir os efeitos esperados de ação fotocatalítica, tamanho de cristalito e porcentagem de fases. As quantidades adicionadas foram: 0,25%, 0,5% e 1% de prata.

A Figura 3 apresenta a rota sintética do TiO_2 com doping:

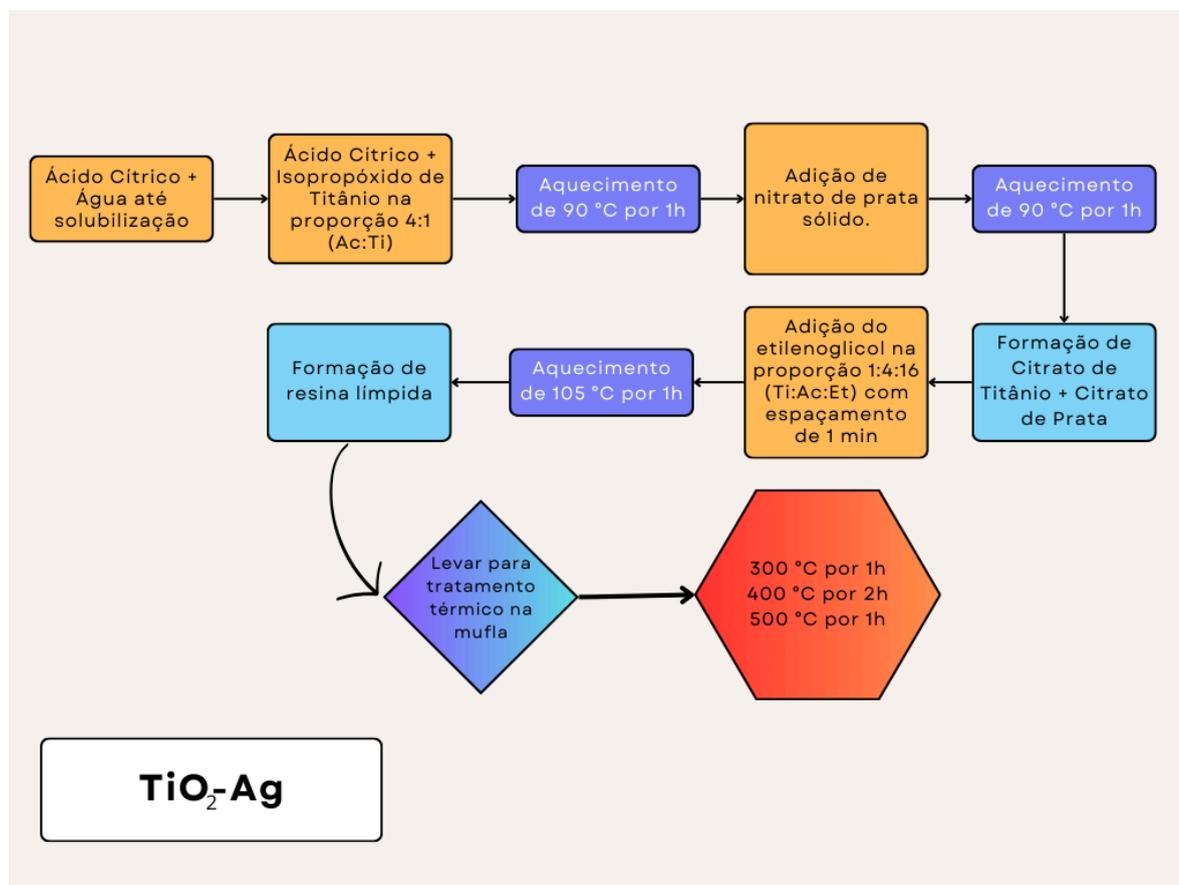


Figura 3 - Fluxograma da síntese dopada. Fonte: Autor

c. Caracterização por difração de raios-X (DRX)

O DRX foi a técnica de caracterização utilizada com o objetivo de estimar a estrutura cristalina das amostras sintetizadas, determinando as fases cristalinas presentes, assim como possíveis modificações estruturais. A varredura foi realizada entre 10 e 100° na velocidade de 1.5° por minuto. Foram feitos gráficos de comparação das amostras de dióxido de titânio da Evonik P25 com as sintetizadas.

d. Análise de desempenho fotocatalítico

A fotocatalise visa a decomposição dos contaminantes existentes em um ambiente aquoso. Inicialmente, foi realizado um experimento de referência utilizando o TiO₂ Evonik e após isso utilizando as amostras sintetizadas. A massa adotada foi de 0,075 gL⁻¹ de solução, no caso 750 mL de azul de metileno (contaminante usado) em um reator.

Etapa 1:

O reator fotocatalítico com o azul de metileno é posicionado em cima de um agitador magnético onde há uma barra magnética inserida. O sistema de resfriamento adotado é composto por uma caixa térmica com uma bomba de circulação. A primeira coleta é feita logo no início sem o catalisador para termos a amostra no minuto 0. Para sequência da fotólise, adiciona-se o catalisador e a lâmpada de vapor de mercúrio é ligada e colocada dentro do tubo que compõe o reator. As amostras foram coletadas nos tempos de 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos.

A Figura 4 mostra o esquema do reator e o reator usado em ação:

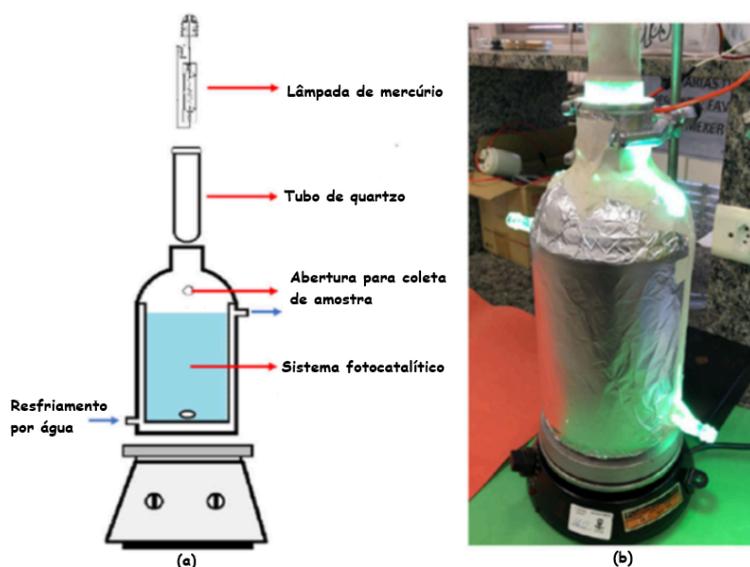


Figura 4 - Reator de fotocatalise. (Fonte: Autor)

Etapa 2:

Todas as amostras coletadas são encaminhadas para centrifuga para que o catalisador seja precipitado no fundo do tubo de ensaio. O tempo de centrifugação foi de 20 minutos a 3000 rpm. As amostras foram levadas em seguida para análise em um espectrofotômetro de radiação ultravioleta e visível (UV-Vis), na faixa dos 200 a 800 nm.

Resultados e Discussão

A Figura 5 mostra os difratogramas obtidos.

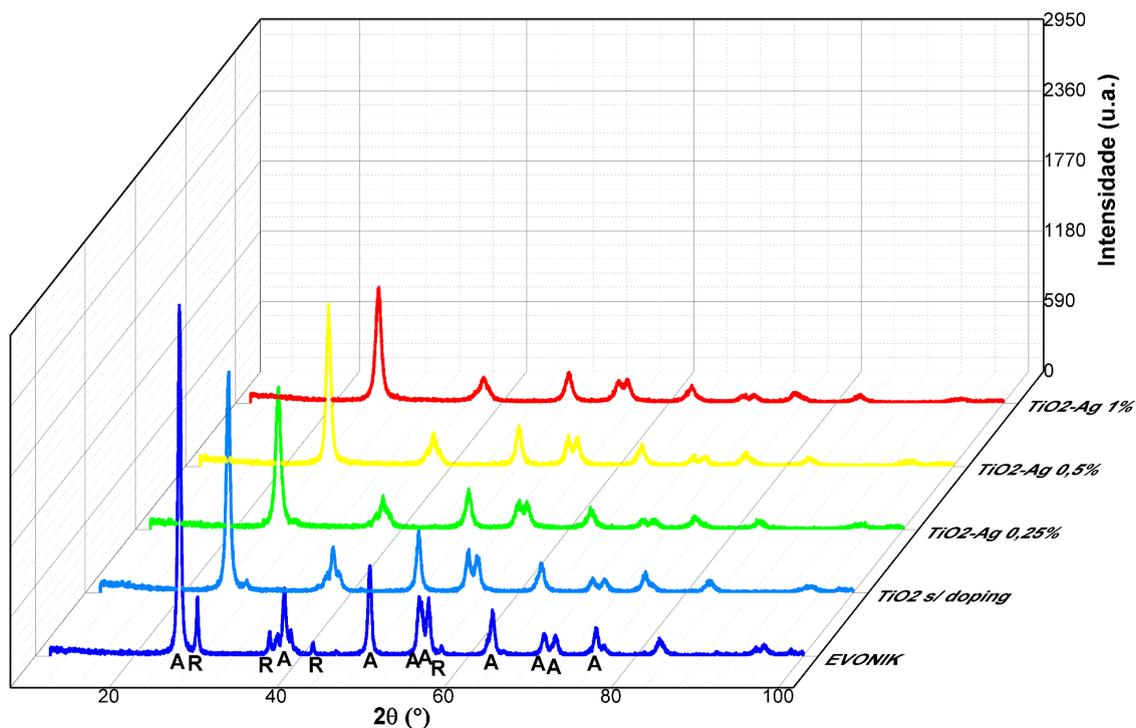


Figura 5 - Difratoograma 3D das amostras sintetizadas e do TiO_2 de referência. Fonte: Autor

Ao observar o gráfico é possível visualizar que o dióxido de titânio da EVONIK possui em sua maioria a fase cristalina anatase, o que se observa também nas amostras sintetizadas, sendo que na amostra dopada com 0,5% de prata a anatase está presente em sua totalidade. A Tabela 1 mostra a organização dos dados obtidos pelo DRX:

Tabela 1 - Estimativa de parâmetros cristalinos obtidos por DRX.

TiO ₂	Porcentagem de fase cristalina A:R (%)	Cristalinidade (%)	Tamanho médio de cristalito (nm)	Parâmetros de rede (Å) a=b≠c	
				Anatase	Rutilo
Evonik	72:28	83,16	22,66	3,78/9,53	4,58/2,95
3G s/ doping	88:12	74,36	10,46	3,78/9,51	4,60/2,96
TiO ₂ -Ag (3G) 0,25%	91:9	67,76	9,30	3,78/9,51	4,62/2,98
TiO ₂ -Ag (3G) 0,5%	100:0	70,12	8,37	3,78/9,51	-----
TiO ₂ -Ag (3G) 1%	97:3	68,30	9,00	3,78/9,51	4,60/2,96

Os resultados indicam a predominância da fase anatase para todas as amostras, é notável também o decaimento do tamanho médio de cristalito em relação ao material de referência sendo que o catalisador dopado com 0,5% de prata apresenta o menor tamanho, o que indica tendência de elevação de área superficial, ou seja, maior interação do semicondutor com o contaminante resultando numa maior fotoatividade, já que um dos fatores para manter o tamanho de cristalito baixo é justamente o anatase como fase majoritária. Em relação aos parâmetros de rede, não se observa grandes alterações quando se olha para a fase anatase, já para a fase rutilo há pequenas alterações que possam indicar como o método de síntese utilizado interfere e como o dopante está interagindo com a estrutura cristalina do catalisador.

Em relação ao seu desempenho fotocatalítico, a figura 6 mostra o gráfico da cinética de degradação.

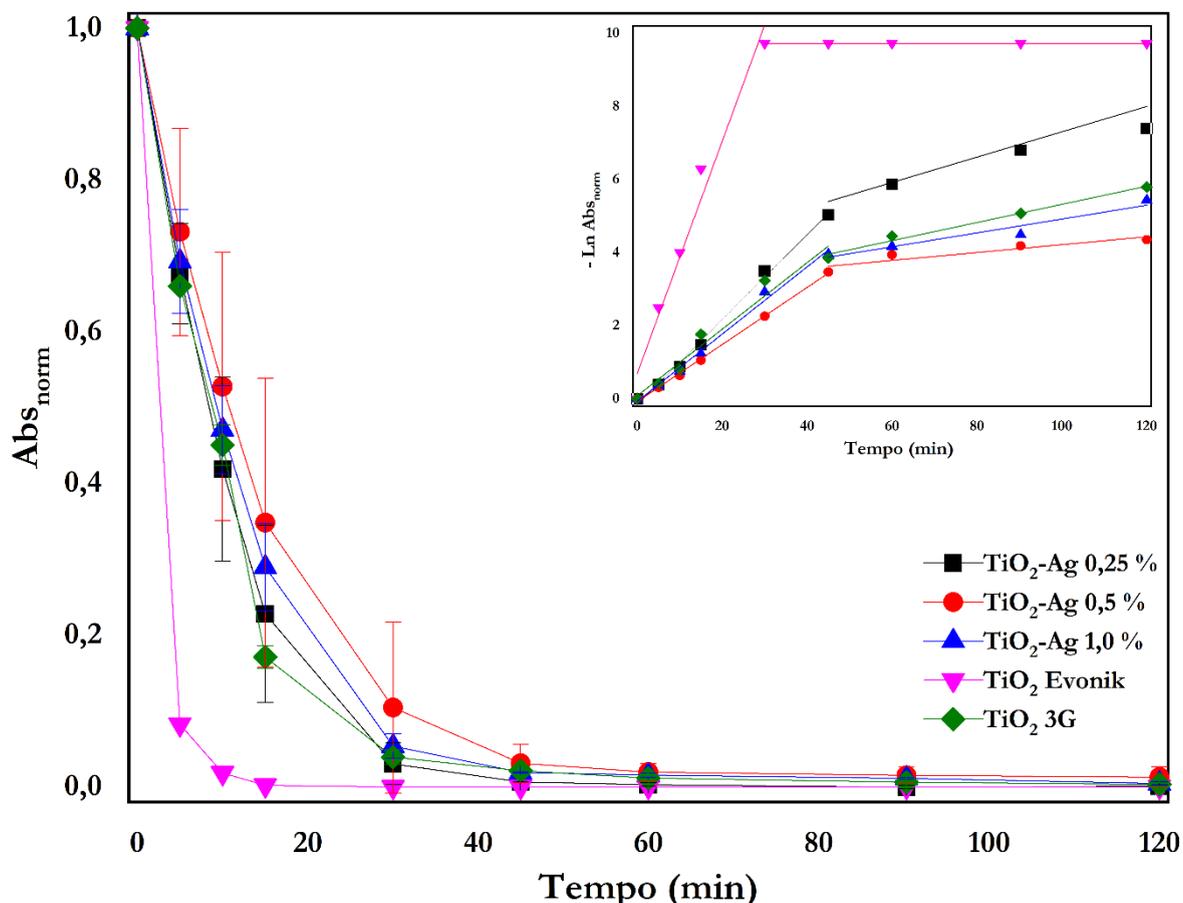


Figura 6 - Monitoramento de fotodegradação de AM. Inset: Estimativa de cinética de fotodegradação. (Fonte: Autor)

A amostra que apresentou o desempenho fotocatalítico mais semelhante ao TiO₂ de referência foi o TiO₂ dopado com 0,25% de prata, enquanto a que teve o pior desempenho foi a amostra de TiO₂-Ag 0,5%. A justificativa para a diferença de comportamento pode ser explicada pela possibilidade de que o excesso de prata tenha se acumulado na superfície das partículas de dióxido de titânio, e, por consequência, não foram incorporadas na rede cristalina do catalisador.

A dopagem pode ser classificada em duas categorias: a substitutiva e a intersticial. A dopagem intersticial ocorre quando um átomo que não pertence ao retículo cristalino é inserido entre os átomos da rede cristalina do material, criando um interstício, enquanto na substitutiva, o átomo inserido irá substituir um dos metais do retículo. O que vai determinar a incorporação do átomo do metal será o seu raio iônico, se o seu raio for pelo menos 60% menor do que o raio iônico dos átomos do material, a sua inserção será intersticial, se o tamanho do seu raio for semelhante, ou possua uma diferença de apenas 15%, a dopagem será substitutiva (NUÑEZ, Luciana, 2009). O raio iônico do Ti⁴⁺ é 74,5 pm, o do O²⁻ é 132 pm (SBQ, 2023), enquanto o do Ag¹⁺ é 113 pm, de tal maneira, pode-se observar que o raio da prata é mais próximo ao raio do oxigênio, seu tamanho é 14,4% menor do que o raio iônico do oxigênio, portanto, é possível afirmar que a dopagem realizada no TiO₂ - Ag é do tipo substitucional.

Como consequência do raio iônico da prata ser volumoso, altas quantidades do metal podem dificultar a introdução da prata no retículo cristalino do material e, como resultado, se acumule na parte externa. Existe uma certa confusão na literatura em relação ao conceito de doping e metalização, de acordo com o artigo que publicaram, a dopagem seria um método que busca aperfeiçoar características específicas de um material, por meio da incorporação do metal na rede cristalina do material, seja de forma substitucional, ou intersticial, enquanto isso, na metalização ocorre o depósito de nanopartículas de metal na superfície do material, o que também pode provocar um melhoramento no desempenho fotocatalítico, porém, essa melhoria ocorre de forma diferente, na metalização, o contaminante é adsorvido na superfície onde sofre uma redução promovida pelo metal adicionado, promovendo a diminuição de velocidade de recombinação h^+/e^- (ROSARIO, Adriane V.; PEREIRA, Ernesto C., 2014), o que pode explicar a diminuição na constante de velocidade entre o $TiO_2 - Ag 0,25\%$ para o $TiO_2 - Ag 0,5\%$, conforme pode ser observado na tabela 2.

Tabela 2 – Estimativa de parâmetros cinéticos obtidos por desempenho fotocatalítico.

TiO ₂	k _{ap} (*Evonik de 0 a 30 min)	
	De 0 a 45 min	De 45 a 120 min
Evonik*	0,31763	_____
3G	0,09098	0,02484
Doping Ag 0,25%	0,11603	0,03464
Doping Ag 0,5%	0,07812	0,01076
Doping 1%	0,09193	0,01896

O TiO_2 -3G não dopado apresentou uma performance semelhante ao TiO_2 -Ag 1%, com uma diferença mínima de velocidade, o TiO_2 -Ag 0,5% teve a menor constante de velocidade e o TiO_2 -Ag 0,25% foi o que manifestou o melhor desempenho, o que indica que a dopagem com a prata em baixas quantidades é capaz de aprimorar a atividade fotocatalítica do material de forma significativa.

Conclusões

Em conclusão, o estudo feito sobre a síntese, caracterização e desempenho fotocatalítico do TiO_2 dopado com prata mostrou avanços relevantes na área de fotocatalise. A aplicação do método Pechini se mostrou eficaz na síntese de materiais com atividades fotocatalíticas aprimoradas, de acordo com as informações obtidas pelo DRX, é notável que a presença do metal está alterando a rede cristalina do material, de forma que a prata está diminuindo o tamanho de cristalito de forma significativa, o que potencializa a geração de



pares de buraco elétron (h^+/e^-), além de estabilizar a fase anatase que é a que possui maior atividade fotocatalítica. A partir dos resultados obtidos através do espectrofotômetro UV-Vis, é possível concluir que a dopagem com prata é capaz de aumentar o desempenho fotocatalítico de forma significativa, uma vez que o TiO_2 dopado apresentou um desempenho melhor em relação ao TiO_2 puro sintetizado pelo mesmo método.

Agradecimentos

PIBIC, PIBITI, UFOB, CNPQ, FAPESB, Grupo de Pesquisa Cangaço (UFOB), LABCAT (UFBA), LPMSC (UFU Pontal) - INFR13 01.13.0371.00, INFR13 01.14.0371.00, Evonik e GPMF (UFOB).

Referências

ARAÚJO, D. S. et al. Avaliação gap óptico do TiO_2 obtido pelo método Pechini: influência da variação das fases anatásio-rutilo. **Revista Matéria**, v. 23, n. 1, 2018.

GUO, Q. et al. Fundamentals of TiO_2 Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges. **Advanced Materials**, v. 31, n. 50, 18 ago. 2019.

HAMROUNI, A. et al. Enhanced Solar Light Photocatalytic Activity of Ag Doped TiO_2 - Ag_3PO_4 Composites. **Nanomaterials**, v. 10, n. 4, p. 795, 21 abr. 2020.

LIMA, L. D. S. **Síntese, Caracterização E Aplicação Fotocatalítica De Dióxido De Titânio Dopado Com Carbono**. p. 60 . UFOB, 2020.

LUANA, S.; ALVES, A. K. **Influência da temperatura de tratamento térmico no desempenho fotocatalítico de fibras de TiO_2** . UFRGS - Repositório digital, 2021.

NUÑEZ, L. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas E Filmes Finos de Óxidos Semicondutores**. Dissertação de Mestrado (Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista (Unesp), Araraquara p. 119, 2009. Disponível em: <<https://repositorio.unesp.br/items/ca4ad2d1-1ce2-4fe9-a12b-e3381f5c6957>>. Acesso em: 10 set. 2024.

RONCONI, C. M. et al. Insights for phase control in TiO_2 nanoparticles from polymeric precursors method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 466, n. 1-2, p. 435–438, 1 out. 2008.

ROSARIO, A. V.; PEREIRA, E. C. The Role of Pt Addition on the Photocatalytic Activity of TiO_2 nanoparticles: the Limit between Doping and Metallization. **Applied Catalysis B: Environment and Energy**, v. 144, p. 840–845, jan. 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337313004487>>. Acesso em: 10 set. 2024.

SBQ. **Classificação Periódica dos Elementos**. Sociedade Brasileira de Química, 2023.

WOLFF, G. et al. Fotocatálise Heterogênea: Uma Revisão Sobre os Métodos Promissores de Imobilização de Dióxido de Titânio. **Revista Técnico-Científica do IFSC**, v. 1, n. 12, p. 1–19, 2022.