



UENF

Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro

Centro de Ciência e Tecnologia

Laboratório de Ciências Químicas

GISELE TEIXEIRA SALEIRO

**UTILIZAÇÃO DE ARGILA COMO SUPORTE PARA DIÓXIDO
DE TITÂNIO (TiO₂) VISANDO APLICAÇÕES EM
PROCESSOS FOTOOXIDATIVOS**

Campos dos Goytacazes – RJ

Dezembro – 2007

**UTILIZAÇÃO DE ARGILA COMO SUPORTE PARA DIÓXIDO DE
TITÂNIO (TiO₂) VISANDO APLICAÇÕES EM PROCESSOS
FOTOOXIDATIVOS**

GISELE TEIXEIRA SALEIRO

Monografia apresentada ao Laboratório de Ciências Químicas do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientador: Prof. Sérgio Luis Cardoso

Campos dos Goytacazes – RJ

Dezembro – 2007

**UTILIZAÇÃO DE ARGILA COMO SUPORTE PARA DIÓXIDO DE
TITÂNIO (TiO₂) VISANDO APLICAÇÕES EM PROCESSOS
FOTOOXIDATIVOS**

Monografia (_____) em 12 de Dezembro de 2007, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Licenciado em Química pela Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, pela comissão examinadora, formada pelos professores:

Prof. Dr. Sérgio Luis Cardoso
LCQUI-CCT-UENF
(Orientador)

Dr^a Rosane Toledo
LCFIS-CCT-UENF

Prof. Dr Luis César Passoni
LCQUI-CCT-UENF

Dedico este trabalho a Deus, a minha família, amigos e professores que sempre me apoiaram e acreditaram no meu sucesso.

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço a Deus, nosso Senhor, pelo seu inestimável auxílio nos momentos mais difíceis.

Agradeço a todos de maneira geral que, direta ou indiretamente, contribuíram para a concretização deste trabalho e em especial:

Aos meus pais e familiares, pela força e estímulo constante.

Ao Professor Sérgio Luis Cardoso, pela orientação e apoio.

À Professora Rosane Toledo, pela colaboração e pelo constante auxílio e disponibilidade de equipamento no desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro, bem como pela bolsa de Iniciação Científica.

À FAPERJ, pelo apoio financeiro, ressaltando a divulgação do projeto em Congressos.

Aos professores do LCQUI, pelos ensinamentos de Química.

A todos os meus colegas de graduação, pelo apoio e companheirismo nas horas de aperto.

Aos pesquisadores, cujas pesquisas subsidiaram o desenvolvimento deste projeto.

Aos professores que fizeram parte da banca.

"O que sabemos é uma gota, o que ignoramos é um oceano."

Isaac Newton

Resumo

O dióxido de titânio pode ser encontrado comercialmente nas formas anatásio e rutilo, sendo a forma anatásio a mais fotoativa. Quando submetido a temperaturas elevadas (a partir de 400 °C), o TiO_2 apresenta mudança de fase estrutural: indo da mais fotoativa para a menos fotoativa. O uso de argila como suporte em fotocatalisadores pode ser uma boa alternativa devido ao baixo custo e facilidade de moldagem. Neste trabalho, as transformações de fases cristalinas de amostras caulínicas naturais da região Norte Fluminense com adição de diferentes concentrações de TiO_2 , foram identificadas qualitativamente por difração de raios X, bem como quantificadas pelo método de Rietveld, visando aplicações futuras em fotocatalise.

Abstract

The titanium dioxide can be commercially found in anatase and rutile forms, being the anatase form the most photoactive one. When subjected to high temperatures (from 400°C), the TiO₂ presents a phase of structural change: going from the most photoactive to the least photoactive. The use of clay as support in photocatalysers may be a good alternative because of the low cost and easy of molding. In this work, the transformations of crystalline phases of kaolinitic samples natural from the North Fluminense region with the addition of different concentrations of TiO₂, were identified by X-ray diffraction, as well as quantified by the method of Rietveld, aiming at future applications in photocatalysis.

Lista de Figuras

	pág.
Figura 1 – (A) – Estrutura do Rutilo.....	17
(B) – Estrutura do Anatásio.....	17
Figura 2 – Difratograma de Amostras de Anatásio Tratadas Termicamente.....	18
Figura 3 – Migração de “Lacuna” e de Elétron Fotogerados.....	20
Figura 4 – Esquema Ilustrativo do Fenômeno de Difração de Raios X.....	26
Figura 5 – Difratogramas de Amostras com Concentrações Diferentes de TiO ₂ Suportadas em Argila Natural (A1) e Tratadas Termicamente a 250 °C.....	28
Figura 6 – Difratogramas de Amostras com Concentrações Diferentes de TiO ₂ Suportadas em Argila Natural (A1) e Tratadas Termicamente a 700 °C.....	28
Figura 7 – Difratogramas de Amostras com Concentrações Diferentes de TiO ₂ Suportadas em Argila Natural (A2) e Tratadas Termicamente a 250 °C.....	29
Figura 8 – Difratogramas de Amostras com Concentrações Diferentes de TiO ₂ Suportadas em Argila Natural (A2) e Tratadas Termicamente a 700 °C.....	29
Figura 9 – Difratogramas de Amostras de Dióxido de Titânio Comercial em Temperatura Ambiente e Tratadas Termicamente a 500 °C e 700 °C.....	30
Figura 10 – Comparação de DRX em 3D entre TiO ₂ e Amostras de Argila (A1 e A2) com adição de 13% de TiO ₂ (C2) Tratadas a 500 °C por 1h.....	30
Figura 11 – Comparação de DRX em 3D entre TiO ₂ e Amostras de Argila (A1 e A2) com adição de 13% de TiO ₂ (C2) Tratadas a 700 °C	

	x
por 1h.....	31
Figura 12 – Análise de DRX da Amostra A1 com Adição de 23% de TiO ₂ Tratada Termicamente a 700 °C por 1h, Refinada pelo Método de Rietveld.....	31
Figura 13 – Análise de DRX da Amostra A1 com Adição de 23% de TiO ₂ Tratada Termicamente a 700 °C por 1h, Refinada pelo Método de Rietveld.....	32

Lista de Tabelas

	pág.
Tabela 1 – Preparação das Amostras.....	24
Tabela 2 – Esquema de Queima das Amostras.....	25
Tabela 3 – Fases Cristalinas e Frações em Massa Obtidas pelo Refinamento de Rietveld para as Amostras A1 e A2 com 23% de TiO ₂ e Tratadas a 700 °C.....	32

Lista de Fotos

	pág.
Foto 1 – Dióxido de Titânio (Degusa).....	38
Foto 2 – Peneira com <i>mesh</i> 200.....	38
Foto 3 – Argila com Baixo Teor de Fe ₂ O ₃ (A ₁).....	39
Foto 4 – Argila com Alto Teor de Fe ₂ O ₃ (A ₂).....	39
Foto 5 – <i>Pellets</i> Produzidos com A ₁ e com Concentrações (C ₁ , C ₂ e C ₃) sem Tratamento Térmico.....	40
Foto 6 – <i>Pellets</i> Produzidos com A ₂ e com Concentrações (C ₁ , C ₂ e C ₃) sem Tratamento Térmico.....	40
Foto 7 – Amostras em Cadinhos de Porcelana Prontas para Tratamento Térmico.....	41

Sumário

	pág.
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xi
Lista de Fotos	xii
1. Introdução	15
2. Referencial Teórico	16
2.1. O Dióxido de Titânio.....	16
2.2. A Fotocatálise.....	18
2.3. O Óxido de Titânio – Fotocatalisador.....	19
2.4. O Suporte do Catalisador.....	21
3. Objetivos	22
2.1. Objetivos Gerais.....	22
2.2. Objetivos Específicos.....	22
4. Materiais	23
4.1. Reagentes.....	23
4.2. Equipamentos e Acessórios.....	23
4.3. Procedimento Experimental.....	23
5. Metodologia	26
5.1. Difração de Raios X.....	26
5.2. Método de Rietveld.....	27
6. Resultados e Discussões	28
7. Conclusão	34
8. Perspectivas Futuras	35

Referências Bibliográficas.....	36
Apêndice.....	38

1. Introdução

O desenvolvimento industrial de forma rápida e sem planejamento pode acarretar no aumento da degradação ambiental. No Brasil, além dos danos causados pelo desenvolvimento acelerado, pode ser observada a ocorrência de sérios acidentes tendo como consequência a contaminação de mares, rios, lagoas, mangues e solos, por substâncias potencialmente tóxicas e de difícil remediação, como por exemplo, os impactos ambientais causados pelos constantes derrames de petróleo que agridem o meio ambiente.

Desde então têm sido procuradas novas técnicas para sanar esses desastres. Os métodos convencionais de tratamento desses ambientes poluídos incluem processos físicos de transferência de fase, biodegradação, que consiste na degradação de óleo por bactérias e fungos presentes no mar e processos químicos. No entanto, destacam-se os processos oxidativos avançados (POAs), que atraem grande interesse dos cientistas devido à eficiência em catalisar a oxidação de compostos orgânicos, gerando compostos facilmente biodegradáveis ou mineralizando completamente a matéria orgânica (EPA, 1998; HUANG *et al.*, 1993; LEGRINI *et al.*, 1993; NOGUEIRA e GUIMARÃES, 1998).

A necessidade de remoção de compostos altamente tóxicos de fontes hídricas utilizando como possibilidade fotocatalisadores eficientes é de interesse atual. Por isso, existem avaliações da atividade fotocatalítica de alguns compostos como, por exemplo, CdS, ZnO e TiO₂.

2. Referencial Teórico

2.1. O Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio é uma substância mundialmente utilizada como pigmento branco. O mesmo não apresenta toxicidade, tem baixo custo, apresenta comprimento de onda de absorção em 365nm, é fotoestável, tendo diversas aplicações como no melhoramento do brilho, opacidade e alvura na indústria de tintas (dos SANTOS *et al.*, 2002). Outra característica importante e que tem atraído grande interesse de diferentes grupos de pesquisa no mundo é o uso do TiO_2 / UV-ViS na oxidação catalítica em função do seu potencial de aplicação na destruição de poluentes, pois o TiO_2 favorece através da oxidação direta e indireta, mecanismos da mineralização total de compostos orgânicos considerados de risco para o meio ambiente (DOMINGUES *et al.*, 1998, CHATTERJEE *et al.*, 2001).

O dióxido de titânio pode ser encontrado comercialmente nas formas rutilo ou anatásio; ambos têm estrutura tetragonal, mas contêm densidades de empacotamentos de átomos diferentes, sendo 3,89 para o anatásio e 4,25 para o rutilo. Devido a essa maior densidade e estrutura mais compactada que a forma anatásio, o rutilo apresenta um maior índice de refração (DUTTA *et al.*, 2001; dos SANTOS *et al.*, 2002). A Figura 1 ilustra a estrutura cristalina destas duas formas do dióxido de titânio.

Em temperaturas acima do zero absoluto, a fase rutilo é termodinamicamente favorecida; entretanto, a fase metaestável anatásio é a mais encontrada (dos SANTOS *et al.*, 2002). A transformação de fase irreversível de anatásio-rutilo inicia-se em torno dos 400°C, partindo de um alcóxido como precursor (dos SANTOS *et al.*, 2002). Segundo relatos de algumas literaturas, a transformação anatásio-rutilo é afetada pelo método de preparação da amostra, pela presença de impureza ou aditivos e pela atmosfera presente durante a transformação (DABLER *et al.*, 1988; YOGANARASIMHAN *et al.*, 1962).

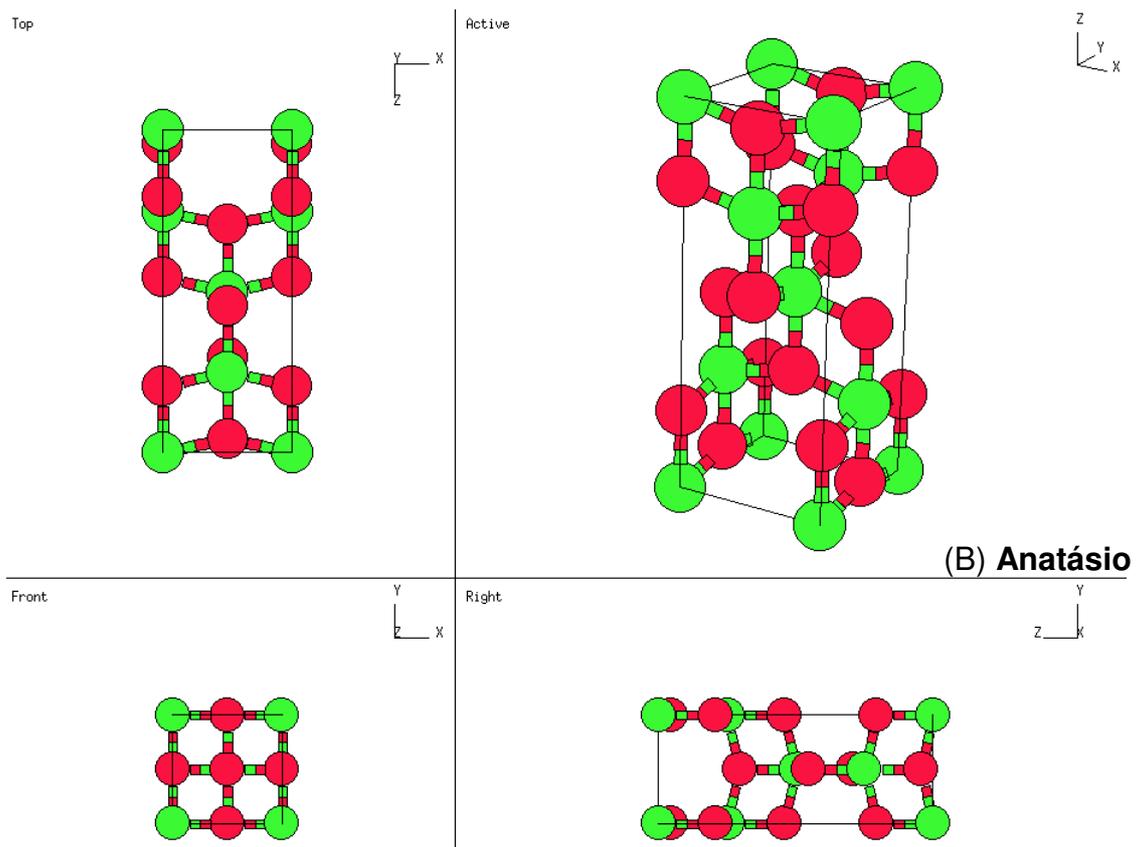
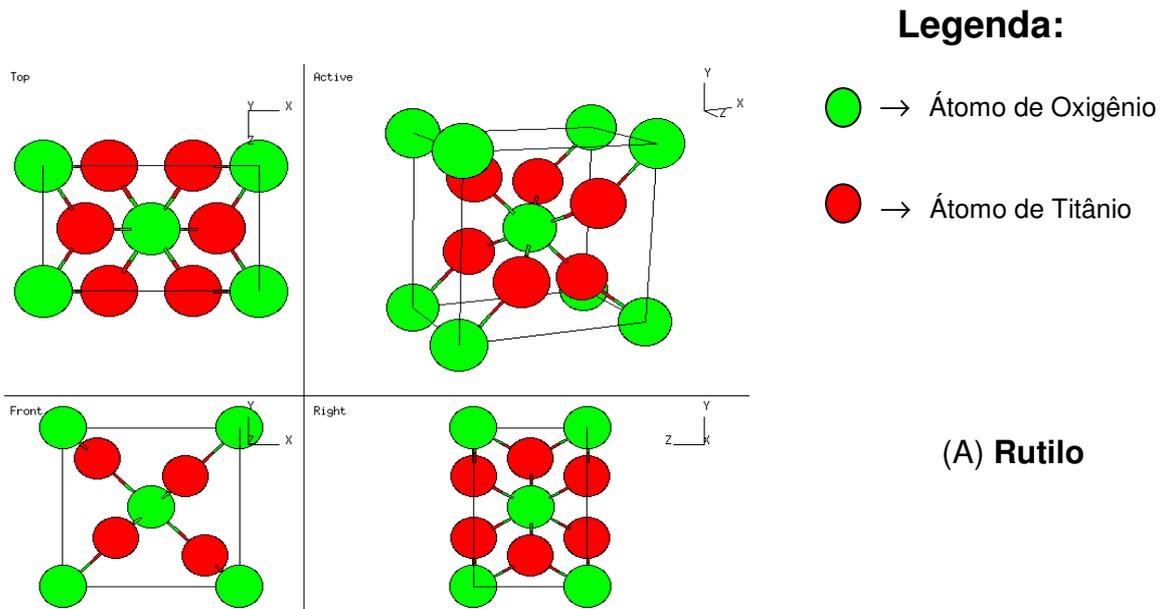


Figura 1 – Representação da Estrutura Cristalina para os Dióxidos de Titânio.

- A) Rutilo
- B) Anatásio

Segundo dos Santos *et al.* (2002), a conversão total da forma anatásio em rutilo ocorre completamente quando o dióxido de titânio é calcinado a 1020 °C por uma hora. No entanto, calcinado por apenas meia hora, a forma anatásio ainda pode ser observada pela difração de raios X. A Figura 2 confirma esta condição.

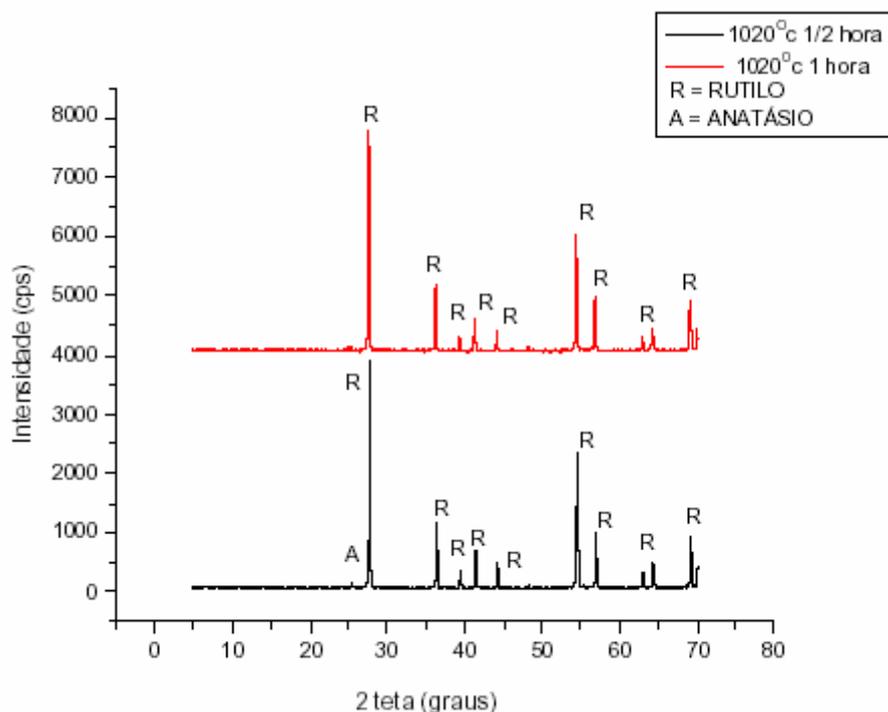


Figura 2 – Difrátogramas de Amostras de Anatásio Tratadas Termicamente a 1020 °C por Diferentes Intervalos de Tempo (dos SANTOS *et al.*, 2002).

2.2. A Fotocatálise

A catálise, por definição, é a modificação da velocidade de uma reação química provocada por uma substância que normalmente está presente em pequenas quantidades e pode ser recuperada ao final. Implica em uma espécie que participa e acelera transformações químicas de um substrato e permanece inalterada no final de cada ciclo (KUTAL *et al.*, 1993).

De acordo com Kutal *et al.* (1993), o conceito de fotocatalise refere-se à aceleração de uma reação na presença de um catalisador e luz. Uma definição mais profunda incluiria que o catalisador pode acelerar a fotorreação através da interação

com o substrato no seu estado fundamental ou excitado e/ou de um fotoproduto primário com o substrato.

A catálise heterogênea ocorre na interface de uma fase, por exemplo, sólido líquido, sólido gás (BOSNICH,1986).

A fotocatalise fornece uma solução promissora à utilização de compostos orgânicos por setores industriais (têxteis, fármacos, petróleo), os quais oferecem grandes riscos ao meio ambiente. Os fotocatalisadores mais usados atualmente são TiO_2 e ZnO (RAFTERY *et al.*,1997) devido as suas características em relação à atividade e estabilidade comparadas com os demais semicondutores.

A fotocatalise heterogênea trata de uma série de reações, as quais envolvem oxidação parcial ou total, de hidrogenação, transferência de hidrogênio, troca isotópica de deutério e O_2^{18} - O_2^{16} em alcanos, deposição de metal, descontaminação de águas, remoção de poluentes gasosos e outros, e divide-se em cinco etapas independentes (HERMANN,1999):

- transferência de substrato da fase fluida para a superfície do catalisador;
- adsorção do substrato;
- reação na fase adsorvida;
- desorção do(s) produto(s)
- remoção de produtos da região da interface.

2.3. O Óxido de Titânio – Fotocatalisador

Os óxidos de titânio que apresentam interesse econômico são a ilmenita, o leucóxênio, o rutilo e, mais recentemente, o anatásio e a perovskita.

Cerca de 96% dos concentrados provenientes dos minerais de titânio são destinados à produção de pigmentos de titânio, (titânio branco). O resto é empregado na fabricação de esponja de titânio, carbetos, vidros e cerâmicas especiais. O maior emprego dos pigmentos de dióxidos de titânio ($\pm 50\%$) é na fabricação de tintas e vernizes, devido ao seu alto índice de refração, opacidade, poder de encobrir imperfeições das superfícies onde são aplicados, inércia química, baixo preço e toxicidade nula. O segundo maior campo de aplicação é na indústria

de papel, na fabricação de papel fotográfico e de todo tipo de papel para impressão, exceto de jornal. Outras grandes aplicações são na indústria de plástico e outras, como borrachas de pneus, esmaltes para porcelanas, encerados, revestimentos de paredes e fibras de vidros.

A ativação do TiO_2 em contato com uma solução aquosa de orgânicos, desenvolve um ambiente redox capaz de oxidá-los a substâncias não tóxicas como CO_2 , HCl e H_2O . O processo inicia-se pela fotogeração de pares “buraco”/elétron nas bandas de condução e de valência, respectivamente, sob absorção de luz UV com energia igual ou maior que a energia correspondente do gap da banda ($>3,2\text{eV}$). Elétrons e “buracos” energizados podem recombinar ou dissipando energia, ou ficar disponível para reações redox com espécies doadoras ou receptoras de elétrons adsorvidos na superfície do semiconductor (Figura 3).

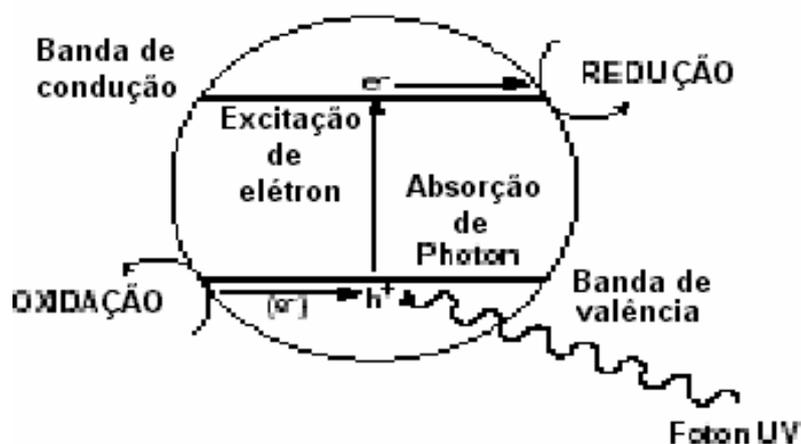


Figura 3 – Migração de “Lacuna” e de Elétron Fotogerados.

O maior problema é a necessidade de uma demorada filtração final para separar e recuperar partículas de óxidos de titânio do efluente tratado. Com a preocupação de eliminar esta desvantagem, vários materiais foram testados como suporte.

A principal desvantagem da cobertura de TiO_2 é o decréscimo de sua área superficial específica (FU *et al.*, 1996; SOPYAN *et al.*, 1996). A vantagem é que um filme fino de TiO_2 permite uma irradiação máxima de todo o fotocatalisador e a recuperação do mesmo (FERNANDEZ *et al.*, 1995).

2.4. O Suporte do Catalisador

O catalisador finamente dividido pode estar disperso na solução aquosa irradiada, ancorado num suporte ou num leito fluidizado. A necessidade de um processo de separação partícula – fluido após a irradiação, para reciclagem do catalisador e obtenção do mesmo limpo e seco, resulta na escolha da utilização de um material para suportar o catalisador. Um bom suporte deve fornecer uma base com resistência mecânica, permitindo que o componente ativo seja exposto na maior área possível e nos poros do catalisador, proteger o componente ativo de venenos e ter características superficiais, porosidade e granulometria adequadas ao processo em questão e transparência à radiação aplicada (POZZO *et al.*, 1997).

O TiO_2 , suportado em sólido poroso de sílica, alumina, em carbono ativado, em argilas e zeólitas, foi investigado, e em muitos casos estes suportes mostraram uma maior atividade fotocatalítica do que o TiO_2 puro, preparado em paralelo para oxidação de poluentes orgânicos em água. Os autores têm atribuído essa fotoatividade ao aumento da área superficial efetiva de partículas do semiconductor e ao aumento da adsorção de substratos orgânicos sobre a superfície do catalisador (carbono, sílica e ZSM-5).

A utilização de suportes cerâmicos pode ser uma excelente alternativa aos materiais normalmente utilizados como sílica e alumina, principalmente em função do seu baixo custo, disponibilidade e permeabilidade. Outros fatores favoráveis à utilização destes materiais são a facilidade de moldagem e possibilidade de conformação de peças em função das necessidades de aplicação. Outro importante fato é a Região Norte Fluminense do Estado do Rio de Janeiro, Brasil, onde o projeto foi executado, constituir uma grande fonte de minerais argilosos que neste trabalho serão usados como matéria prima para a preparação de fotocatalisadores baseados em TiO_2 suportado.

Para este projeto foram escolhidos dois tipos de argilas: A1 com 13,6% de Fe_2O_3 e A2 com 6,4% de Fe_2O_3 para verificar se essa maior quantidade de óxido de ferro influenciará no processo fotooxidativo.

3. Objetivos

3.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é caracterizar de forma física e química fotocatalisadores de dióxido de titânio suportados em dois tipos de argilas diferentes visando aplicação futura em processos fotooxidativos.

3.2. Objetivos Específicos

- Identificar as fases do TiO_2 puro e suportado em duas diferentes argilas em função da temperatura através da difração de raios X.
- Preparar prováveis fotocatalisadores.
- Avaliar a possibilidade de mudança ou retenção de fase em função da temperatura utilizando o método de Rietveld.

4. Materiais

4.1. Reagentes

- TiO_2 P-25 (Degusa) 70% anatásio
- Argila 1 (A1), coloração marrom clara com 13,57% de Fe_2O_3
- Argila 2 (A2), coloração acinzentada e 6,14% de Fe_2O_3

4.2. Equipamentos e Acessórios

- Estufa
- Peneira
- Recipiente retangular de alumínio
- Suporte de extrusão (0,3mm de diâmetro)
- Papel filme
- Forno resistivo, com temperatura nominal de 1200 °C, Maitec, LECIV
- Cadinho de porcelana
- Micrômetro digital
- Difratômetro (modelo URD65, Seifert), LCFis
- Programa Analyze – próprio do difratômetro
- Programa GSAS

4.3. Procedimento Experimental

As argilas foram homogeneizadas e passadas por uma peneira de abertura de 0,074mm (*mesh* 200), para separação granulométrica. Para a preparação das amostras, utilizou-se aproximadamente 20g de argila para cada concentração. Foram utilizadas três concentrações diferentes de TiO_2 (C1 – 0%, C2 – 13% e C3 –

23%). Foram misturados manualmente em um béquer, argila, TiO₂ e água destilada. A Tabela 1 apresenta as denominações para as respectivas quantidades.

Tabela 1 – Preparação das Amostras.

Tipo de Argila	Quantidade de Argila (g)	Quantidade de TiO₂ (g)	Quantidade de Amostras
A1	20,0711	0,0000	85
A1	20,0332	3,0176	87
A1	20,0449	6,0118	89
A2	20,0552	0,0000	88
A2	20,0499	3,0395	87
A2	20,0789	6,0009	90

As amostras foram extrudadas em forma cilíndrica de 3mm de diâmetro e 11mm de comprimento e foram colocadas para secar em recipiente de alumínio envolvido em papel filme de PVC para evitar contaminação com o meio, em temperatura ambiente de laboratório.

O período de secagem foi de 1 semana e antes que fossem levadas ao forno resistivo, todas as amostras foram colocadas na estufa por 18h à temperatura de 110°C.

- **Tratamento Térmico**

O processo de queima foi realizado através de 3 patamares de temperaturas diferentes (T1 – 250°C, T2 – 500°C e T3 – 700°C), ilustrado na Tabela 2. Para cada queima utilizou-se quatro *pellets* de tipos diferentes de argila e concentração, colocados em cadinhos de porcelana. O forno foi regulado inicialmente a uma temperatura de 100°C; quando a temperatura do forno era estabilizada, sinalizada por uma luz verde acesa, permanecia por 30 minutos nesta condição, e então era aumentada de 50°C. O procedimento assim se realizou até que se atingisse o

patamar de queima desejado, quando as amostras ficavam expostas a esta temperatura por cerca de 1h. O resfriamento foi feito a partir do desligamento do forno até retornar à temperatura ambiente, quando as amostras eram recolhidas, identificadas e guardadas em dessecador. O processo foi o mesmo para todas as temperaturas investigadas.

Tabela 2 – Esquema de Queima das Amostras.

Temperatura	Identificação das Amostras
250 °C	A1C1, A1C2, A1C3; A2C1, A2C2, A2C3.
500 °C	A1C1, A1C2, A1C3; A2C1, A2C2, A2C3.
700 °C	A1C1, A1C2, A1C3; A2C1, A2C2, A2C3.

- **Análise por Difração de Raios X (DRX)**

As amostras calcinadas foram destorroadas, peneiradas, depositadas em lâminas de vidro com cavidade circular de 10mm de diâmetro e 5mm de profundidade e, então, analisadas por difração de raios X. A radiação empregada foi a linha $K\alpha$ de um anodo de cobalto ($\lambda = 1.78897\text{\AA}$). Foi utilizado um filtro de ferro e o equipamento foi operado a 40kV e 30mA. A varredura (2θ de 6 a 70°) foi feita na forma de passo de 0.02° (2θ) por 2s de tempo de acumulação. Sendo o comprimento de onda λ conhecido e o ângulo θ determinado experimentalmente, os valores das distâncias interplanares d_{hkl} foram obtidos através da Lei de Bragg e comparados com valores tabelados pelo Joint Comitee of Powder Diffraction Standards (JCPDS). Desta forma, foram identificadas as fases cristalinas presentes em cada amostra analisada e quantificadas pelo método de Rietveld.

5. Metodologia

5.1. Difração de Raios X

A difração de raios X (DRX) representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Em um material onde os átomos estejam arranjados periodicamente no espaço, característica das estruturas cristalinas, o fenômeno da difração de raios X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg (Equação 1). A teoria da difração é detalhada por Cullity (1967).

Admitindo que um feixe monocromático de determinado comprimento de onda (λ) incide sobre um cristal a um ângulo θ , chamado de ângulo de Bragg, tem-se:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (1)$$

onde,

θ corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal;

d é a distância entre os planos de átomos e

n , a ordem de difração.

A Figura 4 representa a Lei de Bragg.

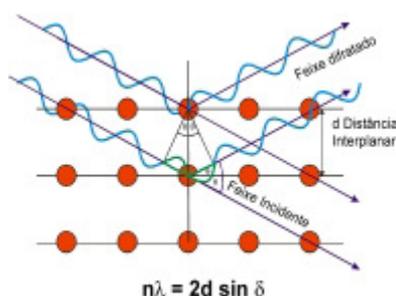


Figura 4 – Esquema Ilustrativo do Fenômeno de Difração de Raios X (Lei de Bragg).

5.2. Método de Rietveld

Segundo Paiva-Santos, (2001). O método de Rietveld é um método de refinamento de estruturas cristalinas, fazendo uso de dados de difração de raios X ou nêutrons, por pó. A estrutura cristalina é refinada, de forma a fazer com que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina, se aproxime “o melhor possível” do difratograma observado. O difratograma observado deve ser obtido num processo de varredura passo a passo com incremento $\Delta 2\theta$ constante.

Através dessas comparações do difratograma real de uma amostra com difratogramas teóricos simulados a partir de misturas hipotéticas das fases identificadas previamente, é possível se quantificar as fases existentes. As comparações são feitas ponto a ponto e as diferenças encontradas em cada ponto são ajustadas pelo método dos mínimos quadrados.

É necessário conhecer a estrutura das fases componentes da mistura com um bom grau de aproximação e possuir dados difratométricos de boa qualidade para a aplicação do método.

O método de mínimos quadrados é utilizado para o refinamento de parâmetros de cela unitária e vários outros processos que envolvem muitas variáveis.

Uma vez obtido o difratograma, procede-se com o ajuste pelo método de Rietveld. A quantidade minimizada no refinamento é a função residual S_y dada pela Equação 2:

$$S_y = \sum w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2)$$

em que:

$w_i = 1/y_i$ – intensidade observada no i -ésimo passo,

Y_{ci} – intensidade calculada no i -ésimo passo, e

i é a soma sobre todos os pontos.

O melhor ajuste será conseguido através dos mínimos quadrados para todos os y_i simultaneamente.

6. Resultados e Discussões

As Figuras 5 a 11 mostram os difratogramas obtidos para as amostras de dióxido de titânio suportadas em cerâmica, tratadas às temperaturas de 250°C, 500°C e 700°C e do TiO₂ puro calcinado a 500°C e 700°C. Ressalta-se que as curvas em vermelho (A1C1 e A2C1) representam as amostras naturais.

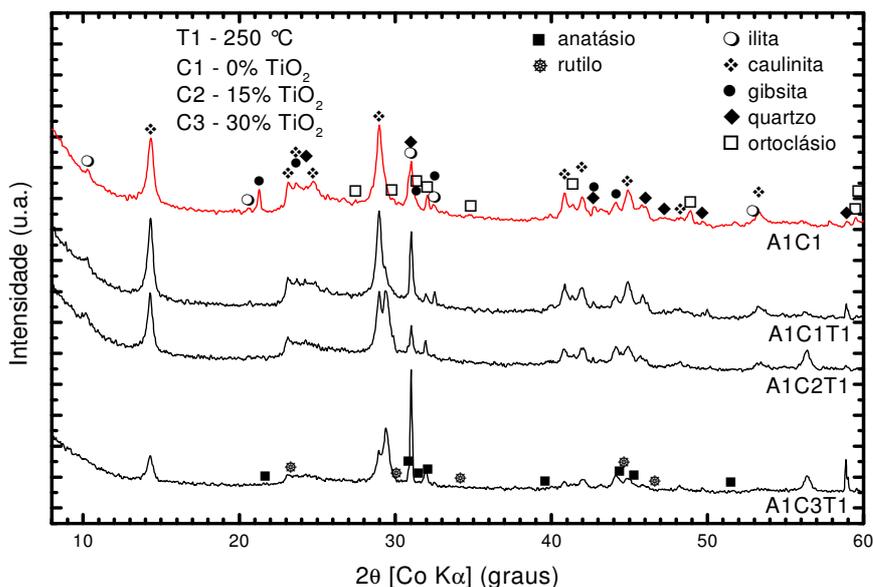


Figura 5 – Difratogramas de Amostras com Concentrações Diferentes de TiO₂, Suportadas em Argila Natural (A1) e Tratadas Termicamente a 250°C.

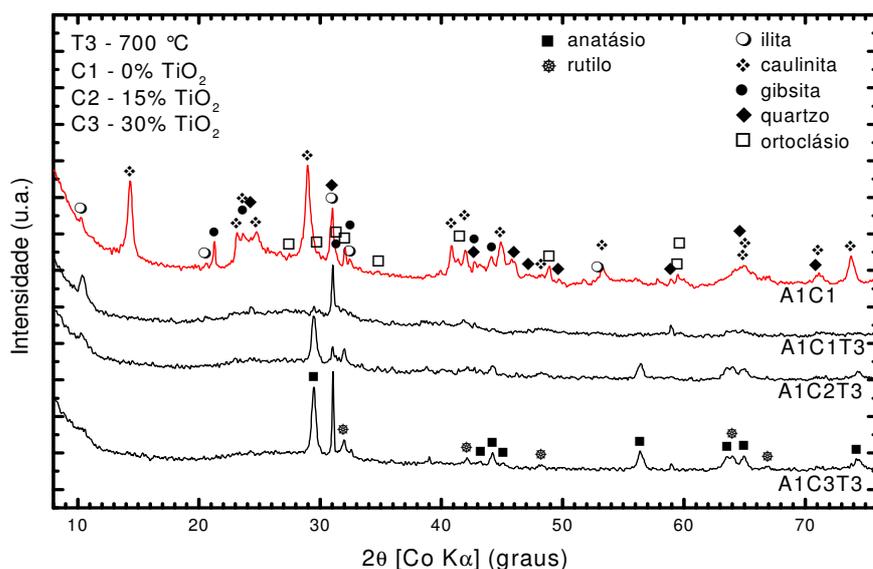


Figura 6 – Difratogramas de Amostras com Concentrações Diferentes de TiO₂, Suportadas em Argila natural (A1) e Tratadas Termicamente a 700°C.

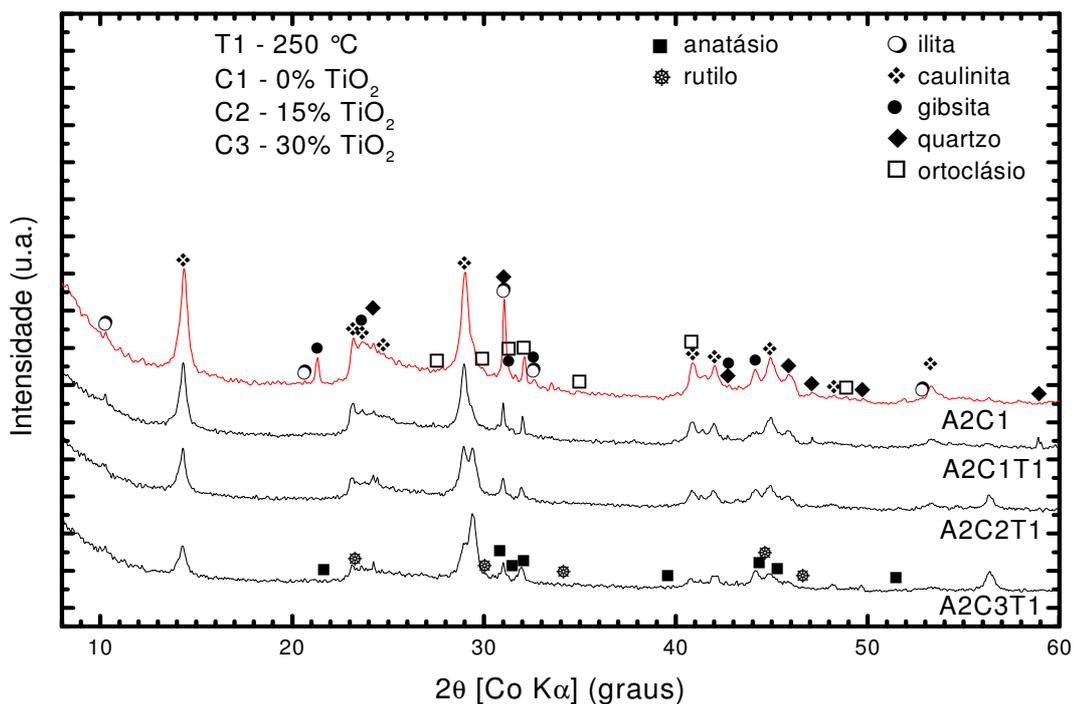


Figura 7 – Difratoigramas de Amostras com Concentrações Diferentes de TiO₂, Suportadas em Argila Natural (A2) e Tratadas Termicamente a 250°C.

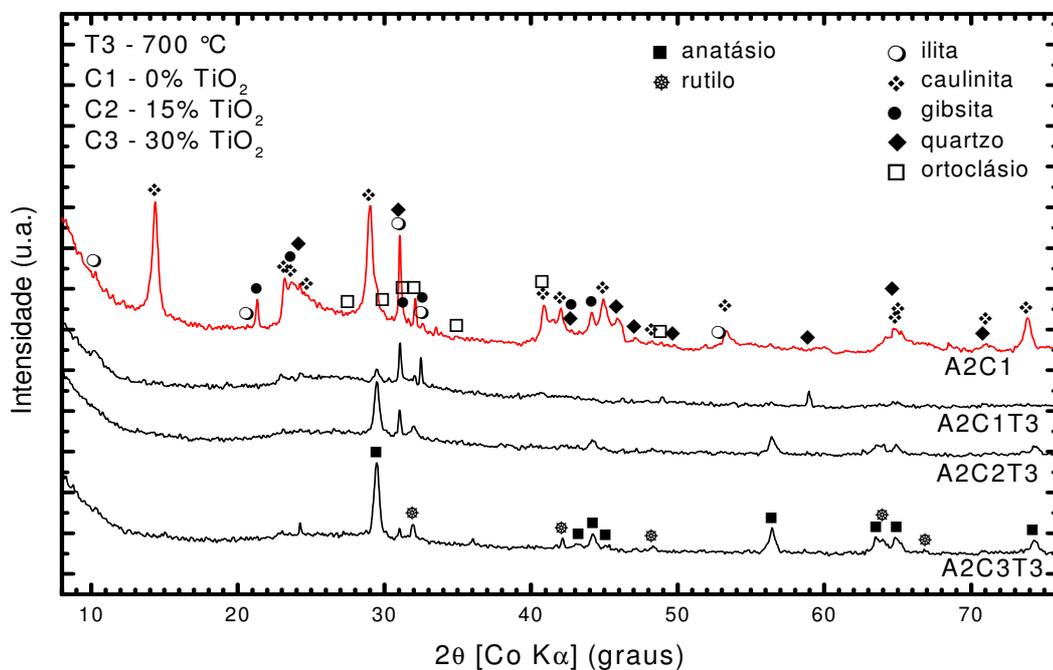


Figura 8 – Difratoigramas de Amostras com Concentrações Diferentes de TiO₂, Suportadas em Argila Natural (A2) e Tratadas Termicamente a 700°C.

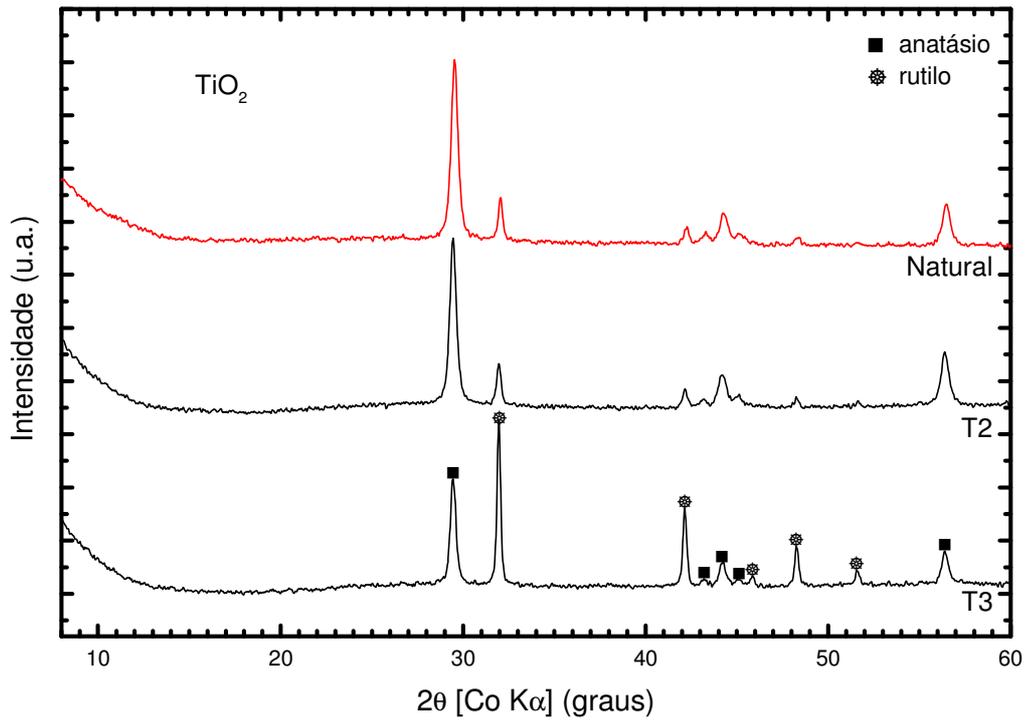


Figura 9 – Difratogramas de Amostras de Dióxido de Titânio Comercial em Temperatura Ambiente e Tratadas Termicamente em 500 e 700°C.

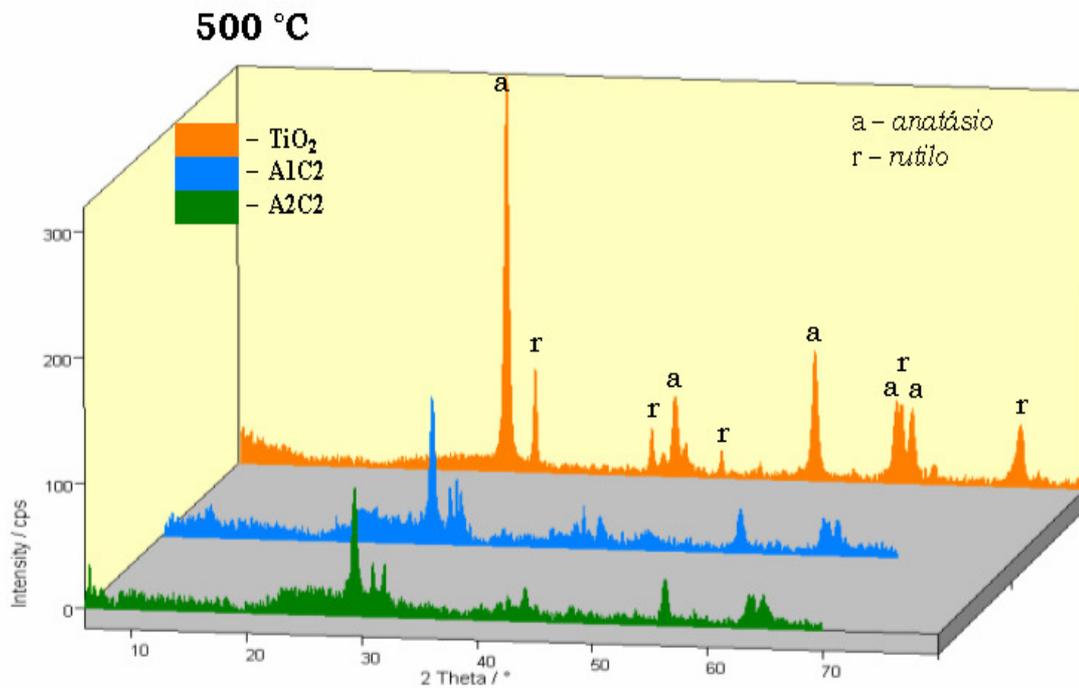


Figura 10 – Comparação de DRX em 3D entre TiO₂ e Amostras de Argilas (A1 e A2) com Adição de 13% de TiO₂ (C2) Tratadas a 500°C por 1h.

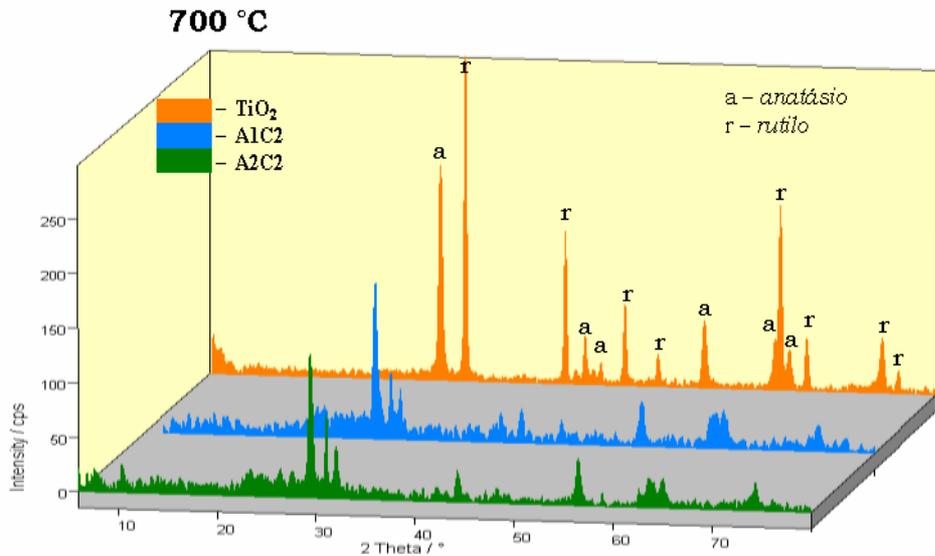


Figura 11 – Comparação de DRX em 3D entre TiO₂ e Amostras de Argilas (A1 e A2) com Adição de 13% de TiO₂ (C2) Tratadas a 700 °C por 1h.

As Figuras 12 e 13 ilustram a utilização do método de Rietveld para o refinamento das amostras (A1 e A2) com adição de 23% de TiO₂ (C2) e tratadas termicamente a 700 °C (T3), através do programa computacional GSAS, que foi utilizado com o objetivo principal de quantificar as fases polimórficas do TiO₂, anatásio e rutilo.

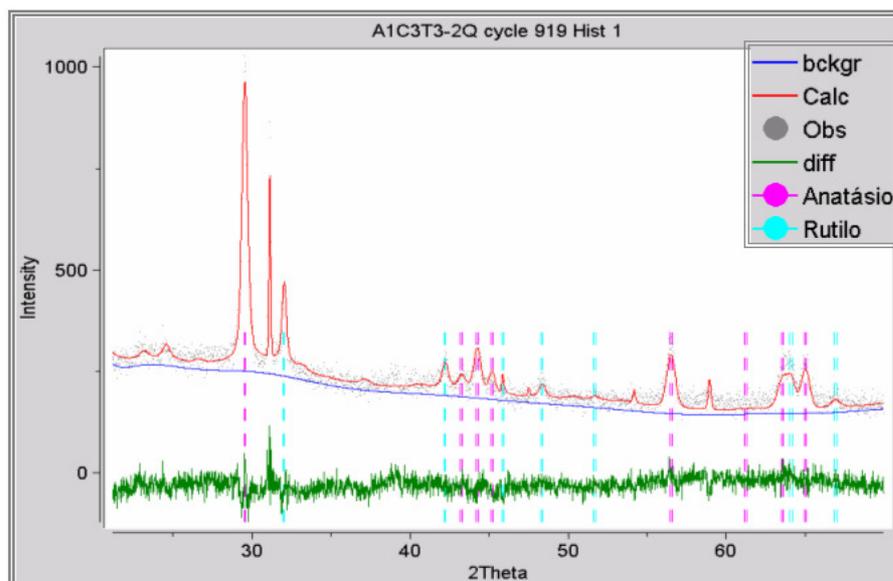


Figura 12 – Análise de DRX da Amostra A1 com Adição de 23% de TiO₂ Tratada Termicamente a 700 °C por 1h, Refinada pelo Método de Rietveld.

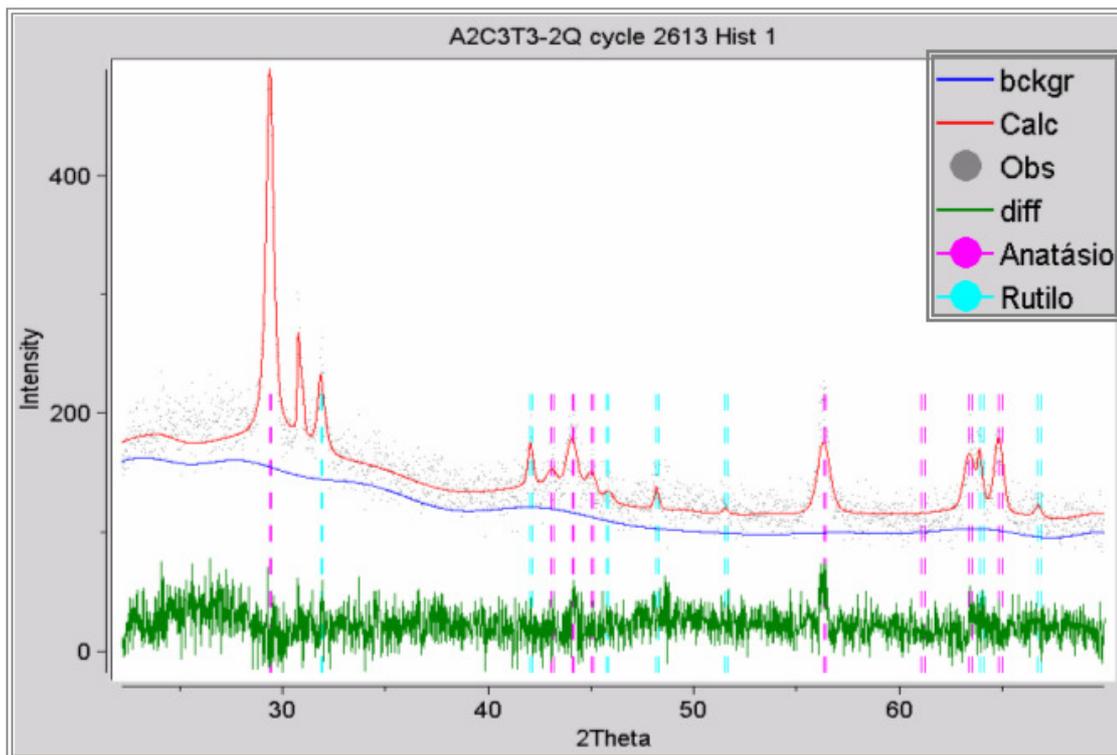


Figura 13 – Análise de DRX da Amostra A2 com Adição de 23% de TiO_2 Tratada Termicamente a 700°C por 1h, Refinada pelo Método de Rietveld.

Tabela 3 – Fases Cristalinas e Frações em Massa Obtidas pelo Refinamento de Rietveld para as Amostras A1 e A2 com 23% de TiO_2 e Tratadas a 700°C .

Amostra	Fase Cristalina	Fração em Massa (%)
A1C3T3	anatásio	50,5
	rutilo	17,6
	quartzo	22,1
	ilita	7,4
	muscovita	2,3
A2C3T3	anatásio	50,9
	rutilo	13,7
	quartzo	17,0
	ilita	18,4
	muscovita	–

Analisando os difratogramas das Figuras 5 e 7, observa-se que para as amostras calcinadas a 250°C não foi possível verificar graficamente os picos de anatásio, devido à forte presença de caulinita que sobrepõe o mesmo.

Pelas análises de DRX, as argilas A1C1 e A2C2 apresentaram basicamente as mesmas fases cristalinas (caulinita, illita, gibsitita, quartzo, e presença de ortoclásio e anatásio) e as amostras com adição de 13% e 23% de TiO₂, tratadas a 700°C (Figura 11), revelaram mudança de fase (anatásio-rutilo) com menor intensidade do que no dióxido de titânio puro.

Através das simulações e refinamentos dos difratogramas pelo método de Rietveld, Figuras 12 e 13, foi identificado que as amostras com adição de 23% de TiO₂ revelaram a forma mais fotoativa do dióxido de titânio, onde a amostra A1 apresentou 50,5% de anatásio e 17,6% de rutilo e a amostra A2 apresentou 50,9% de anatásio e 13,7% de rutilo da fração cristalina total da amostra, mostrado na Tabela 3. Por outro lado, a amostra pura de TiO₂, a 700°C, qualitativamente (Figura 9) formou mais rutilo do que as amostras suportadas.

7. Conclusão

Com base nos resultados experimentais, acredita-se na possibilidade destas cerâmicas serem bons suportes para o fotocatalisador, devido à redução quantitativa na mudança de fase anatásio-rutilo em temperaturas elevadas. A retenção da fase fotoativa poderia estar relacionada com o calor recebido quando o TiO_2 está sem suporte, pois quando o mesmo encontra-se suportado, a temperatura dentro da argila sentida pelo TiO_2 é diferente da temperatura real oferecida pelo forno.

Em relação às diferenças quantitativas de Fe_2O_3 nas argilas, não foi identificada influência na mudança de fase, o que não impede que essas diferenças auxiliem ou atrapalhem o processo fotooxidativo.

8. Perspectivas Futuras

- Análise quantitativa das fases anatásio e rutilo em todas as amostras.
- Caracterização morfológica dos fotocatalisadores de TiO₂ suportados em cerâmica.
- Determinação da eficiência dos fotocatalisadores suportados em cerâmica.
- Testes dos melhores fotocatalisadores suportados em cerâmica em diferentes reações.
- Desenvolvimento e testes de estruturas de engenharia.

Referências Bibliográficas

- BOSNISH, B. **Asymetric Catalysis**. Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht / Boston / Lancaster, 172p (1986).
- CHATTERJEE, D.; MAHATA, A. Photoassisted Detoxification of Organic Pollutants on the Surface Modified TiO₂ Semiconductor Particulate System. **Catalysis Communication**, 2: 1 – 3 (2001).
- DABLER, A.; FELTZ, A.; LUDWING, W. and KAISERSBERGER, E. Characterization of Rutile and Anatase Powders by Thermal Analysis **Journal of Thermal Analysis**, 33: 803 – 809 (1998).
- dos SANTOS, J.G; MELO, E.E.; CUNHA, J.W.D. e OGASAWARA, T. Aspectos e Características da Transição Anatásio e Rutilo, **Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Natal (2002).
- DUTTA, D.H.; SAHU, P.; PRADHAN, S.K. and DE, M. Microstructure Characterization of Polymorphic Transformed Ball-milled Anatase TiO₂ by Rietveld Method. **Mat. Chem. And Phys.**, 77: 153 – 164 (2003).
- EPA/625/r-98/004, **Handbook – Advanced Photochemical Oxidation Processes U.S. Environmental Protection Agency**, Cincinnati (1998).
- FERNANDEZ, A.; LASSALETTA, G.; JIMENEZ, V.M.; JUSTO A., GONZALEZ-ELIPE, A.R.; HERMANN, J.M. TAHIRI, H.; AIT-LCHOU, Y. **Applied Catalysis B: Environmental**, 7: 49 – 53 (1995).
- FU, X.; CLARK, L.A.; ZELTNER, W.A.; ANDERSON M.A. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 97: 181 – 186 (1996).
- HERMANN, J.H. **Catalysis Today**, 53, 115 – 129 (1999).

- KUTAL, C.; SERPONE, N. Photosensitive Metal Organic Systems: Mechanistic Principles and Applications. **American Chemical Society**, Washington D.C. (1993).
- MALATO, S.; BLANCO, J., HERMANN, J.M. **Catalysis Today**, vol 54, Special Issue (1999).
- POZZO, R.L; BALTANÁS; M.A.; CASSANO, A.E. Supported Titanium Oxide as Photocatalyst in Water Decontamination: State of the Art. **Catalysis Today**, 39: 219 – 231 (1997).
- SOPYAN, I.; WATANABE, M.; MURASAWA, S.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, vol 98: 79 (1996).
- YOGANARASHIMHAN and RAO, C.N.R., Mechanism of Crystal Structure Transformation. **Trans. Faraday Soc.**, 58: 1579 (1962).

Apêndice

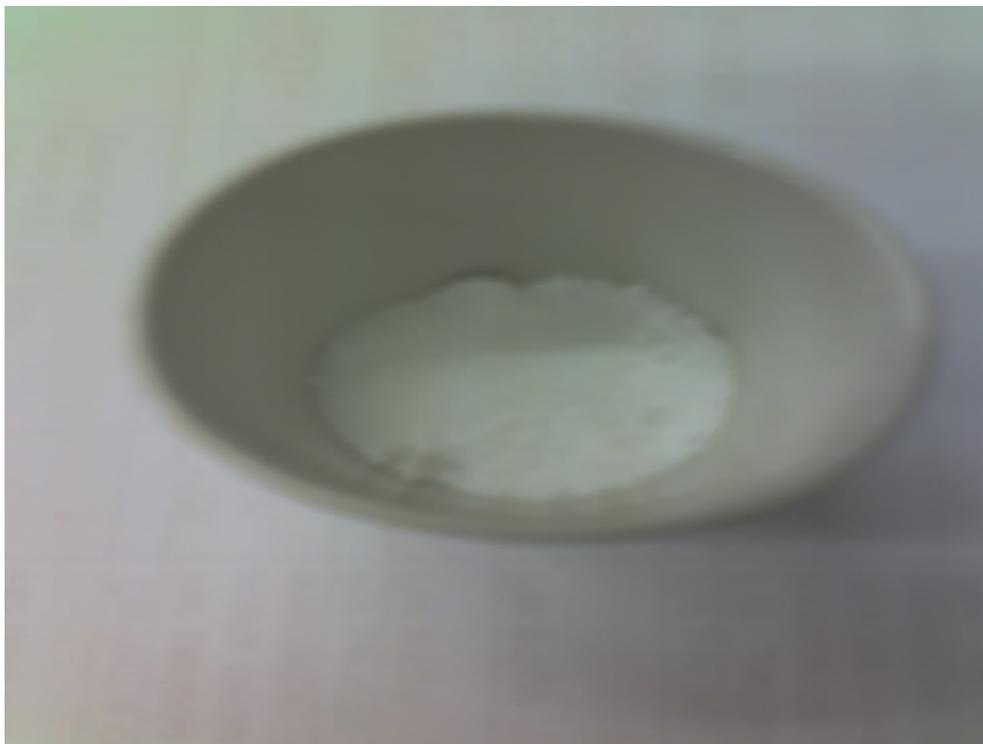


Foto 1 – Dióxido de Titânio (Degusa)



Foto 2 – Peneira com *mesh* 200



Foto 3 – Argila com Baixo Teor de Fe_2O_3 (A2)

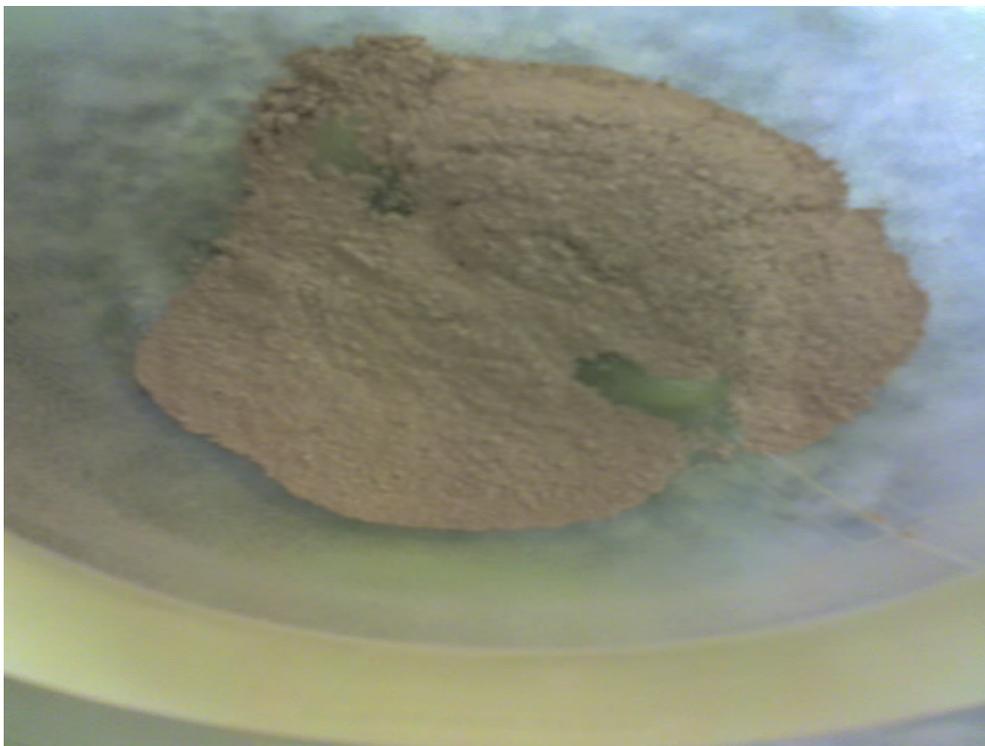


Foto 4 – Argila com Alto Teor de Fe_2O_3 (A1)



Foto 5 – Pellets Produzidos com A2 e com concentrações (C1, C2 e C3) sem Tratamento Térmico.

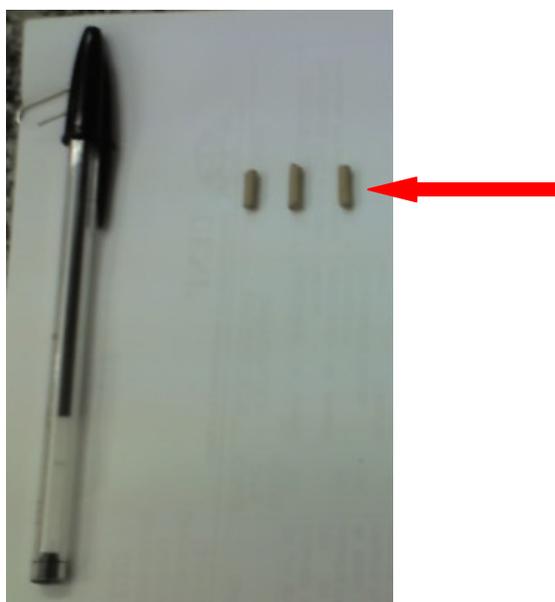


Foto 6 – Pellets Produzidos com A1 e com Concentrações (C1, C2 e C3) sem Tratamento Térmico.

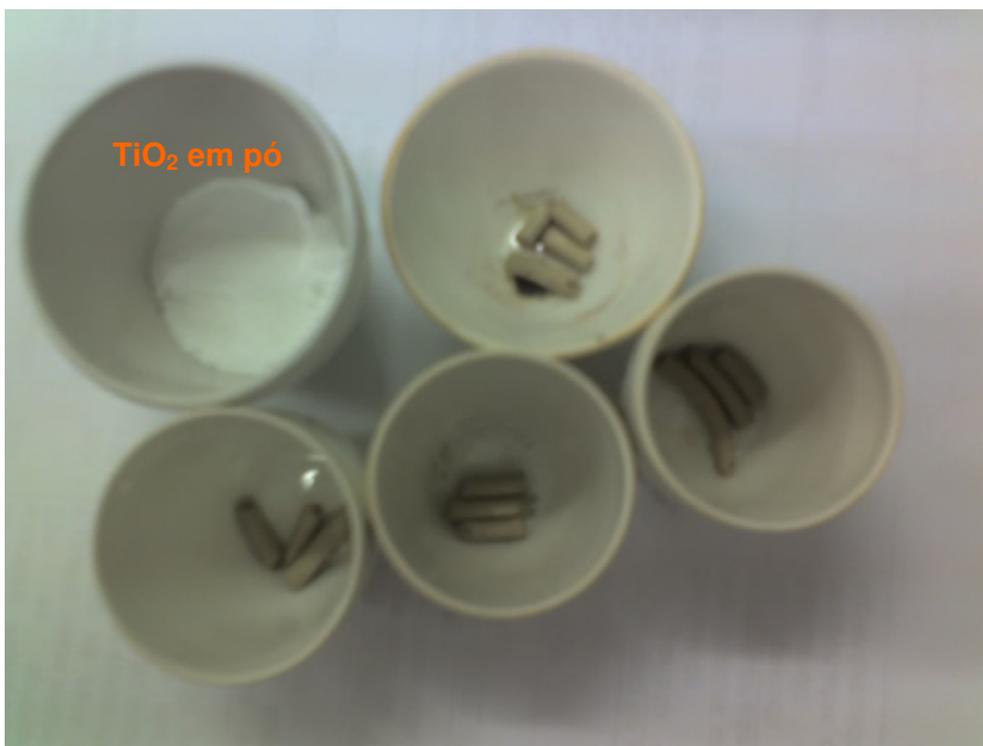


Foto 7 – Amostras em Cadinhos de Porcelana Prontas para Tratamento Térmico.