

Caracterização estrutural e morfológica de pós de TiO_2-ZrO_2 obtidos pelo método dos precursores poliméricos

M. A. Ribeiro^{1*}, L. Gama¹, A. Bispo¹, L. S. Neiva¹, M. I. B. Bernardi², R. H. G. A. Kiminami³

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

²Instituto de Física de São Carlos – Universidade de São Paulo.

³Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905 São Carlos SP, Brasil.

*Autor Correspondente: m_aparecidaribeiro@yahoo.com.br

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo caracterizar estrutural e morfológicamente pós de TiO_2-ZrO_2 obtidos pelo método dos precursores poliméricos. Para isso foram estudadas as seguintes composições: 0,25; 0,5 e 0,75 moles de Zr e calcinada a temperatura de 800°C por uma hora. Os pós obtidos foram caracterizados por: DRX, MEV e adsorção de nitrogênio (BET). A análise de difração de raios-X evidenciou que os pós apresentaram uma fase de TiO_2 na forma anatásio e uma fase de ZrO_2 tetragonal. O tamanho de cristalito ficou entre 8; 13 e 11nm respectivamente. A análise de microscopia eletrônica de varredura mostrou o crescimento da nanopartículas ZrO_2 e que estas são constituídos aglomerados esféricos inferiores a 100nm. Pelo BET determinamos os tamanhos das partículas que variaram de 28,1 a 29,5 nm, evidenciando com isso o caráter nanométrico dos pós.

Palavras-Chaves: catalisadores, TiO_2-ZrO_2 e método Pechini.

INTRODUÇÃO

O dióxido de titânio tem uma vasta gama de aplicações devido às suas excelentes propriedades físicas e químicas, e é amplamente utilizado como pigmento branco para tintas, cosméticos e suportes catalíticos na indústria.

Como um semicondutor, pode ser também aplicado em foto-catalise heterogênea [1-4]. O dióxido de zircônia é um importante material amplamente utilizado em catálise heterogênea e tecnologia cerâmica [5]. Titânio e zircônia pertencem ao mesmo grupo dos elementos (IVB), tanto os óxidos de TiO_2 e ZrO_2 são semicondutores tipo n com propriedades físico-químicas semelhantes.

A maioria dos catalisadores industriais são sistemas suportados, em que as espécies ativas são dispersas em um suporte de alta área superficial. As propriedades do suporte têm um papel de destaque no desempenho catalítico do catalisador. Recentemente, as propriedades de diferentes óxidos como suportes catalíticos para o hidrotreamento foram analisados e os óxidos de Ti e Zr foram indicados entre os sistemas mais promissores [6].

É devido as suas propriedades únicas que o sistema $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ tem despertado grande interesse nos círculos catalítico. No entanto, quando cada um deles é usado separadamente como suporte catalítico, apresentam algumas desvantagens como: menor área superficial e baixa estabilidade. Em geral, os óxidos compósitos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ apresentam uma maior área superficial e uma acidez mais forte e são usados como excelentes suportes catalíticos se comparado aos óxidos único [7].

Os avanços na área de síntese dos materiais nos últimos anos têm permitido a produção de suportes catalíticos nanométricos, com baixo grau de aglomeração, homogêneo e com estreita faixa de distribuição de tamanho. Dentre os métodos de síntese, o método dos precursores polimérico, também conhecido como método Pechini [8], tem se mostrado eficaz na produção de materiais nanométricos, por ser uma técnica que promove a mistura dos cátions em nível atômico, através da obtenção de um precursor polimérico homogêneo composto de moléculas poliméricas ramificadas, em que os cátions se encontram uniformemente distribuído [9-10].

Com base nestes aspectos, o presente trabalho tem como objetivo caracterizar estruturalmente e morfologicamente pós de TiO_2 dopados com Zr obtidos pelo método dos precursores poliméricos.

MATERIAIS E MÉTODOS

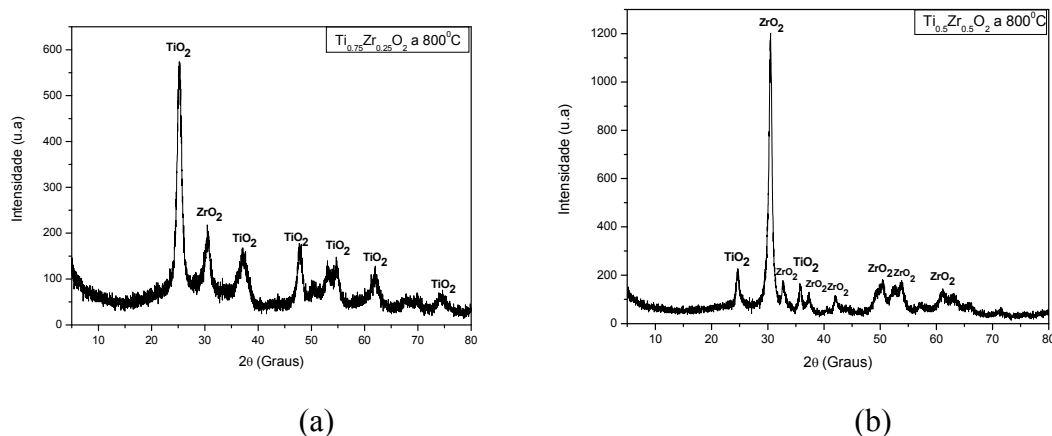
Em nosso estudo utilizamos a referida síntese na obtenção da fase $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$. Ácido cítrico foi adicionado à água a uma temperatura de $\pm 70^\circ\text{C}$, em

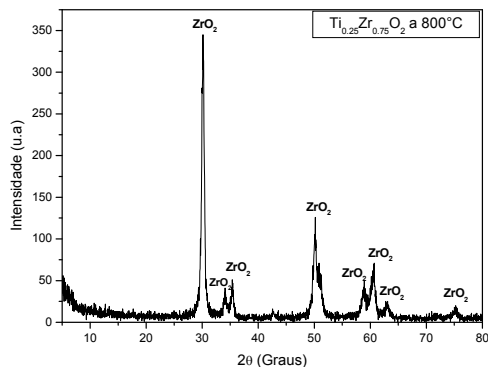
seguida se adicionou o citrato de titânio e o citrato de zircônia respectivamente, e por último, o etileno glicol numa proporção de 40/60%. A solução foi levada à temperatura final de 120⁰C até a formação da resina. Esta foi pirolisada a uma temperatura de 400⁰C por 1h. Este tratamento é realizado para a eliminação da parte orgânica e obtenção da fase cerâmica desejada. Após a pirólise o material obtido foi moído em um almofariz, peneirado em peneira malha 325 e calcinado a temperatura de 800⁰C por 1h.

Os pós resultantes foram caracterizados por meio de difração de raios-X (DRX), para identificação das fases presentes e do tamanho médio de cristalito pelo alargamento do pico de difração de maior intensidade da fase majoritária, usando a formula de Scherrer ^[11]. Foi usado difratômetro de raios-X Shimadzu (modelo XRD-6000, radiação Cu K α) que opera com tubo de alvo de cobre a uma voltagem de 40 kV com 30 mA de corrente. Os resultados de área superficial e curvas de adsorção/dessorção por N₂ foram obtidos em um porosímetro modelo NOVA 3200 do Laboratório de Engenharia de Materiais da UFCG. Para a análise dos resultados foi utilizada a teoria desenvolvida por Braunauer, Emmet e Teller, assim também como dados da IUPAC. A morfologia foi analisada por microscópio eletrônico de varredura (Philips, XL30 FEG SEM).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 mostra os difratogramas de raios-X para o sistema Ti_{1-x}Zr_xO₂ com (x= 0,25; 0,5 e 0,75 mols de Zr) e calcinado a temperatura de 800⁰C por 1h.





(c)

Figura 01: Difratomogramas do sistema $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ preparados pelo método Pechini, e calcinado a temperatura de $800^{\circ}C$ por 1 hora: (a) $Ti_{0.75}Zr_{0.25}O_2$; (b) $Ti_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ e (c) $Ti_{0.25}Zr_{0.75}O_2$.

A análise do difratograma de raios-X para o sistema $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ após tratamento térmico de $800^{\circ}C$ por 1h nos mostra que: para a Figura 01(a) e 01(b), a formação de duas fases. A fase TiO_2 na forma de anatase, de acordo com a seguinte ficha cristalográfica (JCPDS: 21-1272), e a fase segregada de ZrO_2 (JCPDS 71-1282). Zou et al. (2004), utilizando o método sol-gel obtiveram resultados semelhantes aos padrões de difração de raios-X obtidos neste trabalho. Isso provavelmente se deve ao crescimento dos cristais de ZrO_2 na rede do TiO_2 , os quais foram favorecidos com o aumento da temperatura de calcinação.

O difratograma apresentado na Figura 01(c) evidenciou apenas a formação da fase ZrO_2 , isto aconteceu provavelmente porque sendo a zircônia mais reativa que a titânia e por estar em maior quantidade na amostra, o TiO_2 está incorporado à rede da zircônia.

A Tabela 01 abaixo mostra o efeito da dopagem, no tamanho de cristalito para o sistema $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ com ($x= 0,25; 0,5$ e $0,75$ mols de Zr) e calcinado a temperatura de $800^{\circ}C$ por 1h.

Tabela 01: efeito da dopagem nos tamanhos de cristalito.

Temperatura ($^{\circ}C$): $800^{\circ}C$	
Fases	Tamanho de Cristalito (D_{DRX}) (nm)
$Ti_{0.75}Zr_{0.25}O_2$	8
$Ti_{0.5}Zr_{0.5}O_2$	13
$Ti_{0.25}Zr_{0.75}O_2$	11

O tamanho de cristalito determinado pela equação de Scherrer ($d = k\lambda / \beta \cos\theta$), para o sistema $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ calcinado a temperatura $800^\circ C$, variou de 8 - 11nm, mostrando o caráter nanométrico do pó. Podemos observa que à medida que aumentamos a quantidade dopante para uma mesma temperatura de calcinação há inicialmente um aumento no tamanho de cristalito, e logo em seguida uma diminuição dos mesmos. Isto se deve porque a dopagem com zircônia pode suprimir o crescimento dos cristais de TiO_2 bem como levar a um pequeno tamanho de cristalito. J. Lukáč et. al (2007), utilizando o método da co-precipitação obteve resultados semelhantes para o tamanho de cristalito.

A Figura 02 ilustra a microscopia eletrônica de varredura para o sistema $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ com ($x= 0,25; 0,5$ e $0,75$ mols de Zr) e calcinado a temperatura de $800^\circ C$ por 1h.

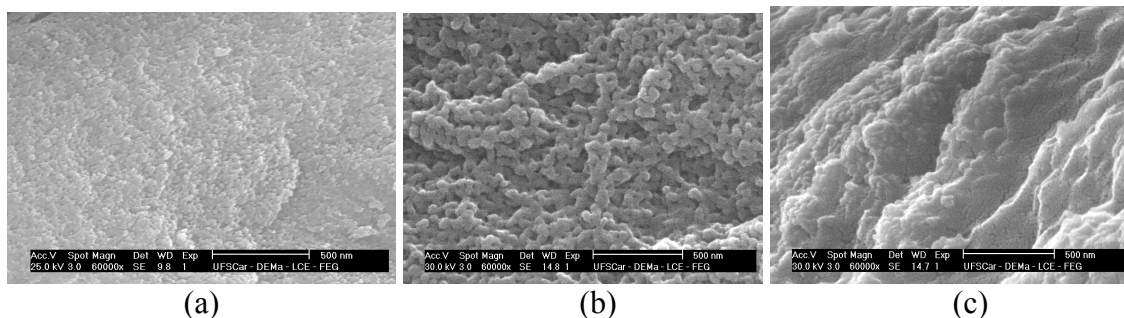


Figura 02 - micrografias mostrando a morfologia do sistema $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ preparados pelo método Pechini, e calcinada a temperatura de $800^\circ C$: (a) $Ti_{0.25}Zr_{0.75}O_2$; (b) $Ti_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ e (c) $Ti_{0.25}Zr_{0.75}O_2$.

A análise morfológica da Fig. 02 mostra um aumento das nanopartículas de ZrO_2 com de aumentar da dopagem. Nestas micrografias podemos observar também que as partículas são constituídas de aglomerados esféricos com aspecto poroso e com tamanho inferiores a 100nm.

A Figura 03 ilustra as curvas de adsorção/dessorção de nitrogênio para o sistema $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ com ($x= 0,25; 0,5$ e $0,75$ mols de Zr) e calcinado a temperatura de $800^\circ C$ por 1h.

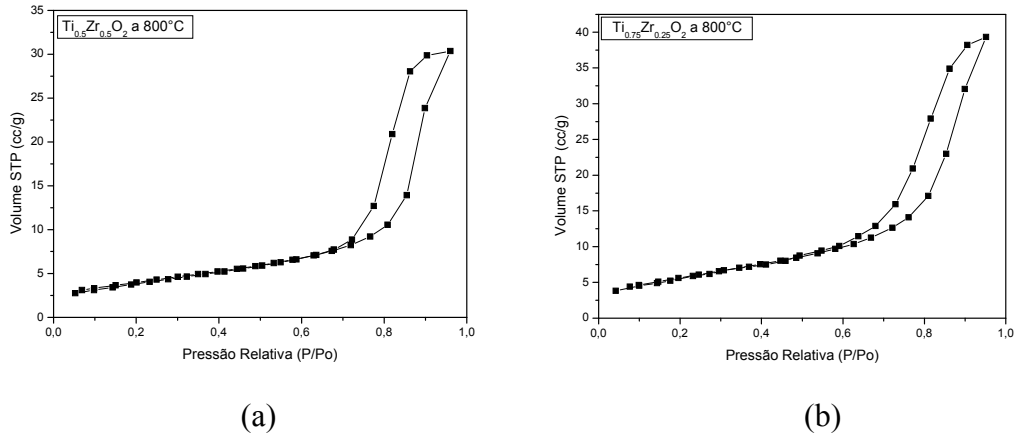


Figura 03 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do sistema $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ preparados pelo método Pechini, e calcinada a temperatura de 800°C: (a) $Ti_{0.25}Zr_{0.75}O_2$ e (b) $Ti_{0.5}Zr_{0.5}O_2$.

As curvas da figura 03 seguem o perfil apresentado pela curvas do tipo IV, segundo a classificação de BDDT [14]. Esse comportamento é característico de materiais mesoporosos (tamanho dos poros entre 2 a 50 nm). Apresenta, ainda, uma histerese do tipo H-2, de acordo com a classificação da IUPAC [15], e isso está associado a poros cilíndricos abertos e fechados com estrangulamentos, resultando em uma morfologia irregular de garrafa. A Tabela II apresenta os resultados obtidos por adsorção de N_2 para o sistema $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ com ($x= 0,25; 0,5$ mols de Zr) e calcinado a temperatura de 800°C por 1h.

Tabela II: Características porosas do TiO_2 dopados com zircônia obtidos pelo BET e calcinado a temperatura de 800°C.

Temperatura: 800°C			
Fase	Area superficial (BET) (m ² /g)	Volume do Microporo (cc/g)	Tamanho de Particular (D _{BET}) (nm)
$Ti_{0.75}Zr_{0.25}O_2$	43.73	0.1272	28.1*
$Ti_{0.5}Zr_{0.5}O_2$	41.73	0.1351	29.5*

*Densidade média do óxido de titânio e do óxido de zircônia: 4,877 g/cm³.

Tabela II resume a área de superfície BET das amostras calcinada a temperatura de 800°C por 1h. As amostras TZ0.75 e TZ0.5 apresentou uma leve diminuição da área superficial de 41.73 e 43.73 m²/g respectivamente. Esse resultado indica que a adição de ZrO_2 pode efetivamente suprimir o crescimento dos cristais de TiO_2 .

CONCLUSÃO

A difração de raios-X das amostras mostrou a formação tanto da fase TiO_2 na forma de anatase, quanto da fase segregada de ZrO_2 . O tamanho de cristalito das amostras calcinadas na temperatura de 800°C foi de 8 a 11nm o que evidenciou o caráter nanométrico do pó. A morfologia dos pós mostra um aumento das nanopartículas de ZrO_2 com de aumentar da dopagem, e que estas partículas são constituídas aglomerados esféricos com aspecto poroso e com tamanho inferiores a 100nm. A análise das curvas de adsorção/dessorção mostra que as fases calcinadas a 800°C apresentam mesoporos e histerese do tipo H2. A área superficial determinada pelo método de BET apresentou uma leve diminuição com o aumento da quantidade de dopante. Com base nestas conclusões, temos que o método Pechini foi eficaz na produção de suportes catalíticas de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ com características nanométricas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e ao PROCAD pelo apoio financeiro

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. M. Schiavello; "Photocatalysis and Environment. Trend and Application" **Kluwer Academic Publishers**, Dordrecht, 1988.
2. N. Serpone, E. Pelizzetti, Photocatalysis: Fundamentals and Applications, **Wiley**, New York, 1989.
3. D.F. Ollis and H. Al-Ekabi, Editors, "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air"; **Elsevier Science Publishers B.V.**, Amsterdam (1993) Chap. 3.
4. O. Legrini, E. Oliveros, A. Braun, "Photochemical processes for water treatment", **Chemical Reviews**, p. 671-698, v.93, 1993.
5. G. Colón, M.C. Hidalgo, J.A. Nájó, "Effect of ZrO_2 incorporation and calcination temperature on the photocatalytic activity of commercial TiO_2 for salicylic acid and Cr(VI) photodegradation", **Applied Catalysis A: General**, v.231, p.185-199, 2002.
6. M. Breyse, P. Afanasiev, C. Geantet, M. Vrinat, "Overview of support effects in hydrotreating catalysts", **Catalysis Today**, v. 86, p. 5–16, 2003.
7. H. Chenghui, L. Binghua, Z. Huiliang, S. Jianyi, "Characterization of $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ and Isopropanol Catalytic Conversion". **Acta Physico-Chimica Sinica**, 2006, 22(8): 993-998.

8. Pechini, M. P., "Metodology of preparing lead and alkaline: earth, titanates and niobates and coating". Method using the same to for a capacitor. **Us Patent** 3.330.697. Julho de 1967.
9. Lisboa-Filho, P.N., Gama, L., Paiva-Santos, C.O., Varela, J.A., Ortiz, W.A., Longo, E, "Crystallographic and magnetic structure of polycrystalline $Zn_{7-x}Ni_xSb_2O_{12}$ spinels", **Materials Chemistry and Physics**, V.65, P. 208–211, 2000.
10. Vila, C., Lisboa-Filho, P.N., Gama, L., Ortiz, W.A., Leite, E.R., Longo, E., "Structural and magnetic properties of Zn Ni Sb O thin films deposited by spin coating", **Thin Solid Films**, V.414, P. 270–274, 2002.
11. H. Klug, L. Alexander, "X-Ray Powder Procedures". **Wiley**, New York, 1962, P. 491.
12. Zou, H.; Lin, Y.S.; "Structural and surface chemical properties of sol-gel derived TiO_2-ZrO_2 oxides"; **Applied Catalysis A: General**; v.265, p.35–42, 2004.
13. Lukáč J.; Klementová, M.; Bezdička, P.; Bakardjieva, S.; Šubrt, J.; Szatmáry, L.; Bastl, Z.; Jirkovský, J.;" Influence of Zr as TiO_2 doping ion on photocatalytic degradation of 4-chlorophenol"; **Applied Catalysis B: Environmental**; v.74, p. 83–91, 2007.
14. Gregg, S. J.; Sing, K. S. W., "Adsorption, Surface Area and Porosity", 2ª Edition, **Academic Press**, London, 1982.
15. Braunauer, S.; Demis, L. S.; Deming, W. S.; Teller, E. "On a theory of the van der Waals adsorption of gases", **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, p. 1723 -1732, 1940.

ABSTRACT

This work aims to characterize the structure and morphology of TiO_2-ZrO_2 powders obtained by polymeric precursor method. For this we studied the following compositions: 0.25, 0.5 and 0.75 moles of Zr and calcined at 800°C for one hour. The powders obtained were characterized by XRD, SEM and nitrogen adsorption (BET). The analysis of X-ray diffraction showed that the powders had a phase of TiO_2 in the anatase form and a tetragonal phase of ZrO_2 . The crystallite size was between 8, 13 and 11nm respectively. The analysis of scanning electron microscopy showed the growth of ZrO_2 nanoparticles and that these comprise spherical agglomerates of less than 100nm. Particle size determined by the BET ranging 28.1-29.5 nm, showing thereby the character of nanosized powders.

Key-words: Catalysts, TiO_2-ZrO_2 and Pechini method.