

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO MOLIBDATO DE ESTRÔNCIO DOPADO COM COBRE, COBALTO E ZINCO PARA FINS FOTOCATALÍTICOS.

F.B. Dutra⁽¹⁾, M.M.S. Silva⁽¹⁾, A.L.L. Moriyama⁽¹⁾, C.P. Souza⁽¹⁾.

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

Avenida Senador Salgado Filho, S/N, Campus Universitário Lagoa Nova, UFRN, Caixa Postal 1524; Centro de Tecnologia (CT) - Departamento de Engenharia Química (DEQ) - Laboratório de Materiais Nanoestruturados e Reatores Catalíticos (LAMNRC). Natal/RN - Brasil. CEP: 59078-970. Contato: faby_qui@hotmail.com

RESUMO

A ampla preocupação da sociedade contemporânea com os problemas ambientais requer legislações e técnicas mais eficazes de tratamento de efluentes. Nos últimos anos, os materiais cerâmicos, que tem propriedades como altos pontos de fusão e elevada estabilidade, vêm recebendo grande enfoque em diversos estudos em particular na fotocatalise heterogênea, método rápido e eficiente para a completa mineralização de contaminantes. Nesse contexto, o presente trabalho trata da síntese e caracterização do Molibdato de Estrôncio (SrMoO_4) dopado com Cobre, Cobalto e Zinco para fins de estudos fotocatalíticos. Os compostos foram sintetizados através do método de complexação EDTA/Citrato em meio básico. Os pós obtidos foram caracterizados por Análise Termogravimétrica (TG), Difração de Raios-X (DRX), Granulometria por difração a laser, Espectroscopia na Região do UV-Visível, Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostrando promissores resultados quanto a formação de fase cristalina e potenciais usos para fins de fotocatalise heterogênea.

Palavras-chave: síntese, caracterização, materiais dopantes, fotocatalise heterogênea.

INTRODUÇÃO

Uma das grandes preocupações que atinge a sociedade contemporânea diz respeito à poluição ambiental. Esse problema intensificou-se com o advento da indústria e da política do consumismo, sem preservação e mau uso dos recursos naturais. Novas legislações, normas de emissão e controle mais rigorosos e crescentes demandas dos consumidores por produtos ambientalmente sustentáveis, requerem a implementação de tecnologias favoráveis ao meio ambiente e estratégias firmes de gestão de resíduos ⁽¹⁾.

Apesar da existência de outras técnicas já muito bem estabelecidas, tais como: tratamento biológico, técnicas eletroquímicas, adsorção e oxidação, a fotocatalise tem um papel importante na descontaminação de efluentes por ser um método rápido e eficiente para a completa e eficiente mineralização de contaminantes, sem gerar intermediários nocivos, através do uso de espécies altamente oxidantes como radicais hidroxilas ⁽²⁾.

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação do semicondutor (geralmente TiO_2) por luz solar ou artificial. A absorção de fótons com energia igual à energia de “bandgap” resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna (h_+) na banda de valência, a qual pode, subseqüentemente, oxidar os contaminantes orgânicos ⁽³⁾.

Diante do exposto, o estudo apresentado no presente trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização de Molibdato de Estrôncio (SrMoO_4) dopado, no teor de 10%, com os metais de transição Cobre, Cobalto e Zinco com a intenção de estudar sua atividade e eficiência em processos de fotocatalise heterogênea.

MATERIAIS E MÉTODOS

Rota de Síntese

A síntese dos compostos estudados foi realizada através da rota de complexação EDTA/Citrato ⁽⁴⁾. Esta rota tem início com a preparação da solução de EDTA ácido com hidróxido de amônio (NH_4OH), onde o sólido é diluído na proporção de 1g pra 10 mL de NH_4OH a 25% sob agitação e

aquecimento. Depois de aguardar 15 minutos, são acrescentadas as massas pesadas dos cátions de interesse, já dissolvidos em água, em quantidade mínima, mantendo-se a temperatura em cerca de 30-40°C.

Após um tempo de 15 minutos, para que os cátions sejam corretamente solubilizados, adiciona-se à solução uma massa conhecida de ácido cítrico. A relação EDTA ácido, ácido cítrico e cátions metálicos é respectivamente 1:1,5:1.

Por fim, o pH da solução é ajustado com adição de hidróxido de amônio, mantendo a temperatura controlada em torno de 80°C, até a formação do gel. O gel resultante é pré-calcinado a uma temperatura de 230°C por 180 minutos a uma taxa de 10°C.min⁻¹. Finalmente, os pós obtidos nessa etapa são calcinados a 650°C por 180 minutos a uma taxa de 10°C.min⁻¹.

Métodos de Caracterização:

A Tabela 1 abaixo apresenta as análises realizadas para as caracterizações bem como os equipamentos utilizados e as circunstâncias da análise.

Tabela 1 - Análises realizadas na caracterizados dos pós obtidos. (Fonte: Autora).

Análise	Equipamento	Condição da Análise
Análise Termogravimétrica (TG)	STA 449 F3 Jupiter® <i>NETZSCH5</i>	Taxa de 10°C.min ⁻¹ até a temperatura de 1000°C, com atmosfera de Argônio (Ar)
Difração de Raios-X (DRX)	<i>BRUKER - D2 PHASER</i>	Faixa 2θ de 10 a 80 graus; passos de 0,02; temperatura de 25°C.
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	Hitachi TM-3000	Aumento de 5000x.
Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	SwiftED3000 - <i>Oxford Instruments</i>	Quantificação acoplada ao MEV.
Granulometria por Difração a Laser	<i>Microtrac - S3500</i>	Fluido de dispersão: água.

Espectroscopia na Região do UV-Visível	Cary - 5G	-
Reflectância Difusa (DRS) de 200 e 800 nm	SHIMADZU UV-2600	Referência : BaSO ₄ ; temperatura de 25°C.

CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS FORMADOS

Análise Termogravimétrica (TG)

A Figura 1 mostra a curva da Análise Termogravimétrica (TG) para o composto dopado com Cobre. A TG, indicada pela linha de cor preta, mostra a decomposição da matéria orgânica ocorrendo em duas etapas. A primeira perda é atribuída à saída de água residual do sistema, ocorrendo de 50°C até por volta dos 150°C com perda de massa em torno de 5%. Já a segunda perda ocorre até em torno de 300°C com perda de massa de cerca de 10% e diz respeito à saída de amônia residual.

O aumento da temperatura entre 550 e 650°C conduz a estabilidade, indicando o término da decomposição e apontando a formação da fase cristalina com perda total de massa de cerca de 50% do valor inicial.

Como pode ser observado a curva de DTG, indicada pela linha vermelha, acompanha de forma aproximada as perdas mostradas na TG e indica os picos de ocorrência das perdas de massa já observadas. Os demais compostos comportam-se de maneira semelhante ao composto dopado com Cobre.

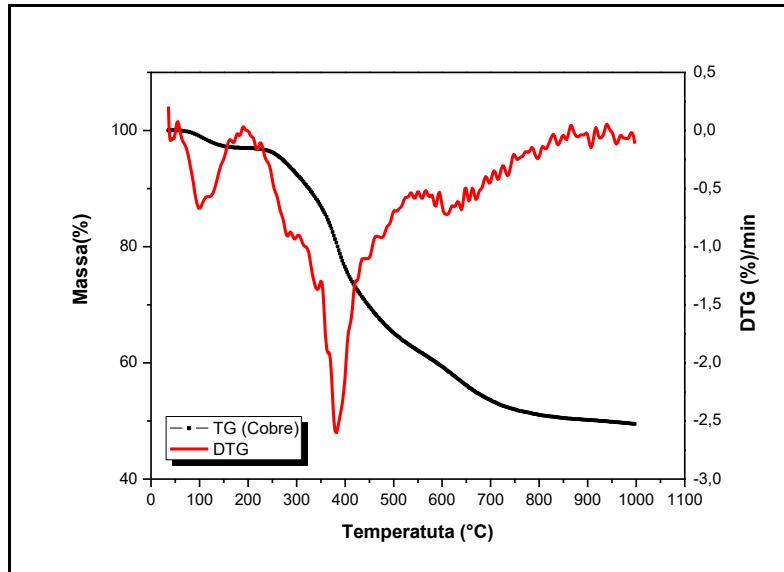


Figura 1 - Termograma do molibdato de estrôncio dopado com cobre calcinado a 230°C por 180 min a 10°C.min⁻¹. Fonte: Autora.

Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 2 apresenta os resultados de DRX para os materiais calcinados a 650°C. Na análise dos picos encontrados, todos, com exceção de um pico por volta de $2\theta = 26^\circ$, corresponderam à carta JCPDS 01-085-0586 que diz respeito ao molibdato de estrôncio, com estrutura tetragonal do tipo Scheelita.

Esta exceção pode indicar a entrada dos metais dopantes na estrutura. Isto seria possível já que o raio atômico do Estrôncio (1,18 Å) é maior se comparado ao dos metais dopantes (Cu = 0,77 Å, Co = 0,75 Å e Zn = 0,74 Å). Quando os íons dopantes tem menor valência comparados com o suporte, como acontece aqui, existe a criação de espaços na estrutura, gerando vacâncias de oxigênio ⁽⁵⁾. Por fim, os valores da intensidade no pico característico do molibdato de estrôncio ($2\theta = 27,677^\circ$) apresentam-se menores para o composto dopado com Cobre, indicando que ele possui uma menor energia de *bandgap*.

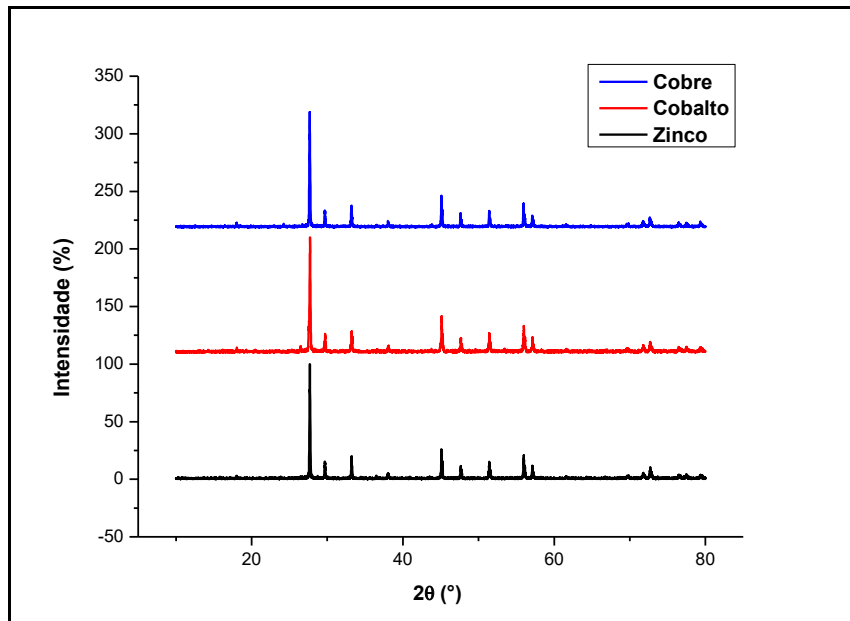


Figura 2 - Difratogramas de Raios-X do molibdato de estrôncio dopado com Cobre, Cobalto e Zinco, respectivamente, calcinados a 650°C por 180 min a 10°C.min⁻¹. (Fonte: Autora).

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A Figura 3 apresenta os resultados obtidos nas análises de MEV dos compostos estudados. No composto dopado com Cobre houve a formação de grãos não uniformes de forma heterogênea, apresentando aglomerado de partículas. Para os dopantes Cobalto e Zinco observam-se aglomerados homogêneos no tamanho das partículas e também aglutinados de átomos.

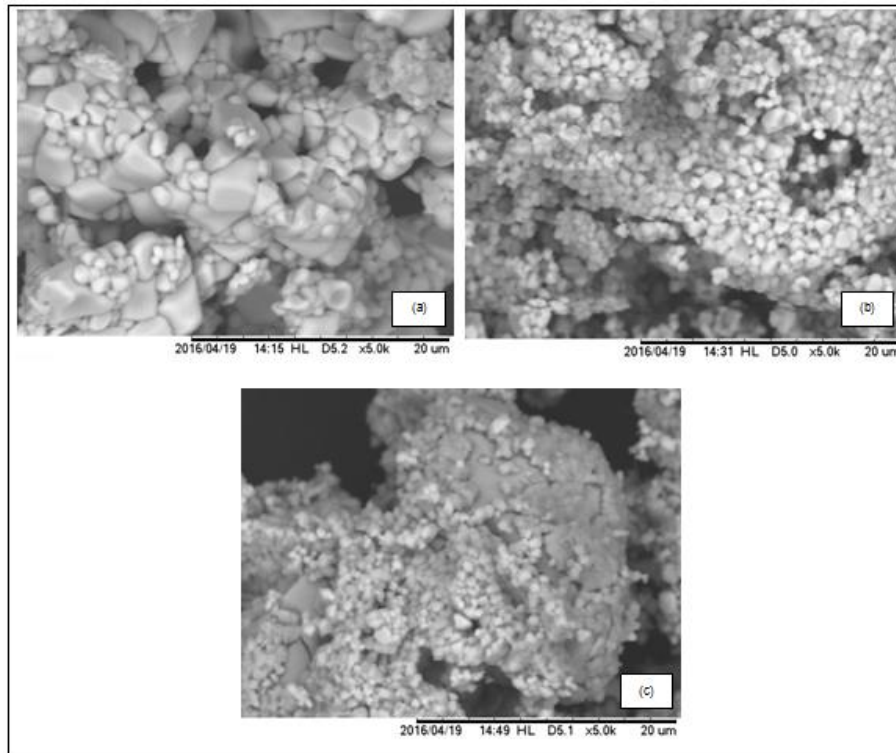


Figura 3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do molibdato de estrôncio dopado com (a) Cobre; (b) Cobalto e (c) Zinco todos com aumento 5000 vezes.

A Tabela 2 apresenta os dados obtidos pela análise de EDS dos compostos sintetizados. Nela são mostrados os valores em porcentagem das composições atômicas esperadas pelos cálculos teóricos, das composições obtidas na síntese e o erro calculado por meio desses valores. Como pode ser visto, o maior erro obtido foi de aproximadamente 3%, o que indica que a síntese obteve grande sucesso e que os valores reais estão bem próximos dos teóricos.

Tabela 1 - Composição elementar analisada por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). (Fonte: Autora).

Dopante Cobre	Molibdênio (Mo)	Estrôncio (Sr)	Cobre (Cu)
% Atômica Esperada	50,00	45,00	5,00
% Atômica Obtida	50,727	44,761	4,512
% Erro	0,727	0,239	0,486
Dopante Cobalto	Molibdênio (Mo)	Estrôncio (Sr)	Cobalto (Co)
% Atômica Esperada	50,00	45,00	5,00
% Atômica Obtida	51,598	41,968	6,434
% Erro	1,598	3,032	1,434

Dopante Cobalto	Molibdênio (Mo)	Estrôncio (Sr)	Cobre (Cu)
% Atômica Esperada	50,00	45,00	5,00
% Atômica Obtida	50,036	44,608	5,356
% Erro	0,036	0,392	0,356

Granulometria por difração a laser

A análise granulométrica indica que a inserção de Cobre na estrutura do molibdato de estrôncio leva a uma maior aglomeração de partículas, com diâmetro médio de 69,71 μm , na distribuição em volume em relação aos aglomerados em comparação aos outros dopantes que foi de 35,16 e 40,66 μm para os materiais dopados com Cobalto e Zinco, respectivamente.

Este fato esta de acordo com o exposto nas micrografias, que indicam que o material dopado com Cobalto e Zinco são compostos de aglomerados de partículas com tamanhos homogêneos, apesar da morfologia de esferas irregulares, diferente do material dopado com Cobre que apresenta grandes aglomerados de partículas com tamanhos heterogêneos e morfologia com formas facetadas.

Outro fator que concorda com o exposto nas micrografias está relacionado ao tamanho dos aglomerados. Para o cobre 95% dos aglomerados apresentaram tamanhos de 225,9 μm , enquanto que para o Cobalto e o Zinco os valores obtidos foram de 105,5 e 116, 2 μm respectivamente.

Espectroscopia na região do UV-Visível

Para determinar o coeficiente de absorção foi utilizado a foi medida da reflectância difusa. Está técnica é uma ferramenta excelente para a amostragem em pó ou materiais cristalinos nos intervalos espectrais estudados no presente trabalho.

Diversos autores utilizam equações para transições eletrônicas, mas não justificam o tipo de transições considerado permitida direta, permitida indireta, proibida direta ou proibida indireta. É importante mencionar que as transições indiretas podem ocorrer simultaneamente com transições diretas, mas eles podem não ser detectadas no espectro de absorção devido a sua alta energia e baixa probabilidade. Por esses e outros motivos, o métodos de Kubelka-Munk

(K-M ou F (R)), mostrado na equação A, oferece grandes vantagens. O método K-M está baseado na seguinte equivalência ⁽⁶⁾:

$$F(R) \cong \alpha = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (A)$$

Onde R é a reflectância e $F(R) \cong \alpha$ é o coeficiente de extinção.

Com o valor da reflectância difusa obtida a energia de bandgap (E_{gap}) dos compostos foi calculada pelo método Wood e Tauc, que fornece a relação mostrada na equação B:

$$\alpha (h\nu) = k. (h\nu - E_{gap})^n \quad (B)$$

Onde h é a constante de Planck ($4,13566733 \cdot 10^{-15}$ eV.s), ν é a frequência (s^{-1}), k é a constante de absorção que depende das propriedades do material estudado e o expoente n pode assumir os valores de $\frac{1}{2}$, 2, $\frac{3}{2}$ e 3, dependendo da natureza da transição eletrônica (permitida direta, permitida indireta, proibida direta ou proibida indireta, respectivamente). Assim sendo, os dados obtidos são apresentados na Tabela 3:

Tabela 3 - Valores de energia de bandgap calculados para os compostos dopados.
(Fonte: Autora).

Metal Dopante	E_{gap} (eV)
Cobre	4,019
Cobalto	4,143
Zinco	4,263

Dessa maneira, o esperado é que o catalisador com o menor *bandgap*, no caso o material dopado com o Cobre, apresente os melhores resultados em relação às atividades fotocatalíticas.

CONCLUSÕES

Através da execução deste trabalho foi possível concluir que a rota de complexação EDTA/Citrato mostrou-se eficiente no uso para a síntese dos

compostos dopados, visto que, após calcinação a 650°C por 180 minutos, observou-se a formação de fases cristalinas, que foram identificadas pelos resultados de difração de Raios-X.

Os resultados sugerem que os compostos têm aplicações apreciáveis em reações fotocatalíticas, se destacado, nesse caso, o molibdato de estrôncio dopado com Cobre, visto que, este produto apresentou o menor valor de *bandgap* frente aos demais estudados.

REFERÊNCIAS

- (1) WEN, Xianghua. Industrial Pollution. Point Sources Of Pollution: Local Effects And It's Control., v. 1, set. 2009. Disponível em: <<http://www.eolss.net/sample-chapters/c09/e4-11-02-00.pdf>>. Acesso em: 01 jun. 2016.
- (2) HAMEED, Abdul et al. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of NiO–Bi₂O₃ nanocomposites. Chemical Physics Letters, [s.l.], v. 472, n. 4-6, p.212-216, abr. 2009.
- (3) NOGUEIRA, Raquel F. P.; JARDIM, Wilson F.. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. Química Nova, v. 21, n. 1, p.69-72, 1998.
- (4) LOPES, F. W. B. ; ARAB, M.; MACEDO, H. P.; DE SOUZA, C. P.; DE SOUZA, J. F.; GAVARRI, J. R. High temperature conduction and methane conversion capability of BaCeO₃ perovskite. Powder Technology, v. 219, p. 186-192, 2012.
- (5) BERGAMASCHI V. S. Preparação e caracterização de catalisadores de metais de transição suportados em zircônia. Uso na reforma a vapor do etanol para obtenção de hidrogênio. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2005.
- (6) LÓPEZ, Rosendo; GÓMEZ, Ricardo. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO₂: a comparative study. Journal of sol-gel science and technology, v. 61, n. 1, p. 1-7, 2012.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF STRONTIUM MOLYBDATE DOPED WITH COPPER, COBALT AND ZINC FOR PURPOSES PHOTOCATALYTIC.

F.B. Dutra⁽¹⁾, M.M.S. Silva⁽¹⁾, A.L.L. Moriyama⁽¹⁾, C.P. Souza⁽¹⁾.

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

Avenida Senador Salgado Filho, S/N, Campus Universitário Lagoa Nova, UFRN, Caixa Postal 1524; Centro de Tecnologia (CT) - Departamento de Engenharia Química (DEQ) - Laboratório de Materiais Nanoestruturados e Reatores Catalíticos (LAMNRC). Natal/RN - Brasil. CEP: 59078-970. Contato: faby_qui@hotmail.com

ABSTRACT

The broad concerns of contemporary society with environmental problems requires legislation and more effective techniques for wastewater treatment. In recent years, ceramic materials that have properties such as high melting points and high stability have been receiving great emphasis in several studies in particular heterogeneous photocatalysis, rapid and efficient method for the complete mineralization of contaminants. In this context, the present work deals with the synthesis and characterization of molybdate Strontium (SrMoO₄) doped with copper, cobalt and zinc for the purpose of photocatalytic studies. The compounds were synthesized by complexation method EDTA / Citrate basic medium. The powders were characterized by Thermogravimetric Analysis (TG), X-Ray Diffraction (XRD), Particle size distribution by laser diffraction, Spectroscopy in the UV-Visible region, Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and Scanning Electron Microscopy (SEM), showing promising results as the crystalline phase of development and potential uses for the purpose of heterogeneous photocatalysis.

Keywords: synthesis, characterization, dopant materials, heterogeneous photocatalysis.