

ANÁLISE DO POTENCIAL DE ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE PÓS ANTIMONIATOS DE ZINCO, COBALTO E COBRE SUBMICROMÉTICOS COM ESTRUTURA TIPO ESPINÉLIO.

Denise Dantas Jerônimo, Marcos Augusto Lima Nobre, Paulo Henrique Vitro, Alan Rogério Ferreira Lima, Celso Xavier Cardoso, Homero Marques Gomes. – Engenharia de Materiais e Metalurgia - Departamento de Física, Química e Biologia – Faculdade de Ciências e Tecnologia – Campus de Presidente Prudente.

Cerâmica à base zinco antimônio com estrutura cristalina tipo espinélio inverso exibem características semicondutoras sendo potenciais sensores de temperatura com coeficiente de temperatura negativo (sensores NTC). Ainda, desempenham uma função fundamental em varistores multicomponentes à base de ZnO com efeitos diretos no controle do desenvolvimento microestrutural. As fases tipo espinélio consistem em um empacotamento de átomos tendo ocupações tetraédricas e octaédricas. A fórmula geral tem a forma AB_2O_4 e a célula unitária contém oito unidades de fórmula, portanto 32 íons O^{2-} . A estrutura consiste em um empacotamento cúbico existindo, de acordo com o número de oxigênios, 64 sítios tetraédricos e 32 sítios octaédricos. Na estrutura tipo espinélio, apenas 8 dos sítios tetraédricos e 16 octaédricos são ocupados [1]. De acordo com a distribuição de cátions nos sítios A e B pode-se subdividi-los entre espinélios normais e inversos. Em um espinélio normal os cátions A ocupam os sítios tetraédricos e os cátions B os sítios octaédricos. Neste caso, como exemplo os cátions A (divalentes) podem ser Mg, Co, Cu, Fe, Ni e Zn e os cátions B (trivalentes) Al, Cr, Ti, Ge. Os espinélios do tipo inverso mostram uma ocupação variável com relação à posição dos cátions B [2,3]. De modo geral, metade dos cátions B ocupam posições tetraédricas, o restante dos cátions posições octaédricas. Uma outra distribuição ocorre configurando uma terceira classe chamada de aleatória, onde a ocupação de sítios octaédricos e tetraédricos é feita por cátions A e B. A fase tipo espinélio inverso com fórmula $Zn_7Sb_2O_{12}$ [4,5] mostra grande potencial para formação de solução sólida. O espinélio exibe interessantes propriedades semicondutoras [6,7]. Do conhecimento dos autores, até o momento nenhuma investigação sobre uma potencial atividade fotocatalítica de espinélios da família $Zn_7Sb_2O_{12}$ em meio aquoso foi realizada. Considerando fotocatalise aplicada à degradação de compostos orgânicos, “Processos Oxidativos Avançados” (POA) são aqueles de maior utilização. Este processo baseia-se na geração de grandes concentrações de radicais hidroxila (OH^\bullet), cujo potencial de oxidação é da ordem de 2,80 V [8]. Os radicais hidroxilas são agentes oxidantes com pequeno tempo de vida, capaz de oxidar orgânicos pela abstração de hidrogênio, em específico. O processo fotocatalítico também se fundamenta na geração de pares elétrons/lacuna (e^-/h^+) quando materiais semicondutores são iluminados com radiação de energia maior ou igual ao do seu *gap*. Este conjunto representa sítios reativos com a capacidade para reduzir ou oxidar substratos de interesse. No entanto, admite-se que a principal via de reação é medida por radicais hidroxila, que surge da reação entre a lacuna fotogeradora e moléculas de H_2O (ou OH^-), previamente adsorvidas na superfície do semicondutor. O TiO_2 , o material mais utilizado para este processo [8-14], quando eletronicamente ativado, através da radiação ultravioleta, o mesmo apresenta um forte potencial de oxidação do par e^-/h^+ representado na equação (1). As reações subsequentes também representam o processo de ativação do TiO_2 pela ação da radiação ultravioleta. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor, como mostrado na equação (4). A Figura 1 representa uma partícula de um semicondutor quando eletronicamente excitado.



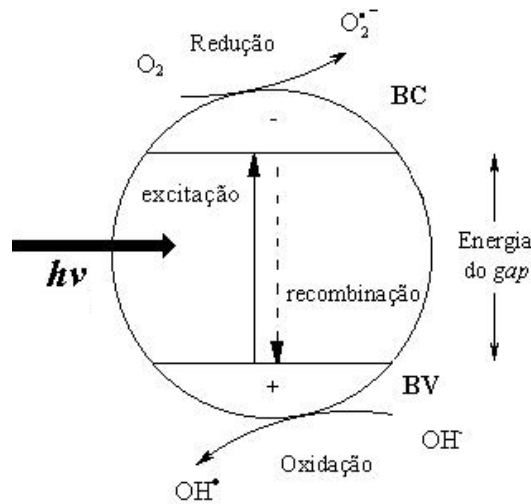


Figura 1.: Esquema representativo para uma partícula de semiconductor quando eletronicamente excitada. Onde BV e BC representam banda de valência e banda de condução respectivamente.

Neste trabalho a atividade catalítica do espinélio de zinco e antimônio dopado com cobalto e cobre foi investigada. O método utilizado para a investigação da atividade fotocatalítica da fase cerâmica tipo espinélio de zinco-antimônio dopada foi a fotocatalise heterogênea.

A fase cerâmica tipo espinélio dopada com cobalto e cobre, $\text{Zn}_4\text{Co}_{1,5}\text{Cu}_{1,5}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, foi obtida por síntese química [15]. Para investigação da atividade fotocatalítica deste material foi utilizado um reator fotocatalítico de baixa potência, e o material a ser degradado foi o corante vermelho de fenol. O reator fotocatalítico de baixa potência possui uma lâmpada de 15 W que emite radiação nos comprimentos de onda entre 100 e 280 nm, comprimento de onda que corresponde à faixa do espectro eletromagnético do ultravioleta C. Desta forma para o estudo da atividade fotocatalítica do espinélio foi utilizado como parâmetro comparativo testes com radiação UV-C e UV-C combinada com TiO_2 (P25 Degussa) em meio básico, por um período de 4 horas. Para o ajuste do pH da solução (pH~9,0) foi utilizada solução de KOH. Para os testes de degradação do corante utilizando apenas radiação UV adicionou-se a solução do corante de concentração 12,5 mg/L, e após a homogeneização do meio ligou-se o reator. Para os ensaios onde houve a combinação de radiação UV e partículas cerâmicas, primeiramente adicionou-se a solução do corante de mesma concentração ao sistema fotocatalítico, e, após a homogeneização do mesmo adicionou-se as partículas cerâmicas na razão de 100 mg/L. Após a completa dispersão das partículas no sistema fotocatalítico o reator foi ligado. A análise do grau de degradação do corante foi realizada por colorimetria, utilizando-se Colorímetro Micronal (modelo B440), sendo que o aparelho foi regulado, em todos os testes com a alíquota inicial (branco) e no comprimento de onda de 480 nm (comprimento de onda onde houve maior absorbância para alíquota inicial). Os valores de absorbância obtidos pelas análises foram transformados em grau de descoloração e em seguida quantificados pelas equações [16] que seguem sendo desta forma possível à montagem do gráfico da Figura 2.

$$D_t = \frac{(A_i - A_t)}{A_i} * 100 \quad (5)$$

onde D_t representa a descoloração em um determinado tempo de experimento (em %), A_i a absorbância inicial e A_t a absorbância ao longo do tempo.

$$C_t = \frac{100C_i - C_i D_t}{100} \quad (6)$$

onde C_t representa a concentração em um determinado tempo de experimento (em mg/L), C_i a concentração inicial do corante na solução e D_t o grau de descoloração em um determinado tempo de experimento.

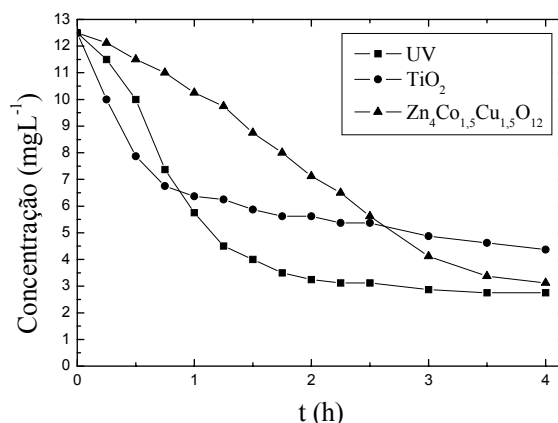


Figura 2.: Curvas de degradação fotocatalítica do corante vermelho de fenol em meio básico.

A Figura 2 mostra que o TiO_2 conduz à maior taxa de degradação no início do processo, quando comparada ao espinélio dopado. Isto sugere que o semicondutor TiO_2 possui um *gap* mais elevado, de tal forma que a radiação UV-C é capaz de promover de forma um pouco mais eficiente a excitação eletrônica, o que deve gerar os radicais hidroxila necessários à oxidação do corante, de acordo com equações (2) e (3). A capacidade máxima de degradação do corante pelo TiO_2 é alcançada em 1h, a partir deste tempo a taxa de degradação diminui. De acordo com a Fig. 2, a ação do espinélio dopado é menos eficiente, quando comparada à ação da radiação UV-C e TiO_2 (P25 Degussa). Este comportamento pode ser atribuído às características semicondutoras do espinélio dopado, em particular ao *gap* ou distância entre as bandas de valência e condução, a qual deve exibir uma pequena magnitude em termos de energia. Desta forma, o catalisador espinélio dopado deve ser ativado eletronicamente, apenas quando irradiado por comprimentos de ondas maiores (como aqueles do espectro UV-A e UV-B). Os comprimentos de onda no espectro UV-A e UV-B possuem uma energia menor, sendo aptos a promover a excitação eletrônica. O espinélio dopado com cobalto e cobre não exibe atividade fotocatalítica em meio aquoso, quando excitado com radiação ultravioleta na região do UV-C. Estudos mais detalhados envolvendo medidas do *gap* do espinélio dopado e sobre o mecanismo da degradação fotocatalítica devem ser realizados para uma melhor compreensão dos dados.

Referências Bibliográficas

- [1] ALCOCK, N. W. **BONDING AND STRUCTURE: structure principles in inorganic and organic chemistry**, ELLIS HORWOOD SERIES IN INORGANIC CHEMISTRY, 1ed. ELLIS HORWOOD, 1990, p. 261.
- [2] NAVROTSKY, A.; KLEPPA, O. J. The Thermodynamics of Cation Distributions in Simple Spinel. **Journal of the Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 29, p. 2701-2714, 1967.
- [3] COOLEY, R. F.; REED, J. S. Equilibrium Cation Distribution in NiAl_2O_4 , CuAl_2O_4 and ZnAl_2O_4 Spinels, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 55, p. 395-398, 1972.

- [4] LINARES, R. C.; MILLS, A. D. Growth of $7\text{ZnO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$, **Acta Crystallographic**, v. 15, 1962.
- [5] SAALFELD, H. Einige Strukturdaten Zum Spinell $7\text{ZnO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$, **Acta Crystallographic**, v. 16, 1963.
- [6] NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. Thermistor Ceramic with Negative Temperature Coefficient based on $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$: An Inverse Spinel-Type Phase, **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 03, 2002.
- [7] NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. Grain boundary Electric Characterization of $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ Semiconducting Ceramic: A Negative Temperature Coefficient Thermistor, **Journal of Applied Physics** v. 93, n. 09, 2003
- [8] TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Caderno Temático Volume 3 – Processos Oxidativos Avançados. Universidade de Campinas UNICAMP (2004)
- [9] ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de Fotodegradação de Compostos Orgânicos Catalisada por TiO_2 , **Química Nova**, v. 21 [3], p. 319 – 325 (1998).
- [10] MACHADO, A. E. H.; MIRANDA, J. A.; FREITAS, R.F.; DUARTE, E. T. F. M.; FERREIRA, L. F.; ALBUQUERQUE, Y. D. T.; RUGGIERO, R.; SATTTLER, C.; OLIVEIRA, L. Destruction of the Organic Matter Present in the Effluent from a Cellulos and Paper Industry Using Photocatalysis, **Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry**, v. 155, p. 231 – 241 (2003).
- [11] LACHHED, H.; PUZENAT, E.; HOUAS, A.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. Photocatalytic Degradation of Various Types of Dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in Water by UV-irradiated Titania, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 40, p. 75 – 90 (2002).
- [12] ILISZ, I.; DOMBI, A.; MOGYRÓSI, K.; FARKAS, A. DÉKÁNY, I. Removal of 2-chlorophenol from Water by Adsorption Combined with TiO_2 Photocatalysis, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, p. 247 – 256 (2002).
- [13] TANAKA, K.; REDDY, K. S. N. Photodegradation of Phenoxyacetic Acid and Carbamate Pesticides on TiO_2 , **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, p. 305 – 310 (2002).
- [14] INAGAKI, M.; NAKAZAWA, Y.; HIRANO, M.; KOBAYASHI, Y.; TOYODA, M. Preparation of Stable Anatase-type TiO_2 and its Photocatalytic Performance, **International Journal of Inorganic Materials**, v. 3, p. 809 – 811 (2001).
- [15] NOBRE, M. A. L. **Estudo da Formação de Fases no Sistema $\text{ZnO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ por Síntese Química e Efeito de Cátions de Metais de Transição sobre a Cristalinidade**. 1995. Dissertação (Mestrado em Química) Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos – SP, Universidade Federal de São Carlos.
- [16] SANROMÁN, M. A.; PAZOS, M.; RICART, A. T.; CAMESELLE, C. Electrochemical decolourisation of structurally different dyes, **Chemosphere** v.57, p. 233 – 239, 2004.