

INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE $\text{CaTiO}_3@ZnS$ PARA APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE

LISIANE DE OLIVEIRA DIEHL¹; CÁTIA LIANE ÜCKER¹; FÁBIO CALCAGNO RIEMKE¹; CRISTIANE RAUBACH RATMANN¹

¹Universidade Federal de Pelotas, Engenharia de Materiais, CDTec, Pelotas, RS, Brasil –
lisiane.diehl@hotmail.com, catiaucker@gmail.com, fabio.riemke@gmail.com, cricawr@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

O material cerâmico titanato de cálcio (CaTiO_3) foi escolhido pois possui estrutura tipo perovskita com propriedades elétricas para aplicações tecnológicas. Para a indústria cerâmica e eletrônica, pesquisas com perovskita tem aumentado sua importância devido à propriedade fotoluminescente observada nesses materiais (VIEIRA, 2015).

Materiais com estrutura perovskita são potenciais catalisadores para prevenir a emissão de componentes poluentes no meio ambiente. O CaTiO_3 tem sido amplamente utilizado em dispositivos eletrônicos e é um componente do Synroc (tipo de rocha sintética usada para armazenar resíduos nucleares) (RINGWOOD; KESSON; REEVE; LEVINS; RAMM; LUTZE, 1988). Vários métodos têm sido propostos para a síntese desses materiais visando produzir materiais homogêneos com tamanho de partícula manométrico (WANDERLEY; BORGES, 2013).

Neste trabalho o pó cerâmico de titanato de cálcio foi sintetizado pelo método dos precursores poliméricos, pois tem a vantagem de ser técnica de síntese simples, apresentar alta homogeneidade do material obtido, obter materiais manométricos, facilidade para inserção de dopantes desejados e um bom controle da composição dos pós. Este método é baseado na quelação dos cátions por ácido cítrico em etileno glicol. (SCHUUR; GRUYTHUYSEN; WESSELINK, 2000., MJÖR, 2002). Posteriormente, foi aplicado um revestimento profundo com acetato de zinco através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas (FLORES; RAUBACH; GOUVEA; LONGO; CAVA; MOREIRA, 2016) a fim de produzir um estudo comparativo para aplicação em fotocatálise. Para realização desse estudo, as amostras foram caracterizadas por difração de raios-x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2. METODOLOGIA

O titanato de cálcio foi obtido utilizando os reagentes ácido cítrico anidro ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), etileno glicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), nitrato de cálcio tetrahidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e isopropóxido de titânio $[\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]$. Para definir a quantidade de cada elemento na reação química para se obter o titanato de cálcio, foram feitos cálculos estequiométricos com a proporção em massa de etileno glicol/ácido cítrico fixado em 60:40.

Feitas as proporções, as quantidades de massas do ácido cítrico anidro, nitrato de cálcio tetrahidratado foram pesadas. Primeiro, o ácido cítrico anidro foi adicionado com água destilada em um becker sobre uma placa aquecida a 150°C e agitação constante.

Com os reagentes completamente dissolvidos em água, adicionou-se 34,41 ml de etileno glicol. Este reagente é adicionado para que tenha o rompimento das ligações duplas existentes, iniciando o processo de polimerização.

Logo após a inserção do etileno glicol, foi adicionado o isopropóxido de titânio, gotejando lentamente para a formação de um precipitado contendo partículas maiores e homogêneas. Após esse processo, a solução fica sob agitação e aquecimento para a evaporação do solvente formando um líquido viscoso levemente branco.

Posteriormente, foi levado ao forno para ser termicamente tratado. Foi feita a pré-calcinação de 400°C, com uma taxa de 10°C/min por 2 horas para eliminação parcial do material orgânico. O pó resultante foi submetido à calcinação de 500°C por 2 horas, posteriormente a 800°C e 1200°C por 3 horas, com a taxa de 10°C/min com objetivo de realizar o estudo comparativo de formação de fases nas temperaturas determinadas.

O pó de titanato de cálcio calcinado a 800°C, foi misturado com 20mL de água destilada colocando no equipamento Ultrassom por 10 minutos para haver dispersão do material. Em outro recipiente foi colocado acetato de zinco ($\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4$) e tioureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$), em proporções, misturando em 50 mL de água destilada sob agitação magnética até completa solubilização.

As duas soluções foram inseridas na célula reacional, acoplada e vedada. Então, foi colocado no micro-ondas para realizar o recobrimento das partículas de CaTiO_3 a uma temperatura de 140 °C por 30 minutos. Após foi feita a medição do pH, que esteve primeiramente em 5. Para neutralizar foram feitas duas lavagens de 5 minutos cada em uma centrífuga. A solução neutralizou em $\text{Ph}=6,7$, e foi levada para secagem em uma estufa sob temperatura de 60 °C. O produto final desse processo foi as partículas de CaTiO_3 recobertas por partículas de ZnS.

Em seguida os pós de $\text{CaTiO}_3@\text{ZnS}$ foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A técnica de difração de raios-x permite a identificação da estrutura e das fases cristalinas formadas existentes no material. A análise da fase cristalina do pó mostrou o titanato de cálcio indicado pelos principais picos, 33°, 48°, 59° 2 θ nas diferentes temperaturas. O pó apresentou picos secundários no, 38° e 41° 2 θ que representa o óxido de cálcio (CaO) e o óxido de titânio (Ti_2O_3) respectivamente conforme mostrado na figura 1.

O que difere a amostra de 800 °C revestida por micro-ondas é o pico em 37° 2 θ , que segundo a literatura corresponde a fase cristalina do ZnS, identificado no gráfico.

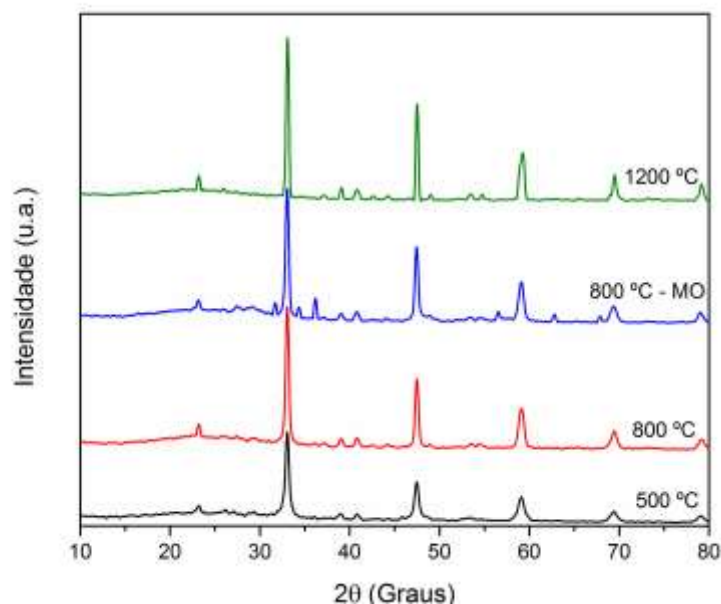


Figura 1 DRX em diferentes temperaturas

Na Figura 2 (A) observam-se as características morfológicas obtidas a partir das micrografias para as amostras de CaTiO_3 com fator de ampliação igual 10.000X, preparadas pelo método dos precursores poliméricos, (B) pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

Os grãos apresentaram formas esféricas, a proximidade sugere a formação de pescoços nota-se também poros distribuídos com diferentes tamanhos e de forma homogênea.

Outro parâmetro que será possível avaliar com a variação da temperatura se espera uma mudança no tamanho e forma dos grãos de CaTiO_3 .

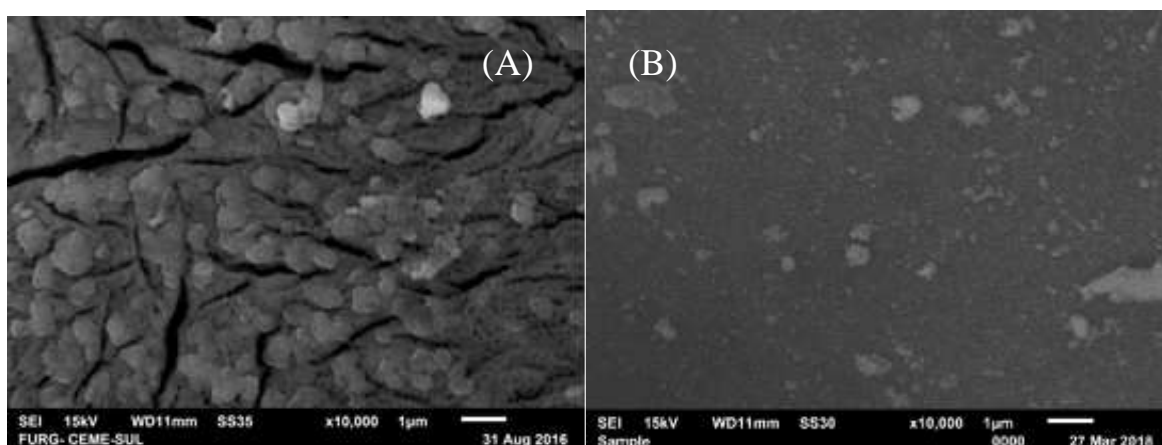


Figura 2 - MEV das amostras a 800°C A) CaTiO_3 B) $\text{CaTiO}_3@ZnS$, com aumento x10,000

4. CONCLUSÕES

No método dos precursores poliméricos, obtém-se na primeira fase, compostos organometálicos, que por sua vez reagindo com etileno glicol, formam uma estrutura polimérica. Após a polimerização com etileno glicol obteve-se o titanato de cálcio na fase cristalina pela calcinação do material orgânico presente na resina. No revestimento por micro-ondas, a fase referente a ZnS apresentou como fase minoritária.

Na caracterização do DRX a alta intensidade em 35 theta significa um ordenamento de estrutura de nível atômico, verificando uma célula unitária. Portanto, o CaTiO_3 tem fase cristalina.

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) os aglomerados de partículas foram observados e o tamanho dos grãos variaram. Com o revestimento por micro-ondas foi possível verificar partículas diferentes, que caracterizava possível presença do ZnS na superfície dos grãos de CaTiO_3 .

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FLORES, E.M.; RAUBACH, C.W.; GOUVEA, R.; LONGO, E.; CAVA, S.; MOREIRA, M.L. Optical and structural investigation of ZnO@ZnS core-shell nanostructures **Materials Chemistry and Physics**, Brazil, 173 (2016) p. 347-354.

RINGWOOD, A.E.; KESSON, S.E.; REEVE, K.D.; LEVINS, D.M.; RAMM, E.J., in: LUTZE, W.R.C. Ewing (Eds.), **Radioactive Waste Forms for the Future**, Elsevier, Amsterdam, 1988, p. 233.

VIEIRA, F.P. **Propriedades biológicas e físico-químicas de biomateriais experimentais para proteção do complexo dentinho-pulpar**. Londrina, 2015. Tese (Doutorado). Odontologia. Dentística. Em Universidade Norte do Paraná - Programa de Pós-Graduação em Odontologia da Universidade Norte do Paraná – UNOPAR.

WANDERLEY, J.B.M.; BORGES, F.M.M. Síntese e estudo microestrutural de perovskita do tipo $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MO}_3$ (M = Co ou Mn) com gelatina como precursor orgânico para aplicação em catálise automotiva. **Cerâmica**, Brasil, v.59, n.1, p.156-159, 2013.

6. AGRADECIMENTOS

