

Estabilização do Polimorfo Anatase do Dióxido de Titânio Através da Adição de La^{3+} , Cu^{2+} , Ba^{2+} e Sr^{2+} .

Marina Moraes Leite¹ (IC), Flávio Maron Vichi^{1*} (PQ), Eduardo J. S. Vichi (PQ)². E-mail: fmvichi@iq.usp.br

¹ Instituto de Química – USP; Av. Prof. Lineu Prestes, 748, Butantã, São Paulo, SP

² Instituto de Química – UNICAMP, Cidade Universitária Zeferino Vaz, Barão Geraldo, Campinas, SP

Palavras Chave: Processo sol-gel, automontagem com surfactante, método da combustão.

Introdução

Catalisadores são materiais essenciais para o desenvolvimento de processos de alta eficiência e baixo custo. O objetivo principal desse trabalho é a estabilização do polimorfo anatase do TiO_2 para aplicação em processos catalíticos e fotocatalíticos. Para isso, foram utilizados o processo sol-gel^{1,2} e as sínteses por combustão³ e por automontagem com surfactante, e alguns cátions modificadores: La(III) , Cu(II) , Ba(II) e Sr(II) .

Os materiais obtidos foram analisados por difratometria de raios-x e medida da área superficial. Além disso, foi testada sua capacidade de catalisar ou não a reação desejada.

Resultados e Discussão

Foram preparadas amostras de TiO_2 modificado com os diferentes metais, em diferentes concentrações (em mol): 1%, 5% e 10% de La, 5% de La e 1% de Cu, 5% de La e 5% de Cu, 25% de La com 25% de Cu e 25% de Ba, 25% de La com 25% de Cu e 25% de Sr, e ainda 50% de mistura equimolar de La, Cu e Sr – todas obtidas via sol-gel. Através da síntese por combustão foram obtidas amostras contendo 1% de La com 1% de Cu e 1% de Ba. Essas sínteses foram realizadas utilizando uréia ou glicina como combustível. Além disso, também foi feita uma síntese via sol-gel com surfactante, contendo 1% de La, 1% de Cu e 1% de Ba.

Todas as amostras foram calcinadas em diferentes temperaturas (200°C, 500°C e 700°C, ou 450°C e 650°C).

Difratogramas de raios-x mostraram aumento da cristalinidade do material com o aumento da temperatura de calcinação. Além disso, em todas as amostras obtidas via sol-gel, existe uma tendência à formação da fase rutilo (pico principal em $2\theta = 27,5^\circ$) apenas nas temperaturas mais altas, enquanto que em baixas temperaturas (200°C) predomina a fase anatase (pico principal em $2\theta = 25,4^\circ$).

Já os difratogramas de XRD das amostras obtidas via automontagem com surfactante ou via combustão com adição de 1% de bário mostram um predomínio da anatase mesmo em altas temperaturas. Temos, portanto, um forte indício de que a adição deste

metal, mesmo em pequena quantidade, resulta na estabilização da fase anatase a altas temperaturas.

A área superficial (método BET) foi determinada em algumas amostras. Os resultados estão na Tabela 1.

Tabela 1. Área superficial de TiO_2 dopado com La e Cu, m^2g^{-1} .

	Xerogel	200°C	500°C	700°C
La1%	259,8	258,0	62,0	15,2
La 5%	259,0	239,6	86,6	27,5
La 10%	217,3	214,5	112,8	45,3
La5%, Cu1%			81,6	20,5

Nota-se que, quanto maior a temperatura, menor a área superficial. Observamos, entretanto, que a presença de quantidades crescentes de La inibe o colapso da estrutura porosa, já que a queda na área superficial é bem menos pronunciada.

A atividade catalítica na oxidação de CO a CO_2 foi testada em suportes cerâmicos impregnados com o material, dentro de um forno tubular, por onde passa um fluxo de CO misturado com ar. Foram feitas medidas de concentração de CO (em ppm) em diferentes temperaturas. Nenhuma amostra mostrou eficiência comparável à dos catalisadores comerciais, embora tenha sido observada uma pequena redução na quantidade de CO.

Conclusões

A DRX mostra que a presença de Ba estabiliza a fase anatase, mesmo em altas temperaturas. Resultados de área superficial mostram que a dopagem com La inibe o colapso da estrutura porosa. A atividade catalítica na oxidação de CO foi abaixo da esperada.

Bibliografia

¹ Hench, L. L.; West, J. K. *Chem. Rev* **1990**, 90, 33.

² Baiju, K.V.; Sbu, C.P.; Rajesh, K.; Pillai, K. P.; Mukundan, P.; Warriar, K.G.K.; Wunderlich, W. *Materials Chemistry and Physics* **2005**, 90, 123.

³ Sivalingam, G.; Negaveni, K.; Hedge, MS.; Madras, G. *Applied Catalysis B* **2003**, 45, 23