



PREPARAÇÃO E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO ESTANATO DE ZINCO

Edson L. Foletto^{1*}, Felipe B. Krusche¹, Juarez F. Löff¹, Fabrício Simon¹, Carlos E. da Silva², Claudiosir R. dos Santos³, João T. de Oliveira³, Sérgio L. Jahn¹

¹ Departamento de Engenharia Química

² Departamento de Engenharia Civil

³ Departamento de Física

Universidade Federal de Santa Maria - Centro de Tecnologia

CEP: 97105-900 – Santa Maria – RS

E-mail: foletto@smail.ufsm.br

Resumo - Abstract

Amostras do espinélio estanato de zinco (Zn_2SnO_4) foram preparadas pelo processo hidrotérmico a 200 °C. A influência das condições de síntese tais como concentração do agente mineralizante (NaOH) e tempo reacional (24 e 72 h) sobre a formação do Zn_2SnO_4 foi investigada. A estrutura cristalina das amostras foi caracterizada por difração de raios-X. A atividade fotocatalítica das amostras foi testada através da degradação em fase líquida de um corante solúvel em água (Luganil Black TSU) sob radiação de luz UV. Os resultados mostraram que o Zn_2SnO_4 pode decompor o corante em solução aquosa após 60 minutos de irradiação e pode atingir cerca de 100 % de degradação.

Spinel zinc stannate (Zn_2SnO_4) were prepared by a hydrothermal process at 200 °C. The influence of reaction conditions such as concentrations of mineralizer (NaOH) and reaction times (24 e 72 h) on the formation of Zn_2SnO_4 was investigated. The crystal structure of the samples was characterized by X-ray diffraction. The photocatalytic activity of the samples was appraised by means of the liquid phase degradation of water soluble dye (Luganil Black TSU) under UV light irradiation. The results showed that Zn_2SnO_4 can decompose dye in water solution after 60 minutes and the degradation can reach about 100 %.

Palavras-Chave: síntese, estanato de zinco, fotocatalise heterogênea

Introdução

Degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos em água e ar usando materiais semicondutores tem sido alvo de estudos nas duas últimas décadas [1,2]. Estudos mostram que os semicondutores podem degradar muitos tipos de poluentes orgânicos tais como detergentes, corantes, pesticidas e componentes orgânicos voláteis sob irradiação UV. Vários estudos sobre a fotodegradação catalítica de corantes tem sido reportados [3-6]. Diversos óxidos e sulfetos semicondutores (TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , ZnS , CdS) têm sido estudados, mas devido às suas propriedades, excepcional importância é atribuída ao dióxido de titânio (TiO_2);

em geral, é utilizado em suspensões aquosas ou num suporte fixo e inerte (vidro, teflon, fibras, carvão ativado, etc.) em reatores de configuração específica [7]. Semicondutores modificados com metais nobres apresentam-se como materiais promissores para a maximização da atividade em reações fotocatalíticas. Semicondutores dopados com íons metálicos (Pt, Au, Co, Cu) tem sido uma rota alternativa em potencial para o melhoramento da fotoatividade do TiO_2 [8-12]. Entretanto, a pesquisa para novos materiais em fotocatalise heterogênea com alta performance tem sido alvo de interesse nos últimos anos.

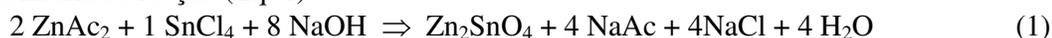
O óxido ternário estanato de zinco (Zn_2SnO_4) possui propriedades diamagnéticas e semicondutoras [13-15]. É um material de uso importante em tecnologias avançada, tais como sensor de gases [16], ânodo para baterias de íon-Li [17] e como catalisadores da decomposição de benzeno em soluções aquosas [18]. É usualmente preparado pela reação em estado sólido entre ZnO e SnO_2 , a altas temperaturas (acima de $1000\text{ }^\circ\text{C}$) [19]. Entretanto, este método convencional apresenta como desvantagem a evaporação parcial de ZnO e, como resultado, a formação de uma certa quantidade de SnO_2 residual presente no produto, dificultando assim, a obtenção de uma fase pura e bem cristalina [20]. Métodos hidrotérmicos tem mostrado ser um nova rota para a obtenção de uma fase mais pura.

Este trabalho teve como objetivo sintetizar o Zn_2SnO_4 pelo método hidrotérmico verificando a influência da concentração de NaOH no meio reacional e do tempo reacional (24 e 72 h) para a formação desse material. As amostras foram usadas como catalisadores para a fotodegradação de corante em solução aquosa.

Experimental

Preparação da fase Zn_2SnO_4

A síntese do espinélio Zn_2SnO_4 foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Lou et al.[21]. A composição do meio reacional empregada foi a seguinte: $1\text{SnO}_2:2,33\text{ZnO}:360\text{H}_2\text{O}:\text{XNaOH}$ onde: $X = 13, 15,5$ e 18 , correspondendo a razões OH^-/SnO_2 de $5, 7,5$ e 10 , respectivamente. O excesso de OH^- foi calculado com base na estequiometria da reação (Eq. 1).



Os reagentes de grau analítico acetato de zinco ($\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), tetracloreto de estanho ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), hidróxido de sódio e água deionizada foram usados como materiais de partida para a síntese. Soluções aquosas desses reagentes foram preparadas. A solução aquosa de acetato de zinco foi adicionada lentamente sobre a solução aquosa de tetracloreto de estanho sob agitação. A seguir, adicionou-se lentamente a solução de NaOH sobre a mistura. O gel formado foi acondicionado em copos de teflon e posteriormente acoplados a autoclaves de aço inoxidável. Na seqüência as autoclaves foram acondicionadas em estufa, previamente aquecida a 200°C e mantidas sem agitação por períodos de 48 h e 72 h. Após a reação, as autoclaves foram esfriadas sob água corrente. O precipitado foi filtrado, lavado com água destilada, e seco em estufa à $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. As amostras foram designadas de E5-48; E7,5-48; E10-48, E5-72; E7,5-72; E10-72, onde 5, 7,5 e 10 correspondem às razões OH^-/SnO_2 , e 48 e 72, aos tempos reacionais.

Caracterização

As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X em difratômetro Shimadzu XD-7A usando radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 0,1504\text{ nm}$), a 30 KV e 20 mA, com velocidade de varredura de $3^\circ/2\theta\text{ min}^{-1}$.

Ensaio de Atividade Fotocatalítica

A atividade fotocatalítica do Zn_2SO_4 foi avaliada pela degradação do corante Luganil Black TSU, fornecido pela BASF S.A. Os experimentos foram realizados em um reator fotoquímico convencional constituído de um vaso de vidro de 0,5 L de volume útil, encamisado com parede dupla para recirculação de água, a fim de manter a temperatura no interior do reator a $25 \pm 1^\circ C$; esse sistema dispõe de uma fonte de radiação policromática UV/Visível, assegurada por uma lâmpada de vapor de mercúrio da marca Philips de 80 W de potência. A lâmpada é suportada por um tubo de quartzo, que é mergulhado no reator permitindo a irradiação do seu interior de forma uniforme. Todas as condições experimentais foram mantidas constantes: 400 mL de suspensão, 50 mg/L de corante e 100 mg/L de catalisador. A reação fotocatalítica foi de 2 h. A temperatura de todos os experimentos foi de $25^\circ C$. O reator foi fechado e agitado continuamente após a introdução do catalisador. Amostras de 10 mL de suspensão foram retiradas em tempos pré-determinados com o uso de uma pipeta e imediatamente centrifugadas. A absorvância da suspensão e da solução inicial foi determinada através do uso de um espectrofotômetro Femto, modelo 700 Plus, no comprimento de máxima absorvância do corante ($\lambda_{m\acute{a}x} = 375$ nm). A taxa de degradação do corante foi definida em termos de porcentagem de remoção de cor, obtida através da seguinte expressão:

$$\% \text{ de remoção de cor} = (A_0 - A)/A_0 \times 100$$

onde: A_0 é a absorvância da solução inicial e A é a absorvância da solução após degradação fotoquímica. Ensaio comparativo foram realizados nas mesmas condições experimentais, porém um foi feito com catalisador e o outro sem (branco).

Resultados e Discussão

O cálculo do rendimento para a formação de sólidos do processo reacional foi baseado na diferença de massa entre o valor teórico a ser obtido, calculado a partir da composição molar da mistura reacional, e o valor obtido experimentalmente. Os valores encontram-se na Tabela 1.

Através dos resultados da Tabela 1 observa-se que o processo reacional que obteve maior rendimento na formação de sólidos foi aquele em que se usou um menor teor de OH^- livre, independentemente do tempo reacional. Este comportamento pode ser atribuído a maior solubilidade dos cristais no meio mais alcalino. Comparando as respectivas amostras com diferentes tempos reacionais, observa-se que os valores de rendimento foram similares, o que indica que o tempo reacional interfere muito pouco neste parâmetro.

Tabela 1. Rendimento de sólidos formados no processo reacional.

Amostra	Valor teórico* (gramas)	Valor experimental (gramas)	Rendimento (%)
E5-48	1,522	1,4	92,0
E7,5-48	1,478	1,11	75,1
E10-48	1,501	0,82	54,6
E5-72	1,522	1,41	92,6
E7,5-72	1,478	1,18	79,8
E10-72	1,501	0,8	53,3

* Calculado com base na massa de óxidos adicionada ao meio reacional.

Na Figura 1 são apresentados os difratogramas das amostras sintetizadas com diferentes razões OH⁻/SnO₂ e em diferentes tempos reacionais. Pode-se observar para ambos os períodos de cristalização, que ocorreu a formação do espinélio Zn₂SnO₄ (carta JCPDS, PDF n. 74-2184), sendo que o pico em $2\theta \approx 34,4^\circ$ (ombro) muda de intensidade com a alcalinidade empregada no meio reacional, e que a amostra com razão OH⁻/SnO₂ = 7,5 apresenta a maior intensidade para este pico. A presença de óxido de zinco (ZnO, carta JCPDS, PDF n. 36-1451), que é empregado em excesso, dificulta a interpretação dos resultados já que os picos de difração dos dois materiais se sobrepõe. Fang et al. [22] observaram que existe uma concentração ótima de NaOH para a formação da fase espinélio pura e que em concentrações acima de um certo valor ocorre a formação de ZnO puro, como ocorrido neste trabalho. Nas duas Figuras (a) e (b) observa-se que os picos em $2\theta = 34,4^\circ$ para as amostras com razão OH⁻/SnO₂ = 7,5 (amostras E7,5-48 e E7,5-72) são mais pronunciados em relação às outras, o que levou essas amostras a apresentarem um maior potencial de remoção de cor nos ensaios de degradação fotocatalítica, apresentados a seguir.

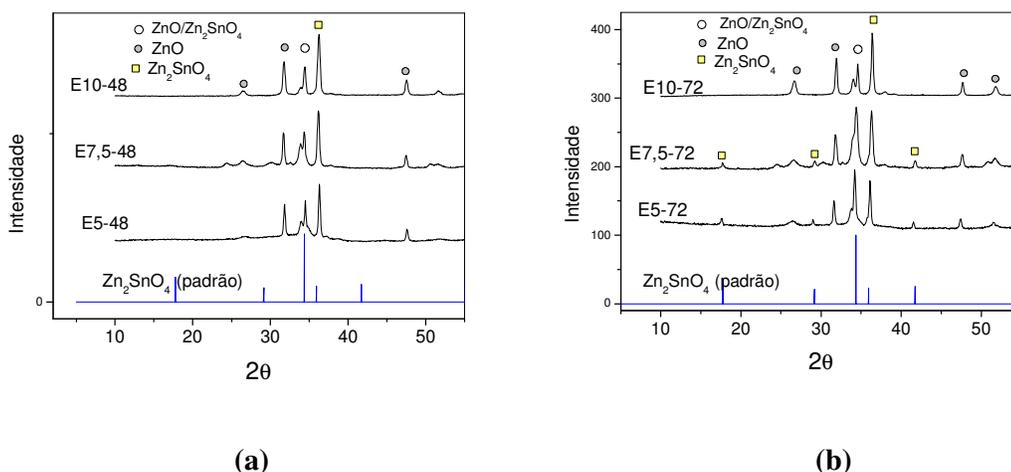


Figura 1. Difratogramas de raios-X das amostras sintetizadas com (a) 48 h e (b) 72 h.

Nas Figuras 2 e 3 são apresentados os resultados de degradação do corante em função do tempo para as diferentes amostras preparadas nos tempos de 48 e 72 h, respectivamente. Observa-se que o tempo de irradiação influencia significativamente na degradação do corante, na presença do catalisador, aumentando com o tempo de reação. Na ausência do catalisador (ensaio chamado de “branco”), somente com luz UV, a fotodegradação foi insignificante, atingindo no máximo 10% de remoção de cor em 60 minutos, resultado similar ao observado por Lou et al. [21]. Isto demonstra que a presença de catalisador, bem como da luz UV é indispensável para a reação fotocatalítica com o objetivo de degradar o corante em solução aquosa. Lou et al. [21] observaram que a taxa de degradação para diversos corantes em concentrações de 20mg/L pode atingir cerca de 100% após irradiação de 2h com uma lâmpada de mercúrio de 300W, quando o conteúdo de catalisador é de 40 mg/L. Constatou-se também que a amostra sintetizada com razão OH⁻/SnO₂ = 7,5 apresentou a maior atividade catalítica (Fig. 4), sendo que àquelas sintetizadas com 48 h foram mais ativas do que às sintetizadas com 72 h. Os resultados de atividade catalítica apresentaram correlação com a maior intensidade no pico de difração em $2\theta \approx 34,4^\circ$.

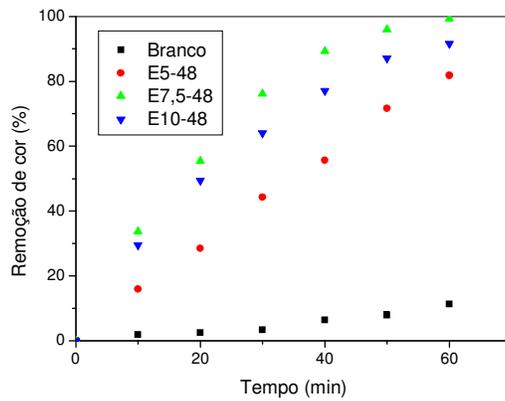


Figura 2. Remoção de cor em função do tempo para as amostras sintetizadas com 48 h.

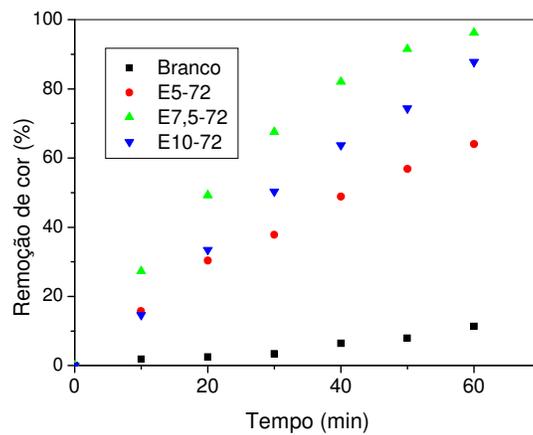


Figura 3. Remoção de cor em função do tempo para as amostras sintetizadas com 72 h.

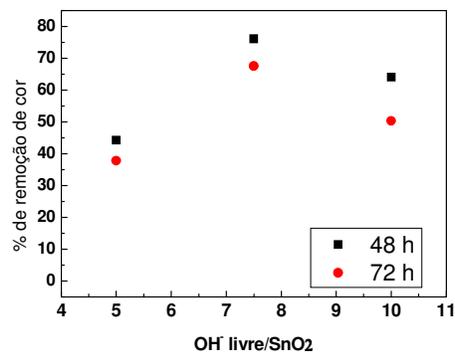


Figura 4. Remoção de cor em função da razão OH livre/SnO₂ para as amostras sintetizadas com 48 e 72 h, para 30 minutos de ensaio de remoção de cor.

Conclusões

Neste trabalho prévio procurou-se sintetizar a fase espinélio (Zn_2SnO_4) pura, o que não ocorreu devido a presença residual do ZnO não reagido. Entretanto, esse material demonstrou-se ter alta atividade fotocatalítica na degradação do corante Luganil Black TSU. Observou-se que a concentração do agente mineralizante no meio reacional é de fundamental importância na obtenção da fase pura, o que levará o grupo de pesquisadores a realizar novos ensaios de síntese para o alcance de tal objetivo, sendo que já se pode relatar previamente que a redução da concentração de NaOH na mistura reacional poderá levar à formação de uma fase mais pura.

Referências Bibliográficas

1. K. Nagaveni; G. Sivalingan; G. Madras. *Environ. Sci. Technol.* 38 2004, 38, 1600.
2. X.Z. Li; H. Liu; H.J. Tong. *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37, 3989.
3. A. Akiol; H.C. Yatmaz; M. Bayramoglu. *Appl. Catal. B: Environ.* 2004, 54, 19.
4. S. Chakrabarti; B.K. Dutta. *J. Hazard Mater.* 2004, 112, 269.
5. C. Hachem, F. Bocquillion, O. Zahraa. *Dyes Pigments* 2001, 49, 117.
6. T. Sauer; G.C. Neto; H.J. Jose, R.F.P.M. Moreira. *J. Photochem. Photobiol. A* 2002, 149, 147.
7. L.M.T. Guise, L.M.T. Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho, Portugal, 2003.
8. F. Caimei; X. Peng; S. Yanping. *Journal of Rare Earths* 2006, 24, 309.
9. G. Colón; M. Maicu; M.C. Hidalgo; J. Navío. *Appl. Catal. B: Environm.* 2006, 67, 41.
10. G.L. Kryukova; G.A. Zenkovets; A.A. Shutilov; M.W. Wilde; K. Günther; D. Fassler. *Appl. Catal. B: Environm.* 2006, 71, 169.
11. A. Sclafani; J.M. Herrmann. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 1998, 113, 181.
12. V. Subramanian, E.E. Wolf, P.V. Kamat, *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 11439.
13. T.F.W. Barth; E. Posnjak; Z. Kristallogr. 1932, 82, 325.
14. P. Poix, *Ann. Chim. (Paris)* 1965, 10, 49.
15. W.W. Coffen. *J. Am. Ceram. Soc.* 1953, 36, 207.
16. J.H. Yu; G.M. Choi. *J. Electroceram.* 2002, 8, 249.
17. F. Belliard; P.A. Connor; J.T.S. Irvine. *Solid State Ionics.* 2000, 135, 163.
18. C. Wang; X. Wang; J. Fu. *J. Mater. Sci.* 2002, 37, 2989.
19. T. Hashemi; H.M. Al-Allak; J. Illingsworth; A.W. Brinkman; J. Woods. *J. Mater. Sci. Letters* 1990, 9, 776.
20. I. Stambolova; Ya. Tsvetanova; P. Peshev. *J. Alloys Compounds (Letter)* 2005, 39, L1.
21. X. Lou; S. Liu; Q. Gao. *Mat. Sci. Engineering A* 2006, 432, 221.
22. J. Fang; A. Huang; P. Zhu; N. Xu, J. Xie; J. Chi; S. Feng; R. Xu; M. Wu. *Materials Research Bulletin* 2001, 36, 1391.