



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA DO SUBSTRATO NA FOTOATIVIDADE DE ÓXIDOS NANOTUBULARES CRESCIDOS ANODICAMENTE SOBRE LIGA Ti7Nb.

GOMES MLM¹, BALDAN MR² e RODRIGUES CA¹.

¹ Universidade Federal de São Paulo, Campus Diadema, Departamento de Engenharia Química, Laboratório de Engenharia e Controle Ambiental

² Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Centro de Tecnologias Espaciais, Laboratório de Sensores e Materiais

E-mail para contato: marianyludgero@yahoo.com.br

RESUMO – Nanotubos de TiO_2 (NT/ TiO_2) têm sido muito empregado como semicondutor em processos fotocatalíticos. No entanto, apresentam baixo aproveitamento da luz solar, devido a sua energia de band gap de 3,2 eV (fase anatase), e alta taxa de recombinação do par elétron/lacuna. Essas deficiências podem ser minimizadas pelo processo de dopagem e/ou decoração do TiO_2 com óxidos metálicos ou metais nobres, ou de transição. Visando uma maior eficiência fotocatalítica sob luz visível e a redução da recombinação das cargas fotogeradas, este trabalho avalia o crescimento de óxidos nanotubulares sobre a liga Ti7Nb, confeccionada em forno a arco voltaico sob atmosfera controlada. Dois tipos de preparo da liga foram investigados: sob bruta de fusão (duas fases) e com têmpera a 1000 °C (uma fase). Os óxidos foram crescidos através do processo de anodização utilizando como eletrólito solução aquosa contendo íons F^- e uma diferença de voltagem de 20V. Como os nanoarranjos de óxido obtidos por anodização são amorfos essas nanoestruturas foram submetidas a um tratamento térmico a fim de se obter uma fase cristalina altamente ordenada e com alta fotoatividade. Diferentes temperaturas de recozimento foram investigadas, e estudos das propriedades fotoquímicas foram realizados. As camadas de óxido obtidas sobre os diferentes substratos de Ti7Nb foram caracterizadas por FRX, MEV-FEG e DRS. A eficiência fotocatalítica das nanoestruturas de óxidos foi mensurada por testes de fotoatividade. O desempenho fotocatalítico dos óxidos nanotubulares crescidos sobre a liga Ti7Nb foi cerca de 70% maior em relação ao NT/ TiO_2 . O preparo da liga sob fusão bruta demonstrou ser mais eficiente, com maior absorvância no visível e maiores valores de densidade de corrente.

1. INTRODUÇÃO

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são baseados na geração do radical hidroxila ($\cdot OH$), que tem alto potencial de oxidação. Dentre os POA destaca-se a fotocatalise heterogênea, que baseia-se na irradiação de um semicondutor, geralmente o TiO_2 , e a formação do par elétron/lacuna, onde ocorrem as reações de oxi-redução. Na área ambiental, os óxidos nanotubulares crescidos em Ti puro tem se destacado por apresentarem boa



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo - SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo - SP

atividade fotocatalítica e alta resistência química e mecânica. No entanto o TiO_2 apresenta baixo aproveitamento da luz solar, devido a sua energia de band gap de 3,2 eV (fase anatase), e alta taxa de recombinação do par elétron/lacuna. Essas deficiências podem ser minimizadas pelo processo de dopagem e/ou decoração do TiO_2 com óxidos metálicos ou metais nobres, ou de transição. Uma forma de dopagem das nanoestruturas é crescer a camada de óxido a partir de um substrato contendo na sua composição determinada porcentagem do elemento a ser dopado. Um dos dopantes promissores para diminuir a recombinação das cargas fotogeradas na banda de valência (BV) e na banda de condução (BC) é o Nióbio (Nb). O Brasil possui aproximadamente 96% das reservas mundiais de Nb. Este trabalho avalia a atividade fotocatalítica de óxidos nanotubulares crescidos anodicamente sobre ligas Ti7Nb, confeccionadas em forno a arco voltaico com atmosfera controlada, sob forma bruta de fusão (duas fases) e com têmpera a 1000 °C (uma fase).

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A liga de titânio foi preparada em um forno de fusão a arco voltaico com atmosfera controlada. A liga Ti7Nb foi submetida à análise de fluorescência de raios X (FRX) a fim de avaliar a composição química da amostra. Após a produção da liga, parte das amostras foram aquecidas em forno mufla até 1000°C, permanecendo nesta temperatura por 1 hora, e resfriada rapidamente, na sequência, em água a 0°C. Com esse procedimento, chamado de têmpera, obteve-se um substrato com a predominância de uma fase, enquanto que sob fusão bruta duas fases foram obtidas. Para o estudo da microestrutura do substrato da liga Ti7Nb, a amostra foi lixada manualmente, nas lixas d'água nas granulometrias: P180, P360, P600, P800, P1200 e P1500, marca 3M e polidas em solução composta por 260 mL de suspensão de sílica coloidal - OPS (0,04 μM) + 0,5 mL HF + 1 mL de HNO_3 + 30 mL de H_2O_2 . Após o polimento a amostra foi atacada quimicamente com solução de Kroll's.

O processo de polarização anódica para as amostras de Ti puro (99,5% de pureza) e das ligas Ti7Nb, bruta de fusão e temperada a 1000°C, foi realizado em uma célula eletroquímica de um único compartimento, contendo um catodo/contra-eletrodo de Pt ($A = 3 \text{ cm}^2$) e como anodo/eletrodo de trabalho as amostras de Ti7Nb e Ti ($A = 1 \text{ cm}^2$). As anodizações foram realizadas em uma solução aquosa com 0,3%(v/v) HF e voltagem constante de 20V, com rampa inicial de 2V min^{-1} , durante 2 horas. Todo o processo foi realizado em temperatura ambiente. As amostras anodizadas foram submetidas a análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG) a fim de observar a morfologia da camada de óxido e dimensão dos nanotubos. Na sequência, as amostras passaram por um tratamento térmico, na faixa de 450°C a 650°C, objetivando determinar a melhor temperatura de recozimento dos óxidos para obter uma fase cristalina altamente ordenada, preferencialmente anatase, por ser a mais fotoativa. Após o recozimento as amostras foram submetidas a testes de fotoatividade, com o intuito de identificar a melhor temperatura de recozimento. Os testes de fotoatividade foram realizados por técnica de voltametria cíclica utilizando uma célula de três eletrodos, contendo solução aquosa de NaCOOH 0,5 mol L^{-1} , pH 8,7, numa faixa de potencial: 0 a 1,3V vs. Ag/AgCl e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . Os eletrodos foram ligados a um potenciostato/galvanostato, e o software utilizado foi o GPS. Os ensaios foram realizados utilizando-se de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 80W, com e sem a incidência de radiação UV e área exposta do eletrodo de $0,294 \text{ cm}^2$. Complementando a caracterização

fotoquímica, as amostras foram analisadas por espectroscopia de refletância difusa (DRS).

3. RESULTADOS

As amostras de Ti7Nb foram analisadas por meio de FRX, e verificou-se que a composição química do lingote era de 93,3% ($\pm 0,08$)Ti e 6,7% ($\pm 0,08$)Nb, em porcentagem mássica, atingindo valores muito próximos do requerido.

Na Figura 1 (A) são apresentadas as imagens de microscopia óptica obtidas para uma amostra da liga Ti7Nb bruta de fusão, onde são observadas fases estáveis (α e β) previstas no diagrama de equilíbrio do sistema Ti-Nb, mas fases metaestáveis (ω e β') podem ser verificadas, com a presença da fase martensítica (lamelas). Isso se deve ao resfriamento sem controle dentro do forno a arco, após a fusão da liga. Na liga Ti7Nb temperada a 1000°C (B) observa-se a predominância de uma fase β , com a presença de estruturas lamelares, martensítica (α' ou α''). Devido ao rápido resfriamento não é descartada a presença de terores reduzidos de fase ω ou a combinação $\omega+\beta$.

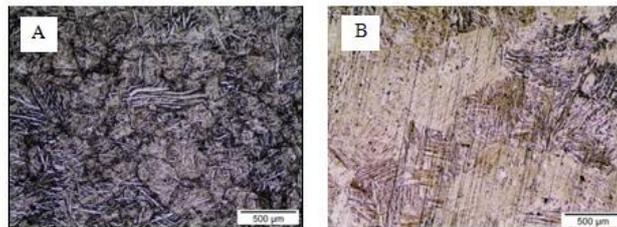


Figura 1: (A) Ti7Nb bruta de fusão; (B) Ti7Nb temperada a 1000°C.

As amostras de Ti puro e Ti7Nb, em ambas as formas de estudo, foram submetidas ao processo de polarização anódica a fim de se obter uma camada de óxido nanotubular. Em Ti puro e nas duas condições da liga Ti7Nb foi obtido uma camada de nanotubos uniforme, como mostrado na Figura 2. No entanto, na liga Ti7Nb na forma bruta de fusão, é possível observar uma espécie de textura branca, onde há a predominância de Nb₂O₅ sobre o óxido, como mostra a Figura 2B. Esse comportamento deve ser em virtude da presença de duas fases na microestrutura da liga. Já na liga Ti7Nb com tempera a 1000°C, não observou-se a presença de regiões com maior predominância de Nb₂O₅ na superfície (regiões claras), uma vez que no material temperado houve uma maior dissolução do Nb na estrutura do substrato. Os comprimentos médios dos nanotubos foram de 315,44 nm para Ti puro; 304,69 nm para Ti7Nb bruta de fusão; e 198,46 nm para Ti7Nb com tempera a 1000°C. Após a polarização anódica, as amostras foram tratadas termicamente para a obtenção de uma estrutura cristalina.

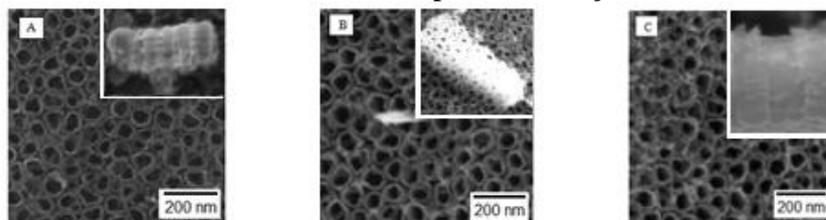


Figura 2: Micrografias de Nts crescidos em: (A) Ti puro; (B) Ti7Nb bruta de fusão; (C) Ti7Nb com tempera a 1000°C.

Após o recozimento, as amostras foram submetidas a testes de fotoatividade. A Figura 3 A apresenta a voltametria cíclica do material em estudo. Foi observado que a melhor temperatura do tratamento térmico para a liga Ti7Nb bruta de fusão foi a 450°C enquanto que para a liga temperada foi a 550°C, resultando em valores de densidade de corrente de 2,04 mA cm⁻² e de 1,8 mA cm⁻², respectivamente. A amostra de TiO₂ apresentou valor máximo de densidade de corrente de 1,20 mAcm⁻² sob tratamento térmico a 450°C (Figura 3 A). Um aumento nos valores de corrente em torno de 70% e 50% em relação ao TiO₂ foram observados com a modificação do TiO₂ com Nb e Nb₂O₅. Essa melhora foi em virtude da diminuição da taxa de recombinação dos pares elétron/lacuna fotogerados, de acordo com estudos de ZHESTKOVA (1997). Também foi feita análise de espectroscopia de refletância difusa UV-VIS-NIR e os resultados são apresentados na Figura 3B. A liga Ti7Nb bruta de fusão possui um aumento do índice de absorbância na região visível em torno de 450 nm, enquanto que para a liga Ti7Nb com têmpera a 1000°C esse aumento só ocorre em 750 nm. Esse comportamento evidencia um maior desempenho da liga Ti7Nb sob bruta fusão na região do visível em relação as demais amostras analisadas.

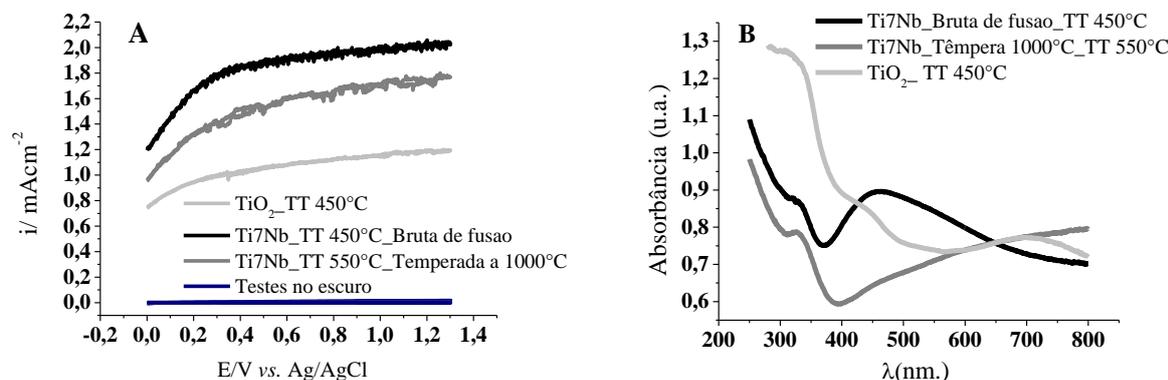


Figura 3: (A) Gráfico de fotoatividade (B) Espectros de absorção UV-VIS - NIR.

4. CONCLUSÃO

O modo de preparo da liga Ti7Nb influenciou na microestrutura do substrato e no crescimento da camada de óxido nanotubular. Somente na liga Ti7Nb bruta de fusão foi observado a presença de zonas nanotubulares irregulares ricas em Nb₂O₅. É provável que esse comportamento seja devido a presença de duas fases na microestrutura da liga. A melhor temperatura de cristalinidade do óxido da liga Ti7Nb na forma bruta de fusão foi a 450°C, e da liga Ti7Nb temperada a 1000°C foi a 550°C. Nessas temperaturas, as ligas apresentaram densidades de corrente superiores a da amostra de TiO₂ em 70 e 50%, respectivamente. Com os resultados das análises espectrofotométricas (UV-Vis-NIR) verificou-se que a camada de nanotubo crescida sobre a liga Ti7Nb bruta de fusão tem uma maior absorção na região do visível.

5. REFERÊNCIAS

ZHESTKOVA, T. P.; PIKAEV, A.A.; PIKAEV, A.K.; KIM, D.K.; KIM, Y.; HAN, B. Lead removal from aqueous solutions by electron-beam treatment in the presence of a scavenger of OH radicals. High Energy Chemistry, 31, n.4, pp.222-225, 1997.