

Síntese de Nanopartículas de TiO_2 com Capacidade para Adsorção de Íons Cobre(II)

Viviane M. Pereira, Wilson G. Alves, Vanessa N. Alves,
Cristiano M. Barrado & Alberthmeiry T. de Figueiredo

O uso de óxidos metálicos nanoestruturados como adsorventes vem sendo muito abordado na literatura. O TiO_2 é um óxido que pode ser facilmente obtido com tamanho de partícula na escala nano, além de apresentar propriedades que o qualificam para ser utilizado como adsorvente. Neste trabalho, o óxido TiO_2 foi produzido pelo Método do Peróxido Oxidante (OPM) e sua capacidade de adsorção de íons cobre(II) foi estudada. Foram produzidos materiais com distintas composições de fases cristalinas e que produziram adsorção com valores superiores a 90% para íons cobre(II) em solução aquosa.

Palavras-chave: TiO_2 ; anatase; rutilo; adsorção.

The use of nanostructured metal oxides as adsorbents has been widely discussed in the literature. TiO_2 is an oxide easily synthesized with particle sizes on the nanoscale. In addition, TiO_2 has properties that enable it to be a good adsorbent. In this work, TiO_2 oxide was produced by the Oxidizing Peroxide Method (OPM) and its ability to adsorb copper(II) ions was studied. Materials with different crystalline phase compositions were obtained and they were able to adsorb more than 90% of copper(II) ions in aqueous solution.

Keywords: TiO_2 ; anatase; rutile; adsorption.

Introdução

O dióxido de titânio, TiO_2 , é um composto de coloração esbranquiçada, estável, extremamente insolúvel e não volátil. Por essas propriedades, é amplamente empregado como pigmento branco em alimentos e cosméticos, todos os tipos de tintas para a construção civil e automotiva, tintas de impressão, plásticos, papel, fibras sintéticas, borracha, lápis para colorir e giz de cera, cerâmicas e componentes eletrônicos.

Quimicamente, o TiO_2 é a ocorrência natural do titânio. É polimórfico e pode encontrar-se em três formas cristalográficas principais, sendo elas: anatase (tetragonal), brookita (ortorrômbica) e rutilo (tetragonal). As estruturas anatase e brookita transformam-se para a fase rutilo com o aumento da temperatura e/ou pressão.^{1,2}

O crescimento das atividades de pesquisa em nanociência e nanotecnologia nas últimas décadas é expressivo. O TiO_2 possui propriedades tecnológicas melhoradas, tais como o uso como fotocalisador, quando é obtido na forma de nanopartícula. Muitos métodos têm sido descritos para a preparação de TiO_2 nanométrico, incluindo os consagrados métodos sol-gel, Pechini e solvotérmicos.^{1,3} De uma maneira geral, o método de síntese está fortemente ligado ao tratamento térmico. O TiO_2 obtido após a etapa de síntese em alguns métodos necessita de tratamento térmico para produzir a combinação de fases cristalinas necessárias para aplicações específicas, tal como o uso como fotocatalisador. O tratamento térmico é uma etapa comum na síntese de partículas, e pode produzir alterações significativas na morfologia, cristalinidade, porosidade e formação de aglomerados. Especificamente, no seu uso como fotocatalisador, esse tratamento causa um declínio na área superficial pelo crescimento dos grãos, além da perda de grupos hidroxilas adsorvidos na superfície das partículas. Soma-se a isso a possibilidade de transformação de fase. Deste modo, é desejável que o método de síntese seja capaz de obter a estrutura cristalina desejada, preferencialmente com tamanho nanométrico e sem a necessidade de tratamento térmico ou com tratamento térmico a temperaturas moderadas.

O TiO_2 pode ser obtido em condições brandas de síntese utilizando o Método do Peróxido Oxidante (OPM). Esse método tem sido utilizado com sucesso para a síntese de diferentes materiais. No processo de síntese do TiO_2 pelo método OPM há a formação de um complexo de $\text{Ti(IV)/H}_2\text{O}_2$ e sua posterior degradação sob condições controladas. A literatura apresenta diversos estudos sobre a formação do Ti(IV)/peroxo , porém ainda não está totalmente esclarecido o mecanismo de formação do TiO_2 por meio dessa síntese.⁴⁻⁶

O TiO_2 com dimensões de tamanho na escala nano é um potencial adsorvente. Para tanto, é necessário que esse material seja obtido com controle de estrutura cristalina e tamanho de partícula. O uso de adsorventes para remoção de íons metálicos de corpos hídricos é uma das maneiras mais eficazes de remover poluentes quando a concentração dos contaminantes é baixa. Esse método possibilita o uso de pequenas quantidades de um material sólido para remover grandes quantidades do poluente.⁷⁻¹⁰

O cobre é considerado um dos metais mais tóxicos e representa uma ameaça potencial para a saúde humana e ambiente, mesmo em baixas concentrações.^{11,12} A presença de metais afeta negativamente seres humanos, animais e vegetação por causa de suas características únicas de não serem biodegradáveis, resultando em acúmulo em organismos vivos. Devido aos efeitos tóxicos da presença de íons cobre, rejeitos industriais contendo esse íon necessitam de tratamento prévio para sua eliminação.

Neste trabalho, o TiO_2 foi obtido pelo método OPM e processado hidrotermicamente em reatores convencionais e de microondas. A presença dos diferentes polimorfos do TiO_2 foi confirmada. O potencial uso do TiO_2 para remoção de íons cobre(II) de uma solução aquosa padrão também foi estudada.

Metodologia

O TiO_2 foi sintetizado pelo método de OPM.^{4,13} Em um procedimento típico, 14,2 g de isopropóxido de titânio(IV) foram adicionados lentamente a 15 mL de álcool isopropílico. Após a completa dissolução, adicionou-se 48,6 g de H_2O_2 e 50 mL de água. O sistema foi mantido sob agitação constante por 24 h a 25 °C. O precipitado formado

foi filtrado, lavado com água destilada e seco em estufa a 80 °C por 2 h. Essa amostra foi denominada de TiO₂/SP. Uma parte dessa amostra foi tratada termicamente a 800 °C em forno mufla por 2 h. Essa amostra foi denominada de TiO₂/Mufla. A Tabela 1 apresenta os códigos para as distintas amostras deste trabalho.

Para processamento do TiO₂ pelo método hidrotérmico (HT), a massa de 0,5 g de TiO₂/SP foi adicionada, sob agitação magnética, em um volume de 140 mL de água destilada e o pH da solução foi ajustado para 8 utilizando uma solução de KOH 1,0 mol L⁻¹. O volume final do meio reacional corresponde a 2/3 do volume do jarro de aço utilizado como reator. O reator foi completamente vedado e aquecido a uma temperatura de 200 °C por 2 h. O precipitado pós-tratamento foi filtrado, lavado com água destilada até a neutralidade e seco em estufa a 80 °C por 2 h. Essa amostra foi denominada de TiO₂/HT.

Para processamento do TiO₂/SP pelo método hidrotérmico via micro-ondas (HTMW), seguiu-se a mesma metodologia do TiO₂/HT até o ajuste do pH para 8, mudando o tipo de reator utilizado, sendo em um copo de teflon irradiado a 60 Hz com uma potência máxima de 1.500 W. O reator foi mantido a 140 °C por 10 minutos, sendo essa a temperatura limite do equipamento. O precipitado foi filtrado, lavado com água destilada e seco em estufa a 80 °C por 2 h. Essa amostra foi denominada de TiO₂/HTMW.

Tabela 1. Código das diferentes amostras de TiO₂ produzidas

Amostra	Síntese	Processamento
TiO ₂ /SP	24 h / 25 °C	Não processada
TiO ₂ /HT	24 h / 25 °C	200 °C / 2 h HT
TiO ₂ /HTMW	24 h / 25 °C	140 °C / 10 min HTMW
TiO ₂ /Mufla	24 h / 25 °C	800 °C / 2 h forno mufla

As amostras preparadas foram caracterizadas por difração de Raios X (DRX). Utilizou-se um difratômetro Shimadzu XRD-6100, com radiação Cu K α (1,54 Å),

variando 2 θ de 20 a 80°, com passos de 0,02° e velocidade de varredura 1° min⁻¹. Os difratogramas obtidos foram analisados comparando com os padrões JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) pelo método computacional.

Para averiguar o potencial de adsorção das amostras sintetizadas, alíquotas de 5 mL de soluções contendo Cu(II) 1 mg L⁻¹ em diferentes valores de pH (6 e 7) foram adicionados a tubos cônicos de polipropileno com tampa, separadamente, e em número suficiente para as amostras sintetizadas. Em seguida, aproximadamente 3,0 mg das amostras de TiO₂ foram adicionadas às soluções contendo os íons cobre(II) e mantidas sob agitação com auxílio de um agitador tipo vórtex por 5 minutos. Posteriormente, as soluções foram centrifugadas e analisadas por espectroscopia de absorção atômica por chama (FAAS), modelo AAnalyst 400 - (Perkin Elmer), com a chama a partir da mistura de gás acetileno e ar comprimido. A Figura 1 apresenta um fluxograma com as etapas descritas na metodologia experimental.

Resultados e Discussão

O padrão de difração obtido para o TiO₂ sintetizado pelo método OPM e processado nas distintas condições pode ser observado na Figura 2. O método de síntese utilizado produziu TiO₂ cristalino a temperatura ambiente. Todos os materiais sintetizados apresentam somente picos de difração referentes às estruturas cristalinas do TiO₂, diferindo apenas quanto ao polimorfo presente. Os materiais TiO₂/SP, TiO₂/HT e TiO₂/HTMW não apresentam alta cristalinidade, produzindo difratogramas de raios X com picos largos e com baixas intensidades. Por outro lado, o TiO₂/Mufla apresenta alta cristalinidade. Esse material é obtido com gasto energético maior em relação ao TiO₂/HT e TiO₂/HTMW, pois seu tratamento térmico ocorre em temperatura bem superior, a 800 °C. O padrão de difração desse material apresenta picos finos e intensos, confirmando a alta cristalinidade do material.

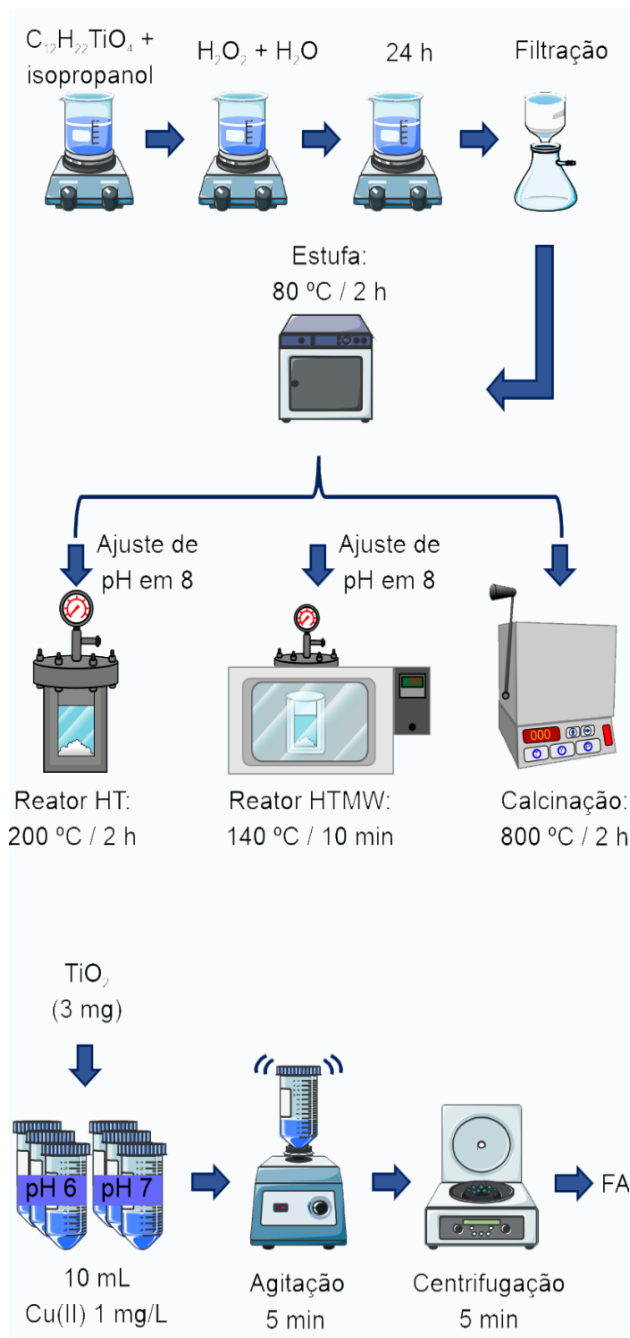


Figura 1. Fluxograma da metodologia experimental

Figura 2: DRX das amostras de TiO_2 : (a) após a etapa de síntese, (b) processada hidrotermicamente a 200 °C/2 h, (c) processada hidrotermicamente via microondas a 140 °C/10 min e (d) calcinada em mufla a 800 °C/2 h.

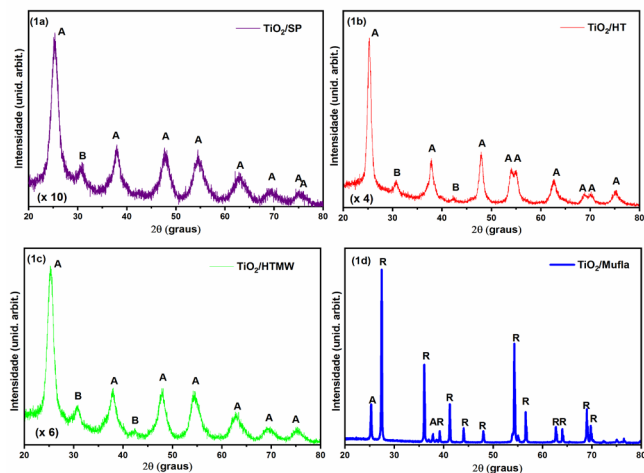


Figura 2. DRX das amostras de TiO_2 : (a) após a etapa de síntese, (b) processada hidrotermicamente a 200 °C/2 h, (c) processada hidrotermicamente via microondas a 140 °C/10 min e (d) calcinada em mufla a 800 °C/2 h. Anatase, (B) Brookita e (R) Rutilo

Em termos dos polimorfos presentes, o TiO_2/SP , o TiO_2/HT e o $TiO_2/HTMW$ apresentam como fase predominante a anatase, cujo pico de difração com intensidade 100% pode ser observado com 2θ em 25,35° correspondendo à difração produzida pelo plano cristalográfico (101). Adicionalmente, nesses materiais também pode ser observado o polimorfo brookita, com pico de intensidade 100% em 2θ igual a 31,80° correspondente à difração produzida pelo plano cristalográfico (121). No material $TiO_2/Mufla$ estão presentes a fase cristalina anatase e a fase cristalina rutilo. A presença do polimorfo rutilo pode ser confirmado pelo pico de difração em 27,45° referente ao plano cristalino (110), que é o de intensidade 100% dessa fase cristalina.¹⁴⁻¹⁶

Os tamanhos dos cristalitos (T_c) estimados pela aplicação da equação de Scherrer para os materiais TiO_2/SP , TiO_2/HT , $TiO_2/HTMW$ e $TiO_2/Mufla$ demonstraram tamanho em dimensões nanométricas, apresentando T_c entre 4,9 e 71,6 nm. Os valores foram calculados para a fase anatase e estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Tamanho de Cristalitos para as diferentes amostras de TiO₂

Amostra	T _c (nm)
TiO ₂ /SP	4,9
TiO ₂ /HT	8,2
TiO ₂ /HTMW	5,8
TiO ₂ /Mufla	71,6

Uma vez que os materiais TiO₂/SP, TiO₂/HT e TiO₂/HTMW apresentam as mesmas fases cristalinas, a baixa cristalinidade é evidenciada por XRD pela diminuição da intensidade e aumento da largura a meia-altura (FWHM) dos picos de difração, este último utilizado no cálculo do T_c pelo método de Scherrer. Tomando como exemplo o pico 100% da fase anatase fica evidente que, nas condições experimentais utilizadas neste trabalho, o processamento produzido pelas condições reacionais do sistema HT provoca uma maior cristalinidade do que o processamento produzido pelas condições reacionais produzida no sistema HTMW.¹⁷

O processamento produzido pelos sistemas HT e HTMW produz um aumento no tamanho de cristalito que pode ser atribuído ao crescimento do cristalito pelo processo de dissolução e recristalização característico de processos hidrotérmicos. Por outro lado, o TiO₂/Mufla tem o T_c muito maior do que os demais materiais, o que pode ser atribuído ao crescimento do cristalito por coalescência, característico de tratamentos térmicos com temperaturas relativamente altas.

O potencial de adsorção de íons cobre(II) foi avaliado para as amostras de TiO₂ produzidas. A distribuição das espécies metálicas em ambientes aquáticos é fortemente relacionada com o pH do meio. Neste trabalho o pH 6 e o pH 7 foram utilizados para as análises com o intuito de coibir a precipitação do Cu(OH)₂ que é insolúvel em meio aquoso e poderia produzir resultados falsos de remoção dos íons cobre(II) da solução padrão. Ademais, a superfície de óxidos metálicos é geralmente coberta com grupos hidroxilas que variam de forma em diferentes valores de pH, influenciando a adsorção dos íons metálicos com o pH da solução. A figura 3 apresenta o desempenho dos materiais nas condições utilizadas.

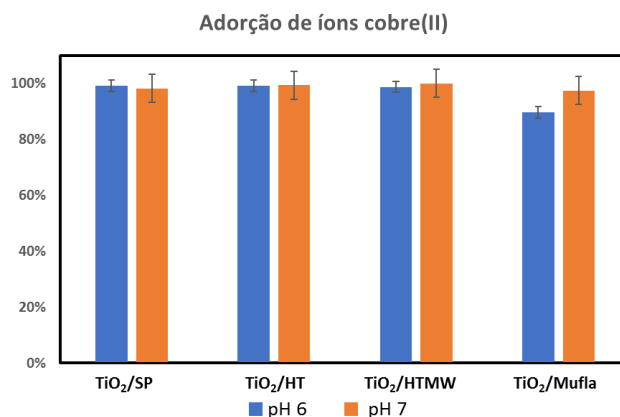


Figura 3. Remoção de íons cobre(II) pelas amostras de TiO₂

Os materiais TiO₂/SP, TiO₂/HT e TiO₂/HTMW que tiveram tamanhos de partículas inferiores a 10 nm, conforme determinados pelo método de Scherrer, apresentaram valores adsorção dos íons cobre(II) superiores a 90%. Especificamente, o desempenho do TiO₂/SP mostra-se promissor. A obtenção desse material é um processo de síntese que utiliza majoritariamente água como solvente, sem tratamento térmico, sem condições especiais de pressão ou atmosfera e com precursores de fácil armazenamento.

Ademais, a metodologia experimental utilizada para verificar o potencial de adsorção promoveu um rápido contato entre o analito e o adsorvente, 5 minutos, e mesmo assim valores superiores a 90% de remoção dos íons cobre (II) foram obtidos. Esses resultados apontam que esse material pode ser utilizado com sucesso no desenvolvimento de metodologias analíticas visando a extração e pré-concentração de íons cobre, aplicados à detecção deste íon em amostras onde o mesmo se apresenta em concentrações traço. Evidentemente, maiores estudos são necessários para potencializar esse uso.

Conclusões

O método de síntese OPM foi utilizado para sintetizar amostras de TiO₂ com sucesso. Há a formação de fases cristalinas do TiO₂ antes mesmo de uma etapa de processamento. Os três principais polimorfos do TiO₂

foram identificados neste trabalho em diferentes amostras. A fase cristalina rutilo só foi obtida quando o material foi submetido a tratamento térmico a alta temperatura. Nos demais tratamentos térmicos apenas as fases anatase e brookita foram identificadas.

Os materiais foram eficientes para remoção de íons cobre(II) de uma solução aquosa padrão. Todos os materiais apresentaram valores de remoção superiores a 90% em um tempo de 5 minutos. Diante dos resultados obtidos, o TiO₂ sintetizado pelo método OPM mostra-se como um material promissor para ser utilizado como adsorvente.

Agradecimentos

Os autores agradecem as agências de fomento CAPES e FAPEG.

Referências

- Vijayalakshmi, R.; Rajendran, V. Arch. Appl. Sci. Res., **2012**, 4, 1183.
- Hameed, H.G.; Abdulrahman, N.A.; Phys. Chem. Res. **2023**, 11, 771.
- Khan, S.; Park, J.-S.; Ishihara, T.; Catalysts **2023**, 13, 196.
- de Mendonca, V.R.; Lopes, O.F.; Avansi, W.; Arenal, R.; Ribeiro, C.; Ceram. Int. **2019**, 45, 22998.
- Mourao, H.A.J.L.; Lopes, O.F.; Malagutti, A.R.; Paris, E.C.; Ribeiro, C.; Mater Sci Semicond Process. **2014**, 25, 320.
- de Mendonca, V.R.; Ribeiro, C.; Appl. Catal. B: Environ. **2011**, 105, 298.
- Maarisetty, D.; Baral, S.S.; Ceram. Int. **2019**, 45, 22253.
- Naseri, K. Allahverdi, A.; Rev. Chem. Intermed. **2019**, 45, 4863.
- Gullipilli, S.; Rupakula, R.B.; Sep. Sci. Technol. **2019**, 54, 2983.
- Xie, X.F.; Gao, L.; Curr. Appl. Phys. **2009**, 9, S185.
- Zhang, J.Y.; Yan, M.W.; Sun, G.C.; Liu, K.Q.; Sep. Purif. Technol. **2021**, 272, 118888.
- Hua, M.; Zhang, S.J.; Pan, B.C.; Zhang, W.M.; Lv, L.; Zhang, Q.X.; J. Hazard. Mater. **2012**, 211, 317.
- Bernades, Y.R.C.P.; Barrado, C. M.; de Figueiredo, A.T.; Rev. Proc. Quim. **2020**, 14, 67.
- Zanatta, A.R.; AIP Adv. **2017**, 7, 075201.
- Bourikas, K; Kordulis, C; Lycourghiotis, A.; Chem. Rev. **2014**, 114, 9754.
- Robinson, M; Marks, N.A.; Lumpkin, G.R.; Mater. Chem. Phys. **2014**, 147, 311.
- Sun, S.; Song, P.; Cui, J.; Liang, S.; Catal. Sci. Technol. **2019**, 9, 4198.
- Danesh, N.; Ghorbani, M.; Marjani, A.; Sci. Rep. **2021**, 11, 1676.

Viviane M. Pereira, Wilson G. Alves, Vanessa N. Alves, Cristiano M. Barrado & Alberthmeiry T. Figueiredo*

Instituto de Química, Universidade Federal de Catalão, 75.704-020, Catalão – GO

*E-mail: alberth@ufcat.edu.br