‘EFEITO DA VARIAÇÃO DE pH NA SÍNTESE DE $Bi_2Fe_4O_9$ ATRAVÉS DO MÉTODO DE PECHINI

Francielli Casanova Monteiro (PIBIC), Sergio Toshio Fujiwara (Orientador)
e-mail: sergiofujiwara@yahoo.com.br

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química

Química - Química Inorgânica

Palavras-chave $Bi_2Fe_4O_9$; variação de pH; síntese de Pechini

Resumo (Arial 12, Negrito, alinhado à esquerda)
Os materiais multiferroicos, como é o caso de $Bi_2Fe_4O_9$, têm atraído atenção considerável em função das suas propriedades físicas e químicas intrigantes, possuindo potencial tecnológico. O Método Pechini de síntese apresenta como principal vantagem evada homogeneidade química, formando aglomerados fracos e possibilitando a obtenção da fase desejada. Diante disso, este trabalho teve como objetivo sintetizar $Bi_2Fe_4O_9$ pelo método de Pechini em diferentes valores de pH e verificar qual a melhor condição para fotodegradação. Os pós obtidos foram macerados durante 1 h e calcinados a 800 °C durante 12 h, depois foram prensados em prensa hidráulica (1 tonelada) formando uma pastilha de 10 mm de diâmetro com massa de 0,5 g que foi sinterizado a 850°C durante 10 h. A caracterização das amostras do semicondutor foi obtida por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de dispersão de energia e espectroscopia de reflectância difusa. Foi possível sintetizar o material nas condições já mencionadas, obteve-se diferença na morfologia e verificou-se que o valor de bandgap do material aumentou conforme se aumenta o pH do meio, porém isso não foi determinante na atividade fotocatalítica.

Introdução (Arial 12, Negrito, alinhado à esquerda)

Os materiais multiferroicos, como é o caso de $Bi_2Fe_4O_9$, têm atraído atenção considerável em função das suas propriedades físicas e químicas intrigantes, possuindo potencial tecnológico como em aplicações em memórias de múltiplos estados, desenvolvimento de sensores, construção de filtros, etc. Nos últimos anos, alguns relatos sugerem o uso desse material como fotocatalisador em processos oxidativos avançados [1-3].

Atualmente, o material $Bi_2Fe_4O_9$ vem sendo estudado como fotocatalisador na degradação de compostos como corantes, por exemplo, sob irradiação de luz visível por possuir um bandgap de 1.9-2.0 eV, e demonstra forte absorção em luz ultravioleta e à luz visível [4]

É conhecido por ter uma estrutura ortorrômbica, conforme figura 1, é paramagnético à temperatura ambiente. Os íons de ferro estão uniformemente distribuídos entre o tetraédrico e as posições octaédricos com os íons de bismuto

rodeados por oito átomos de oxigénio, sendo sintetizado por uma reacção de estado sólido tradicional a uma temperatura superior a 850 ° C.

O Método Pechini, também conhecido como Método dos Precursores Poliméricos, foi patenteado por Magio Pechini em julho de 1967, apresentando como principal vantagem elevada homogeneidade química dos materiais obtidos, possibilitando a obtenção da fase desejada. Esse tipo de síntese tem sido amplamente utilizado para a obtenção de diversos tipos de filmes finos e cerâmicas supercondutoras. Porém, existem alguns pontos de controvérsia em relação ao processo de síntese, tais como, agentes quelantes, faixas de pH no preparo da amostra e tratamentos térmicos [4].

Diante desses estudos, percebeu-se a influência de alguns fatores da síntese nas propriedades estruturais, tamanho de partículas, morfologia e comportamento semicondutor das amostras, mesmo sem a adição de dopantes [5]. Neste sentido, este estudo teve como objetivo verificar a influencia que tem o pH na síntese de Pechini Modificado.

Materiais e Métodos

Síntese de $Bi_2Fe_4O_9$

Para todas as sinteses, foram utilizados nitratos [Bi $(NO_3)_3.5H_2O$] e [Fe $NO_3)_3 \cdot 9H_2O$] em proporções estequiométricas (razão molar 1:1) foram dissolvidos em água destilada juntamente com ácido cítrico em 3:1 razão molar em relação aos nitratos metálicos e mantida sob agitação durante 30 min a 90 ° C. Em seguida, adicionou-se polietilenoglicol (4000), mantendo a mesma temperatura durante 1 hora adicional, após a solução ter sido ajustada para pH 3, 5, 7, 8, 10 e 12 por adição de EDTA. A mistura foi mantida sob agitação constante até que toda a água foi completamente evaporada. Os materiais obtidos foram macerados durante 1 h e calcinados a 800 ° C durante 10 h. Após a calcinação, o material foi novamente macerado e pressionado (1 tonelada) formando uma pastilha de 10 mm de diâmetro (figura 2) que foi sinterizado a 850°C durante 10 h.

Caracterização do Fotocatalisador Cerâmico

Os materiais obtidos através da síntese foram caracterizados utilizando as técnicas de Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura por Efeito de Campo (FEG) e Reflectancia difusa.

Degradação do Corante Reativo Amarelo Tartrazina

A cerâmica pastilhada foi submersa em um béquer, com solução aquosa de corante (concentração 50 mg L^{-1} e pH 3), onde seguiram para os testes de degradação com irradiação de luz por uma lâmpada de vapor de mercúrio (125 W com bulbo de quartzo), e foi posicionada verticalmente, sendo retiradas alíquotas a cada 60 minutos para análise em UV-Vis.

Resultados e Discussão (Arial 12, Negrito, alinhado à esquerda)

A partir dos difratogramas obtidos consegue-se observar que a variação do pH não influenciou a formação de fases, logo foi possível obter um material que está de

acordo com JCPDS 25-0090. Existe alguns picos presentes que podem estar associados a oxidos de bismuto e ferro que não reagiram.

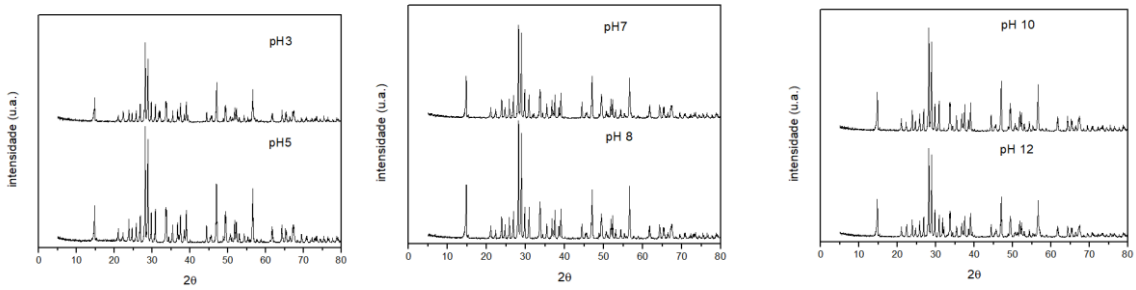


Figura 1: Difratogramas obtidos para cada síntese

Também, inicialmente, foram feitas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura no material em forma de pastilha, que constata a diferença de morfologia entre as amostras com diferentes escalas de pH. É possível observar que as morfologias de $Bi_2Fe_4O_9$ exibem uma morfologia cúbica bem definida confirmando que há formação de aglomerados nos materiais obtidos, em concordância com a relatada na literatura [5-8]. Observa-se também a homogeneidade na dispersão dos únicos elementos encontrados no material Ferro, Bismuto e Oxigênio, demonstrando mais uma vez que a síntese ocorreu de maneira satisfatória. As imagens a seguir são de ampliação de 5 mil vezes.

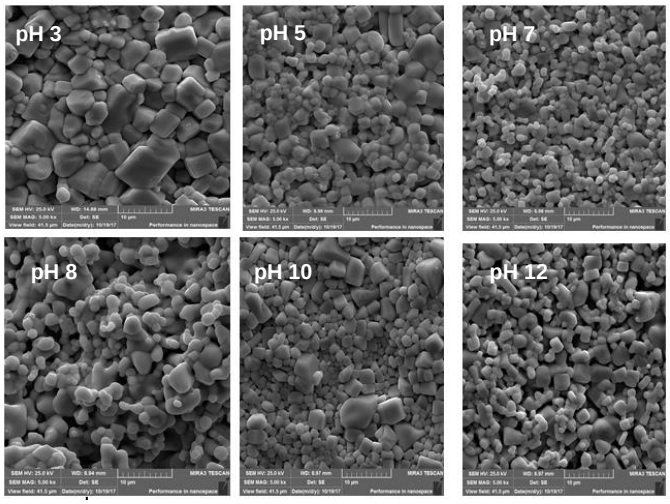


Figura 2: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura referente a amostra de cada pH investigado

O calculo do bandgap foi realizado utilizando a equação:

$$\alpha h\nu = A\left(h\nu - E_g\right)^{1/2}$$

onde α é o coeficiente de absorção, hv é a energia (em unidades eV), A é a constante (independente de energia de fótons) e E_g é o gap de banda óptica, e 1/2 é uma constante associada ao diferentes tipos de transições eletrônicas [9].

A inclinação da parte linear sugere que as bandgaps do material são estimados em entre 1,0 e 1,5 eV. Os resultados obtidos no experimento com o material corroboram com o encontrado com Denrong Cai et.al. [7], o qual encontrou em seu estudo um espectro e valores de band gap semelhante ao deste trabalho. Esses resultados são menores que os valores relatados na literatura para TiO_2 (3,2 eV), o qual é um dos fotocatalisadores mais descritos na literatura, o que permite a absorção eficiente de luz visível. O bandgap de $Bi_2Fe_4O_9$ é determinado pelas posições da banda de condução e baixa de valência, que estão fortemente ligados à estrutura cristalina, composição de fase, tamanho de grão e morfologia (VINOD et. al. 2011, RANGABHASHIYAM et.al. 2013, WANG et. al. 2016).

No que se refere a atividade fotocatalítica do material frente a corantes alimentícios, o mesmo apresentou boa atividade em todos os pH's testados.

.

Conclusões

Conseguiu-se sintetizar e caracterizar $Bi_2Fe_4O_9$ mesmo em diferentes pH's, e com isto, foi possível observar que existe uma diferença na morfologia do material, porém não houve diferença significativa na atividade fotocatalítica em todos os pH's testados.

Agradecimentos

UEPG, CNPq, Fundação Araucária, UEPG, GDMIT, GDEM, C-LabMu.

Referências

1] COSTA, A.C.F.M.; MORELLI, M.R.; KIMINAMI, R.H.G.A. Ferritas Ni-Zn: síntese por reação de combustão e sinterização. **Cerâmica,** vol. 49, p.133-140, 2003.

[2] MOHAPATRA, S.R.; SAHU, B.; BADAPANDA T.; PATTANAIK, M.S; KAUSHIK, M.D.; SINGH, A K. Optical, dielectric relaxation and conduction study of $Bi_2Fe_4O_9$ ceramic. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, vol. 27, p. 3645–3652, 2016.

[3] ZHANG, Q.; GONG, W.J.; GONG, J.H.; NING, X.K.; WANG, Z.H.; ZHAO, X.Z. Size-dependant magnetic, photoabsorbing and photocatalytic properties of single-crystalline $Bi_2Fe_4O_9$ semiconductor nanocrystals. **Journal of Physical Chemistry**, vol. 115, p. 25241–25246, 2011.

[4] ZHAOA J.; LIUA T.; XUA Y.; HEA Y., CHENB W. Synthesis and characterization of $Bi_2Fe_4O_9$ powders. **Materials Chemistry and Physics**, vol. 128, p. 388–399, 2011.

[5] RUAN Q.J; ZHANG W.D. Tunable morphology of $Bi_2Fe_4O_9$ crystals for photocatalytic oxidation. **Journal of Physical Chemistry**, vol. 113, p.4168-4173, 2009.

[6] HUANG, S.R. SHANNIGRAHI. Structural and electrical properties of $BiFeO_3$ thin films by solution deposition and microwave annealing. **Thin Solid Films**, vol. 519,p. 4793–4797, 2011.

[7] DENGRONG CAI; DAN DU, SHENGWEN YU; JINRONG CHENG. Oriented growth of $Bi_2Fe_4O_9$ crystal and its photocatalytic Activity. **Procedia Eng**, vol. 27, p.577 – 582, 2012.

[8] SUBHASH SHARMA ; VIKASH SINGH R. K.; KOTNALA ; DWIVEDI, R.K. Comparative studies of pure $BiFeO_3$ prepared by sol–gel versus conventional solid-state-reaction method. **J. Mater. Sci. Mater. Electron**, vol. 25, p. 1915–1921, 2014.