

Desenvolvimento e caracterização de filmes de TiO₂ para aplicação como fotocatalisadores em processos oxidativos avançados

Veridiana Z. Roveri¹
Vagner R. de Mendonça²
Tania R. Giraldo³
Caue Ribeiro⁴

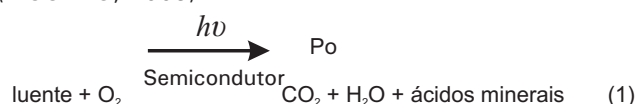
Introdução

Atualmente, o problema de escassez de água está se tornando uma ameaça à saúde humana. Com isso a preocupação com uma gestão eficiente do uso da água é foco de interesse não somente das áreas agropecuárias e industriais, mas também é objeto de preocupação em termos de saúde pública e diferencial para um desenvolvimento econômico sustentável. Inúmeros processos de utilização da água implicam na geração de efluentes tóxicos ou ricos em atividade microbiana–bacteriana, impróprios para reutilização em atividades agrícolas e uso humano. Desta forma, a descontaminação de águas torna-se foco de atenção de vários trabalhos de pesquisa (ALMEIDA et al., 2004).

Desde 1970 pesquisadores se interessam pelo estudo do emprego da energia solar para a descontaminação de águas, mediante o uso de um fotocatalisador adequado (GIRALDO et al., 2004). Com isso, vários métodos de tratamento de resíduos de compostos orgânicos vêm sendo estudados, sendo os processos oxidativos avançados (POAs) os mais promissores, por serem sustentáveis em longo prazo (NOGUEIRA et al., 1998). Entre os POAs, a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada. Uma exemplo é a degradação fotocatalítica de contaminantes orgânicos utilizando-se luz ultravioleta e dióxido de titânio (TiO₂) como catalisador (GIRALDO e MESA, 2004).

O dióxido de titânio é estável, insolúvel em água e não volátil. Existe em três formas cristalográficas distintas: anatase, rutilo e brookite, sendo que as duas primeiras são mais comuns. Em estudos envolvendo suas propriedades fotocatalíticas, a forma anatase é mais utilizada (ZIOLLI e JARDIM, 1998).

O processo global da fotodegradação de um composto orgânico, quando ocorre a oxidação completa, pode ser representado pela seguinte equação reacional (eq. 1) (MOURÃO, 2009):



Onde h é a constante de Planck e ν é a frequência da radiação incidida sobre o sistema.

No entanto, em muitos desses processos não se consegue chegar à oxidação completa do composto, formando-se somente subprodutos, geralmente menos tóxicos (MOURÃO, 2009). A utilização de semicondutores, tal como o TiO₂, sob radiação UV, leva à formação de radicais com alto poder de oxidação, sendo estes os responsáveis pelo processo de degradação do contaminante. Devido às estruturas eletrônicas de semicondutores serem caracterizadas por uma banda de valência (BV) preenchida e uma banda de condução (BC) vazia, alguns destes materiais tem potencial para serem utilizados como fotocatalisadores.

Quando um fóton incide sobre a superfície de um semicondutor com energia $h\nu$, igual ou maior que a energia de “band gap” (E_{bg}) do semicondutor, um elétron é promovido da BV para a BC, deixando uma lacuna (h^+) na banda de valência. O elétron e a lacuna podem recombinar-se, liberando energia em forma de luz ou calor, ou os elétrons podem reagir com aceptores de elétrons, aumentando assim o tempo de vida de h^+ , possibilitando a oxidação de espécies que estejam adsorvidas na superfície do semicondutor.

¹Química, Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Química. Rod. Washington Luiz, km 235, 13565-905, São Carlos, SP, verir@uol.com.br

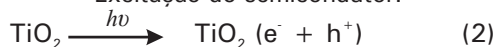
²Química, Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Química. Rod. Washington Luiz, km 235, 13565-905, São Carlos, SP, vagneromito@yahoo.com.br

³Química, Dra., Universidade Federal de Alfenas, Instituto de Ciência e Tecnologia. Rodovia José Aurélio Vilela, 11999, Cidade Universitária, Poços de Caldas, MG, taniagiraldi@gmail.com

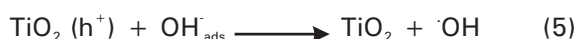
⁴Engenharia de Materiais, Dr., Embrapa Instrumentação, C.P. 741, CEP 13560-970, São Carlos, SP, caue@cnpdia.embrapa.br

O mecanismo geral para a fotocatalise heterogênea utilizando o dióxido de titânio como fotocatalisador segue as seguintes etapas descritas pelas equações a seguir (MOURÃO et al., 2009):

* Excitação do semicondutor:



* Reações de oxidação que podem ocorrer:



* Transferência dos elétrons para um aceptor:



Um problema da utilização de semicondutores na forma de pó em suspensão é a sua difícil separação ao fim do processo. Desta forma, a utilização destes materiais suportados, na forma de filmes finos, mostra a versatilidade para sua fácil remoção e possível reutilização.

Sendo assim, este trabalho teve por objetivo avaliar a reutilização de filmes de TiO₂ obtidos através do método dos precursores poliméricos e deposição por spin-coating, em processos de degradação do corante Rodamina B (RB).

Materiais e métodos

Na síntese do TiO₂ foi utilizado o método dos precursores poliméricos, que consiste na formação de uma cadeia polimérica, com os metais complexados em sítios ativos. A formação de tal cadeia ocorre primeiramente pela reação de um precursor do íon metálico com um agente complexante, sendo utilizados o isopropóxido de titânio (*Aldrich*) e o ácido cítrico (*CAQ*). Sendo os íons metálicos complexados nos sítios ativos do ácido cítrico, forma-se um complexo citrato metálico, no caso, o citrato de titânio. Por fim, as moléculas de citrato de titânio são polimerizadas com a adição de um agente polimerizante, sendo utilizado o etilenoglicol (*Synth*). A metodologia acima descrita é baseada nos resultados obtidos por Lisboa-Filho et al. (2002). A proporção molar entre ácido cítrico e titânio foi de 3:1. O ácido cítrico foi dissolvido em água deionizada. Após completa dissolução deste, através de agitação magnética e aquecimento à 70 °C, adicionou-se lentamente o isopropóxido de titânio. A mistura foi submetida a refluxo por 16 horas, obtendo-se assim o citrato de titânio. Finalmente, adicionou-se etilenoglicol, sob agitação constante e temperatura de 90 °C, numa relação molar com o citrato de titânio de 1:1.

Para a obtenção dos filmes, ajustou-se a viscosidade da solução polimérica em 31 cP. As medidas foram realizadas em reômetro de cilindros concêntricos (*Brookfield, DV-III*) a 25°C. Os filmes foram depositados em substratos de vidro com dimensões 2 cm x 2 cm, previamente limpos com solução de água oxigenada com ácido sulfúrico com proporção de 1:4 em volume. A deposição foi efetuada utilizando-se a técnica spin-coating. Após a deposição, os filmes foram submetidos a um tratamento térmico em mufla (*EDG 3P-S*) à 300, 400 e 450 °C, com taxa de

aquecimento de 1 °C/min e uma taxa de resfriamento de 5 °C/min.

Os filmes foram analisados por difratometria de raio-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG), com a finalidade de analisar se houve mudanças na composição, estrutura, rugosidade, espessura e morfologia dos filmes, após os ciclos de degradação.

Com os filmes obtidos em diferentes temperaturas, foram realizados testes fotocatalíticos para a degradação do corante RB. A concentração inicial da solução de RB foi acompanhado por espectroscopia UV-Vis (*UV-1601PC – Shimadzu*) através do pico característico do grupo cromóforo em $\lambda = 553$ nm. O teste foi realizado durante três horas, sendo feitas medidas a cada 30 minutos. Com os testes realizados, foi estabelecida a temperatura de tratamento térmico dos filmes. O filme selecionado foi utilizado para realização de testes de reutilização do mesmo em vários ciclos de degradação das soluções de RB. Foram realizados testes fotocatalíticos sob radiação UV-C com duração fixa de 2 horas. A concentração inicial e o volume de RB foram os mesmos utilizados no primeiro teste fotocatalítico. Foram realizadas 12 degradações no total, com troca da solução do corante a cada duas horas, momento em que era medida a absorvância da solução degradada. Os filmes não foram lavados antes de suas reutilizações.

Resultados e discussão

Os Difratogramas de raio-X dos filmes submetidos a vários ciclos de degradação são apresentados na Figura 2.

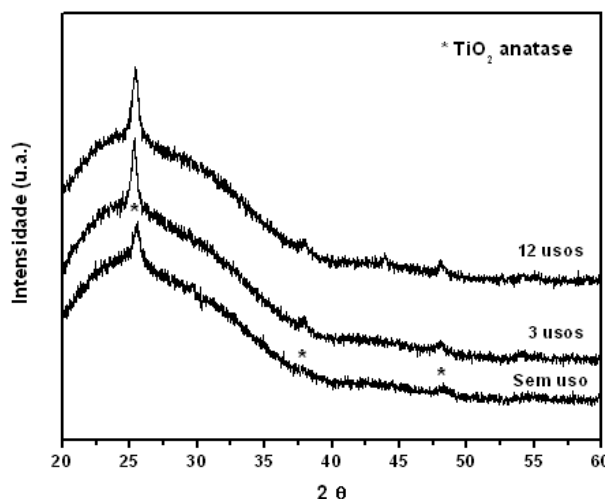


Figura 2: Difratomogramas de raios x dos filmes de TiO₂.

Observa-se que houve a formação do dióxido de titânio, com predominância da fase anatase em todos os filmes. Este é um fator positivo, pois a estrutura anatase, é a mais ativa para a fotodegradação. Observa-se também que apesar do reuso dos filmes, os mesmos continuam a apresentar os picos característicos. Isto indica que não houve variação na estrutura do TiO₂ com a sua reutilização. Além disto, pode-se observar que possivelmente não ocorreu dissolução ou descolamento dos filmes. Este é um primeiro indicativo de que é possível a reutilização dos filmes para ensaios de fotodegradação.

A Figura 3 ilustra imagens da superfície dos filmes, obtidas por FEG. Observam-se filmes uniformes em ambos os casos. Isto indica que de fato, após os ensaios de degradação, não houve alterações superficiais ou descolamento dos mesmos. Os filmes apresentam uma superfície formada por pequenos grãos, além de grande quantidade de poros. Estes fatores são de grande relevância, uma vez que, tanto a presença de pequenos grãos, além de grande quantidade de poros. Estes fatores são de grande relevância, uma vez que, tanto a presença de pequenos grãos quanto a presença de poros levam ao aumento da área superficial dos filmes, o que favorece o

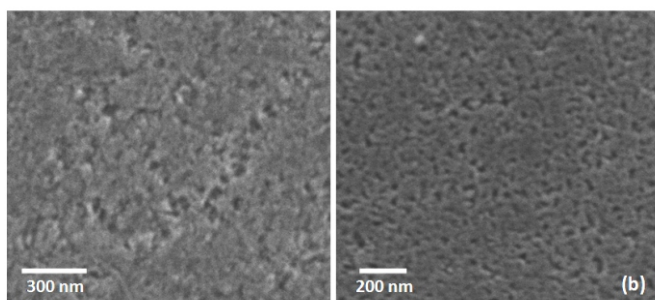
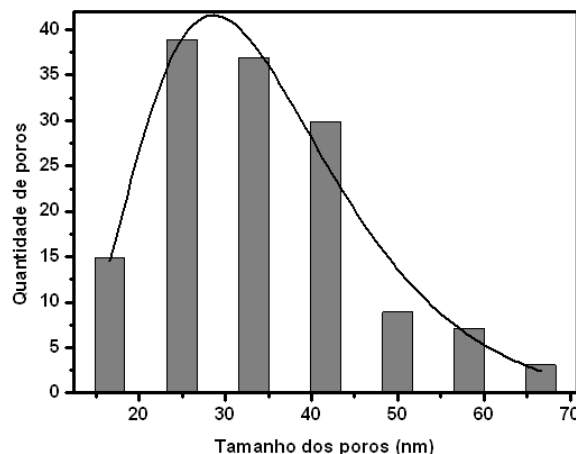


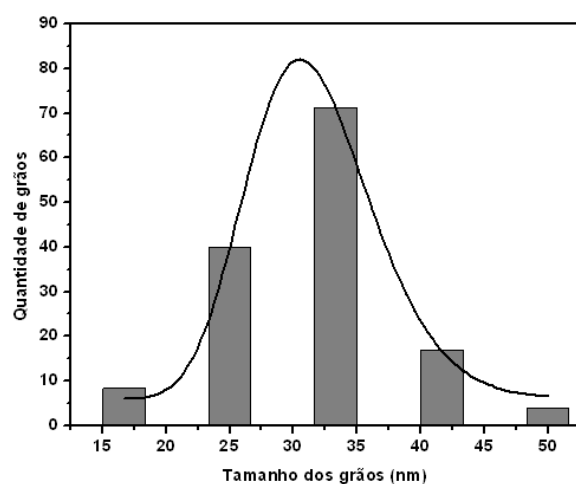
Figura 3: Imagens de FEG da superfície dos filmes (a) sem uso, (b) após 12 usos

Uma vez verificada a boa adesão dos filmes, foi realizado um estudo mais detalhado quanto a sua morfologia. A Figura 1, apresentada no início do texto, ilustra imagem ampliada da superfície do filme utilizado em 12 ciclos de degradações, bem como sua espessura. De acordo com a imagem 1(c), o filme apresenta espessura de 330 nm. Vale ressaltar que foi realizado um único ciclo de deposição por spin-coating. Esta é uma vantagem do Método dos Precursores Poliméricos, já que outros métodos descritos na literatura mostram que é necessária uma série de deposições para obtenção de filmes com espessuras semelhantes à obtida no presente trabalho. Girdali et al. (2006) obtiveram suspensões coloidais pelo método de hidrólise e condensação, com posterior deposição de filmes finos por spin-coating. Os filmes produzidos apresentaram espessura em torno de 100 nm após dez ciclos de deposição. Nos filmes desenvolvidos no presente trabalho, verifica-se também boa aderência e espessura uniforme em sua extensão. Isto indica mais uma vez, que não houve dissolução ou descolamento do filme. Quanto ao tamanho dos poros e dos grãos (Figura 1a e 1b), verifica-se que o filme apresenta grãos na ordem de 30 nm. Este resultado pode ser melhor verificado na Figura 4, pela análise do histograma de distribuição de tamanho de partículas, onde foi feita uma contagem de aproximadamente 140 partículas.

Apesar de uma distribuição entre 15 nm e 50 nm, a grande maioria das partículas está na ordem de 30 nm. A Figura 4b ilustra o histograma de distribuição de tamanho de poros, no qual foi realizada uma contagem de aproximadamente 140 poros. Verifica-se que mesmo havendo uma distribuição entre 15 nm e 70 nm, a maioria dos poros também está na ordem de 30 nm.



(a)



(b)

Figura 4: Histograma de (a) grãos, (b) poros do filme de TiO₂

Os primeiros ensaios de fotodegradação da solução de RB foram realizados para definir qual é a melhor temperatura de tratamento térmico para a obtenção dos filmes. Desta forma, os testes foram feitos com os filmes submetidos a tratamento térmico de 300, 400 e 450 °C. Os resultados são ilustrados na Figura 5.

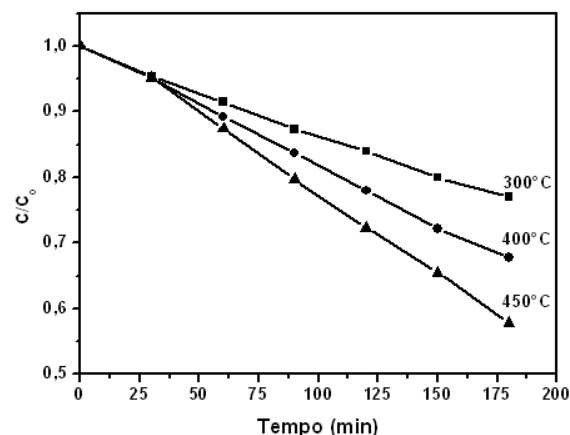


Figura 5: Gráfico dos resultados dos ensaios de fotodegradação dos filmes calcinados a 300°C, 400°C e 450°C.

O filme calcinado a 450 °C apresentou maior eficiência no processo de degradação, seguido pelos calcinados a 400 e 300 °C. Isto indica que quanto maior a temperatura de tratamento térmico, maior é a eficiência do filme como catalisador, pois há maior eliminação da matéria orgânica, além de um possível aumento na cristalinidade do material (JUNG et al., 2005). Porém, não se pode aumentar a temperatura de tratamento térmico além de 450°C, uma vez que a temperatura de fusão do vidro, utilizado como substrato, é em torno de 500°C.

Após determinação da temperatura de tratamento térmico que resulta em filmes de maior atividade fotocatalítica, o filme selecionado foi utilizado em processos consecutivos de degradação. O objetivo deste procedimento foi avaliar a possibilidade de reutilização dos filmes em processos fotocatalíticos. Os resultados são ilustrados na Figura 6.

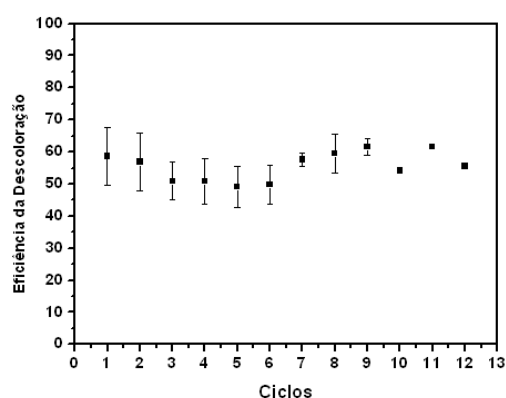


Figura 6: Eficiência da descoloração dos 12 ciclos

Observa-se que a eficiência do processo de degradação se manteve entre 50 e 60%. A estabilidade da eficiência do processo é devido a não mudança da composição e estrutura dos filmes, como verificado pelas caracterizações DRX e FEG. Possivelmente, a temperatura de calcinação não foi suficiente para a eliminação de todo material orgânico. No entanto, a estabilidade na eficiência de degradação indica que é possível a reutilização do filme. Os últimos três pontos não apresentam barra de erro por terem sido feitos sem replicatas, uma vez que foram utilizados inicialmente quatro filmes, e um deles era separado para posterior análise após três ciclos de degradação.

De modo a estudar a cinética de reação de fotodegradação, com um filme de TiO₂ foi realizada a degradação sem a troca da solução de corante. Os resultados são apresentados na Figura 7 (a). Foram necessárias 10 horas para que ocorresse a total descoloração da solução de RB. Observa-se decaimento exponencial da concentração da solução de RB. Com isso, é possível assumir a velocidade da reação como a velocidade de consumo instantânea de um dos reagentes, num certo instante, de acordo com a equação $v = - (d[RB]/dt) = k [RB].[SA].[IL]$, sendo [RB] a concentração da solução de Rodamina B; [SA] a concentração de sítios ativos e [IL] a intensidade luminosa.

Como a concentração de sítios ativos é constante, pois não há mudança na estrutura e morfologia dos filmes (evidenciado por DRX e FEG), e a intensidade luminosa também é constante, então se pode englobá-las junto a

constante k . Assim, chegamos a uma lei de velocidade de primeira ordem, de acordo com a equação $v = - (d[RB]/dt) = k' [RB]$

Com isso, pode-se construir o gráfico $-\ln [RB]/[RB]_0$ pelo tempo. Este gráfico, ilustrado na Figura 7 (b), gera uma reta, confirmando que a reação é de primeira ordem.

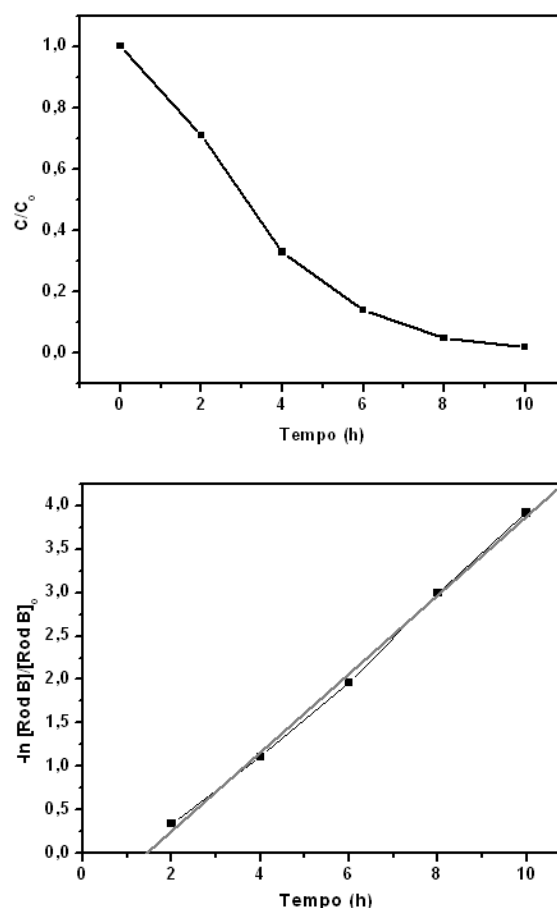


Figura 7: (a) Evolução da concentração relativa de RB em função do tempo de irradiação, (b) Cinética de primeira ordem referente a RB.

Considerações finais

Os resultados obtidos neste presente trabalho permitem concluir que os filmes de TiO₂, obtidos pelo método dos precursores poliméricos, foram eficazes no processo de fotodegradação do corante RB. A morfologia dos filmes é favorável para aplicação em fotocatalise, uma vez que apresentam grãos nanométricos e poros. Estes fatores geram aumento na área superficial, o que permite maior concentração de sítios ativos. Além disso, é possível a reutilização destes filmes sem ocorrer a diminuição da eficiência do processo, uma vez que não há alterações na morfologia dos filmes após a reutilização. Na avaliação da cinética de fotodegradação foi observada uma reação de primeira ordem em relação à RB.

Referências

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. *Química Nova*, São Paulo, v. 27, p. 818-824, 2004.

GIRALDI, T. R.; RIBEIRO, C.; ESCOTE, M. T.; CONTI, T. G.; CHIQUITO, A. J.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Deposition of controlled thickness ultrathin SnO₂:Sb films by spin-coating. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Stevenson Ranch, v. 6, p. 3849-3853, 2006.

GIRALDO, L. F. G.; MESA, G. A. P. Photocatalysis of waste water from the textile industry, by the use of a sun light collector. **Revista Lasallista de Investigación**, [S. l.], v. 1, p. 7-14, 2004.

JUNG, K. Y.; PARK, S. B.; ANPO, M. Photoluminescence and photoactivity of titania particles prepared by the sol-gel technique: effect of calcination temperature. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Lausanne, v. 170, p. 247-252, 2005.

LISBOA-FILHO, P. N.; ZENATTI, A.; CASALI, G. M.; PASKOCIMAS, C. A.; ORTIZ, W. A.; LEITE, E. R.; LONGO, E. Magnetic behavior at low temperatures of Ti oxide polycrystalline samples. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, Dordrecht, v. 24, p. 241, 2002.

MOURÃO, H. A. J. L. **Síntese e caracterização de nanocompósitos magnéticos e sua aplicação na despoluição de águas**. 2009. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, p. 2181-2190, 2009.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, p. 69-72, 1998.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, p. 319-325, 1998.

Comunicado Técnico, 112

Exemplares desta edição podem ser adquiridos na:
Embrapa Instrumentação
Rua XV de Novembro, 1452 - Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: 16 2107 2800 - **Fax:** 16 2107 2902
e-mail: sac@cnpdia.embrapa.br
<http://www.cnpdia.embrapa.br>
1a. edição
1a. impressão 2010: tiragem 300

Ministério da
Agricultura, Pecuária
e Abastecimento



Comitê de Publicações

Presidente: João de Mendonça Naimé
Membros: Débora Marcondes Bastos Pereira Milori,
Sandra Protter Gouvea
Washington Luiz de Barros Melo
Valéria de Fátima Cardoso

Membro Suplente: Dr. Paulo S. P. Herrmann Junior

Expediente

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto
Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso
Tratamento das ilustrações: Valentim Monzane
Editoração eletrônica: Camila Fernanda Borges