

Caracterização e avaliação comparativa do desempenho fotocatalítico dos novos nanopós comerciais de TiO₂

Characterization and comparative evaluation of the photocatalytic performance of new commercial TiO₂ nanopowders

Mariana Fortes¹
Roberto Pires Silveira¹
Tatiana Militão de Sá¹
Yann C. Fredholm²
Juliana Bento Viol³
Bojan A. Marinkovic^{1,3}

Artigo
Original

Original
Paper

Palavras chaves:

Fotocatálise
Nanomateriais
TiO₂

Resumo

A fotocatalise heterogênea é um processo de foto-oxidação, o qual leva à decomposição e mineralização de gases e líquidos tóxicos e até sólidos. Desde o fim de 1970, diferentes semicondutores têm sido investigados como fotocatalíticos potenciais, apontando-se o TiO₂ como o ideal, devido a sua alta estabilidade química, relativamente baixo custo e alto poder de oxidação de buracos eletrônicos foto gerados.

As vantagens intrínsecas do TiO₂ nanocristalino para objetivos fotocatalíticos, têm sugerido com base em efeitos de confinamento quântico, o qual resulta no aumento da energia da banda proibida e conseqüentemente no deslocamento das bordas das bandas de valência e de condução acarretando aumento do potencial redox do TiO₂, como também nas maiores áreas de superfície dos nanomateriais.

Há inúmeras formas de obtenção de nanopós de TiO₂, no sentido de melhorar suas propriedades fotocatalíticas. Este estudo é dedicado à avaliação, primeiramente, do desempenho de degradação fotocatalítica dos novos nanopós TiO₂ comerciais, de várias indústrias estrangeiras, em função da força de despoluição para gás tóxico NO_x e diferentes pigmentos sintéticos. Antes do teste de degradação fotocatalítica, todos os nanopós foram caracterizados através da Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura e adsorção de N₂. Todos os resultados de desempenho de degradação fotocatalítica dos novos nanopós de TiO₂ comerciais, foram comparados com o TiO₂ P-25 (Degussa), reconhecido por sua evidente propriedade fotocatalítica.

Abstract

Heterogeneous photocatalysis is a photo-oxidation process leading to decomposition and mineralization of toxic gases, liquids or even solids. Since the end of the 1970s different semiconductors had been investigated as potential photocatalysts, pointing out TiO₂ as the ideal one due to low chemical reactivity, relatively low costs and high oxidation power of photogenerated holes.

Keywords:

Photocatalysis
Nanomaterials
TiO₂

¹ Programa de Mestrado em Materiais, UniFOA - Volta Redonda/ RJ.

² Nanogavea – Nanotecnologia Sustentável Ltda.

³ Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio.

Advantages of nanocrystalline TiO₂ for photocatalytic purposes has been suggested based on the quantum confinement effect, which leads to band-gap increase and most importantly to band edges shift to higher redox potentials, as well as due to much higher surface area of nanomaterials.

There are innumerable routes for obtaining TiO₂ nanopowders in order to improve their photocatalytic properties. This study is dedicated to evaluation of photocatalytic degradation performance of novel commercial TiO₂ nanopowders of two foreign companies toward depolluting power for gaseous NO_x and several synthetic dyes. Before photocatalytic degradation tests all novel TiO₂ nanopowders were thoroughly characterized by X-ray powder diffraction (XRPD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and N₂ adsorption. All results for photocatalytic degradation performance of novel commercial TiO₂ nanopowders are compared with P-25 (Degussa) reference TiO₂ nanopowder, known due to its remarkable photocatalytic properties.

1. Introdução

Atualmente, busca-se intensamente medidas de remediação e/ou atenuação dos efeitos dos resíduos nocivos ao meio ambiente. Assim como a emissão de gases poluentes provenientes de veículos automotores, siderúrgicas, refinarias de petróleo entre outros, a atividade têxtil é considerada de alto impacto ao meio ambiente devido a produção de grandes volumes de rejeitos contendo altas cargas de compostos orgânicos e efluentes fortemente coloridos devido a presença de corantes que não se fixam as fibras durante o processo de tingimento e são descartados em rios e afluentes.

Um dos recursos que tem se mostrado eficaz em pesquisas científicas para a atenuação da degradação do meio-ambiente é a fotocatalise de poluentes através de materiais sólidos semicondutores sob irradiação ultravioleta (UV) [1-3]. Por apresentar características como a insolubilidade em água, a baixa toxicidade e a alta capacidade fotocatalítica [1], além de ser um dos mais baratos semicondutores, o dióxido de titânio (TiO₂) tem merecido um destaque importante com estudos mais detalhados na tentativa de se chegar a um material que atenda aos efeitos desejados. Tanto na tentativa de degradação de corantes, como por exemplo, o Azul de Metileno (AzM) [4] em meio aquoso, quanto em gases poluentes, como o óxido de nitrogênio (NO_x), sua utilização tem se mostrado promissora. Entre as recentes aplicações de TiO₂ nanométrico baseadas no efeito fotocatalítico e na sua super-hidrofilicidade podemos mencionar as películas protetoras de vidros em

ambientes sujeitos à ação de gases poluentes, espelhos retrovisores evitando a formação de gotículas de água através da formação de um espelho d'água na superfície do vidro [5] e cimentos autolimpantes [6]. Estudos anteriores [5,6] mostram que é pertinente investir em pesquisas que busquem a modificação dimensional e morfológica do material através de síntese de diferentes formatos (tubos, cintas, fibras, partículas) nanométricos com o objetivo de melhorar seu desempenho de absorção e fotocatalítico.

Este trabalho visa analisar algumas aplicações para dois novos nanoprodutos comerciais, à base de TiO₂, em breve disponíveis no mercado nacional, que consistem em utilização do método de foto-oxidação, estimando a degradação de diversos poluentes, líquidos (azul metileno – AzM e alaranjado de metileno – MO) e gasosos (NO_x), num intento alternativo para atenuar o problema de contaminação do meio ambiente, melhorando a qualidade e sustentabilidade em descartes provenientes da indústria e dos meios de transportes movidos a combustíveis fósseis.

Neste sentido serão caracterizados por Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), adsorção de N₂ (BET) e avaliados quanto ao comportamento fotocatalítico e de adsorção dois nanopós à base de TiO₂ desenvolvidos por duas empresas emergentes no mercado mundial: um produto de origem europeia e outro de origem asiática, que serão comparados com o produto padrão, à base de TiO₂, para aplicações catalíticas comercialmente conhecido por P-25 da empresa Degussa – Alemanha.

2. Materiais e Métodos

As amostras dos materiais estudados foram cedidas pelos seus fabricantes, uma de origem europeia e outra de origem asiática, aqui denominadas amostras E e A, respectivamente.

Para caracterização das amostras foi realizada a Difração de Raios-X (DRX) utilizando o equipamento Bruker D-5000, operando com radiação de $\text{Cu K}\alpha$ e utilizando passo de $0,02^\circ$ 2Theta com o tempo de permanência de 5s; análise com o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com o elétrons secundários utilizando o equipamento JEOL 6510LV; e adsorção de N_2 no intuito de calcular a área superficial utilizando o método de equação BET na faixa p/p de 0.06 até 0.21.

O desempenho fotocatalítico das amostras em meio aquoso foi avaliado utilizando um fotorreator cilíndrico de vidro (~ 1 litro) no qual a temperatura interna foi mantida em torno de 25°C por uma proteção de água termostatzada afim de não permitir que a temperatura externa influenciasse no resultado do teste. No centro do reator foi utilizada uma lâmpada comercial fluorescente de 11W acomodada em uma proteção de quartzo. A uma solução aquosa contendo $2,5 \times 10^{-5}$ mol/L de AzM ou de MO foi adicionada amostra analisada (fotocatalisador de TiO_2) na proporção de 50 mg/L. Ao misturar a solução aquosa do corante ao fotocatalisador dentro do fotorreator esta mistura é mantida sob agitação magnética. O fotorreator foi coberto por um plástico negro para que a luz ambiente não oferecesse influência no resultado do teste. Periodicamente uma fração do material era retirado e submetido a centrifugação para separação do catalisador. Os 60 primeiros minutos do teste foram realizados sem a presença de luz, a partir deste tempo, a lâmpada foi ligada para avaliação do desempenho fotocatalítico das amostras E, A e P-25. O pH da solução aquosa de AzM foi de 4 e de MO de 5.

Nas amostras para degradação do NO_x , o desempenho fotocatalítico foi avaliado utilizando uma mistura de gases contendo 100ppm de NO_x , balanceado com He ultra puro (99,999%). Este gás passava através do fotorreator tubular feito de sílica fundida de grau UV, e preenchido com TiO_2 , de 16,5cm de comprimento com diâmetros externo e interno de 6 e 4 mm, respectivamente. A fotodegradação

foi monitorada utilizando um Cromatógrafo Gasoso equipado com um Espectrômetro de Massa (GC-MS), modelo 7809A-5975C da Agilent. O fotorreator preenchido para o teste de fotocatalise estava irradiado por três lâmpadas UV, cada uma com uma potência nominal de 8 W. O efeito de adoração do NO_x pelo TiO_2 foi avaliado através de experimentos no escuro com duração de 30 minutos e em seguida separado do efeito de fotodegradação. A fotodegradação foi avaliada por 120 minutos após o final dos experimentos no escuro ao acionar as lâmpadas UV. A reprodutividade das medidas foi avaliada e estimada em ~5%.

O desempenho fotocatalítico das amostras E e A foi comparado ao desempenho da amostra P25 (Degussa) considerada como material referência internacional para processos fotocatalíticos.

3. Resultados e Discussões

3.1. Caracterização das amostras

Na figura 1a e 1b são apresentadas as imagens de MEV das amostras E e A indicando uma granulometria fina submicrônica das duas amostras o que está de acordo com a área específica das duas obtidas através do método BET de $150 \text{ m}^2/\text{g}$ da amostra E e de $130 \text{ m}^2/\text{g}$ da amostra A.

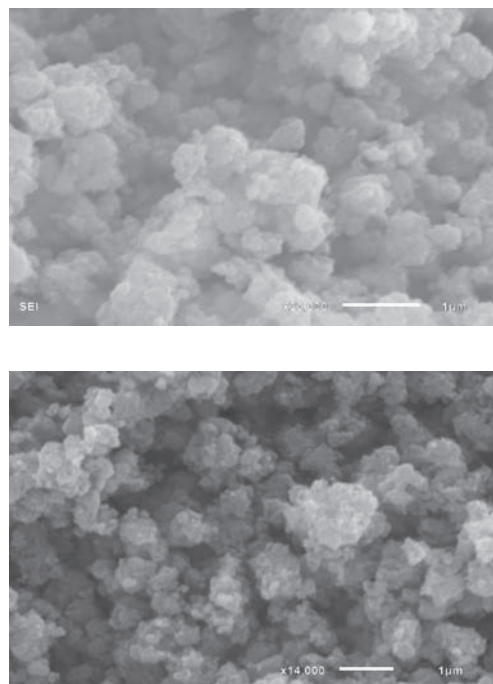
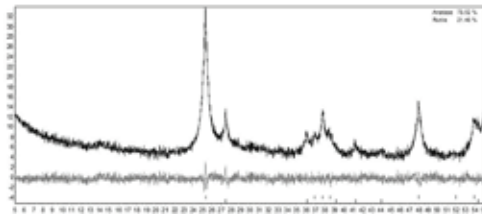


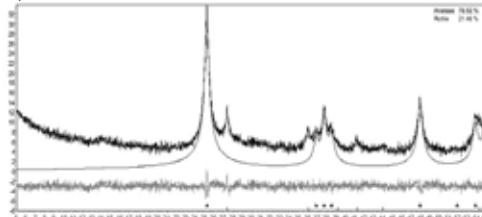
Figura 1 – Imagens de MEV de a) amostra E e b) amostra A.

Com base nos difratogramas apresentados nas figuras 2a e 2b, foi calculado usando o software Topas-Academic a amostra E era formado por 78,5% de anatásio (TiO_2) com tamanho de cristalito médio (TMC) de 23nm e 21,5% de rutilo (TiO_2) com o TMC de 17nm, enquanto a amostra A era formado totalmente por anatásio com o TMC de 25nm corroborando as observações vindas de imagens de MEV e do método BET relativas a granulometria, demonstrando que os cristalitos primários das duas amostras estão na faixa nanométrica.

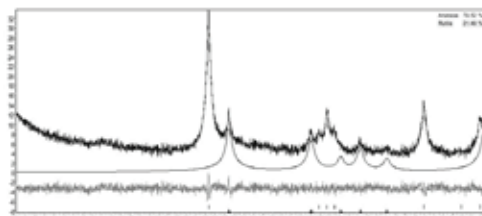
a)



b)



c)



d)

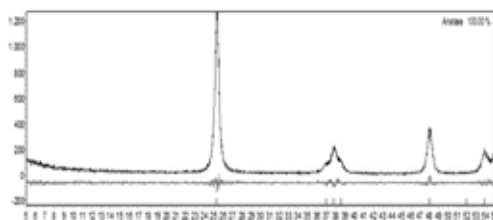


Figura 2. a) DRX da amostra E; b) DRX da amostra E mostrando as linhas de difração de anatásio; c) DRX da amostra E mostrando as linhas de difração de rutilo; d) DRX da amostra A.

3.2. Avaliação do desempenho fotocatalítico das amostras

A figura 3 ilustra a estrutura do cátion de Azul de Metileno responsável pela coloração. A queda da concentração do AzM é mostrada na figura 4a, no qual podemos observar a diferença do desempenho fotocatalítico das amostras. Os 60 primeiros minutos do teste se deram no escuro, ou seja, sem a irradiação dos raios UV. Os dados da figura 4a foram linearizados ($-\ln C/C_0 = kt$; C_0 – concentração inicial de NO_x , C – concentração de NO_x depois de um intervalo de tempo, t) com o intuito de calcular a taxa de degradação, k (min^{-1}), de AzM para cada uma das amostras pelo coeficiente angular da função linear (figura 4b).

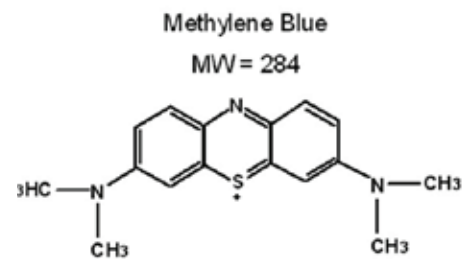


Figura 3 – Estrutura do Azul de Metileno (AzM)

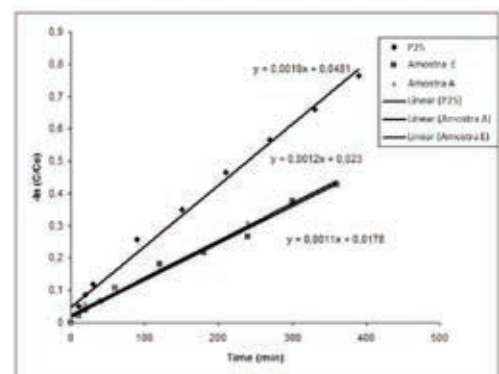
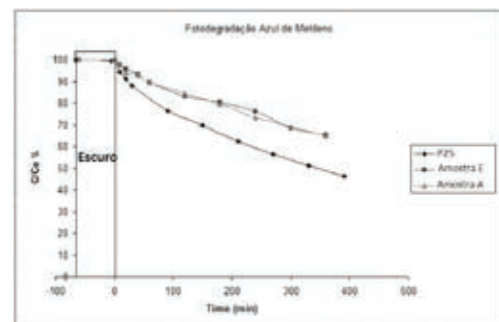


Figura 4 – a) Fotodegradação do Azul de Metileno – b) Gráfico de degradação linearizado

Tabela 1 – Comparação da taxa de degradação referentes a AzM e Alaranjado de Metila para as amostras A e E com a amostra de referência P25

Amostras	Taxa de degradação AzM (min^{-1})	Taxa de degradação MO (min^{-1})
P25	0,0019	0,0025
Amostra E	0,0011	0,0006
Amostra A	0,0012	0,0006

A figura 5 ilustra a estrutura do ânion de Alaranjado de Metila responsável pela coloração. A queda da concentração do Alaranjado de Metila é mostrada na figura 6a, no qual também podemos observar a diferença do desempenho fotocatalítico das amostras. O teste também foi iniciado no escuro e após 60 minutos foi submetido à irradiação UV. Os dados da figura 6a foram também linearizados com o intuito de calcular a taxa de degradação, k (min^{-1}), de Alaranjado de Metila para cada uma das amostras pelo coeficiente angular da função linear (figura 6b).

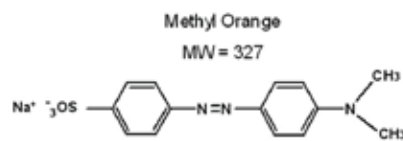


Figura 5 – Estrutura do Alaranjado de Metila

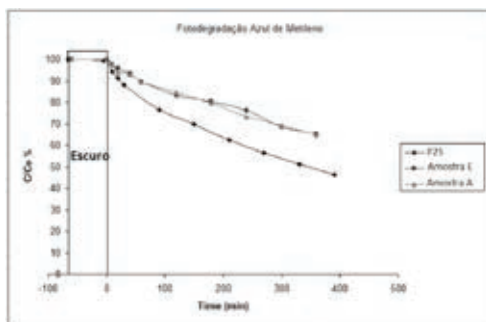


Figura 6 – a) Fotodegradação do Alaranjado de Metila –
b) Gráfico de degradação linearizado.

Na figura 7a é possível observar a diferença de desempenho de capacidade fotocatalítica das amostras para degradação do NO_x em meio gasoso na qual é legitimada a superioridade das amostras E e A quando comparadas com a amostra P25 como fotocatalisadores de NO_x . O desempenho fotocatalítico relativo para a conversão de NO_x das três amostras foi comparado na figura 7b considerando o desempenho da amostra P-25 como referência (100%). Esse comportamento de amostras es-

tudadas para a conversão de NO_x é exatamente o inverso ao observado para fotodegradação de corantes, no qual a performance fotocatalítica do P-25 é superior (Tabela 1).

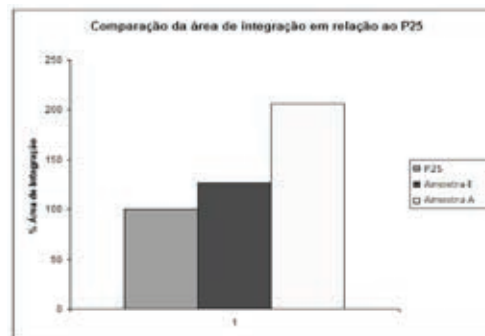
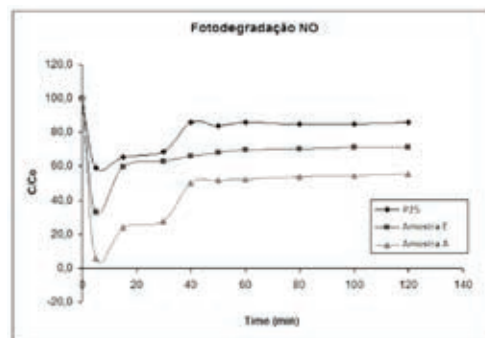


Figura 7 – a) Fotodegradação do NO em meio gasoso –
b) Gráfico de área de integração

Uma possível explicação do fato das amostras E e A serem superiores para a conversão de NO_x e a amostra P-25 para a degradação de corantes (AzM e MO) pode ser sugerida com base nos recentes estudos que apontam a dispersão de cristalitos e a porosidade dos agregados (partículas secundárias) como os fatores preponderantes para o abatimento de corantes. A P-25 embora possua uma menor área específica ($\sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$) quando comparado com as áreas específicas das amostras E e A, de 150 e $130 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente, deva possuir uma melhor dispersão nas soluções aquosas de AzM e MO com pH de 4 e 5. Esta melhor dispersão é importante para fotodegradação de moléculas de corantes cujos diâmetros são superiores a 1 nm , consideran-

do que as reações de fotocatalise ocorrem nas superficies disponiveis para estas moléculas. Portanto, podemos sugerir que as amostras E e A sejam mais aglomeradas formando uma porosidade com poros pequenos que dificultam a entrada de moléculas grandes de corantes e desta forma reduzem o processo de degradação. Por outro lado, uma boa dispersão do P-25 formaria poros grandes o suficiente para permitir entrada de moléculas de corantes e sua conseqüente degradação. No caso de gases como NO_x (NO e NO_2) cujos diâmetros são pequenos, entre 0,1 e 0,2 nm, a dispersão e porosidade dos agregados não é um fator determinante para as reações de fotocatalise, visto que o pequeno diâmetro das moléculas facilita a interação destas com toda a área específica conforme avaliada pela adsorção de N_2 e calculada pelo método de BET. Deste modo, uma maior área superficial específica das amostras E e A, quase o triplo da área superficial específica da P-25, determinará a superioridade destas amostras para a conversão por foto-oxidação de NO_x em comparação à P-25. Os recentes resultados corroboram que alta dispersão de nanocristalitos de TiO_2 beneficia fotodegradação de corantes. Estes autores demonstraram que uso de polietilenoglicol (PEG) melhora a dispersão fazendo com que os nanopós de TiO_2 sintetizados com a adição de PEG-4000 tivessem as mais altas taxas de degradação para o corante testado.

4. Conclusão

Dois novos nanopós comerciais de TiO_2 (amostras E e A) foram caracterizados e seu desempenho fotocatalítico por conversão de NO_x e degradação dos corantes AzM e MO foi avaliado e comparado com o da referencia P-25. A referência P-25 apresentou resultados superiores de degradação dos dois corantes (AzM e MO) em relação às amostras E e A, possivelmente pela razão das amostras E e A estarem mais aglomeradas, formando poros com diâmetros menores, reduzindo o processo de degradação, pois os poros pequenos dificultam a entrada de moléculas grandes de corantes e sua interação com a superfície destas amostras.

No entanto, as amostras E e A apresentaram desempenhos muito superiores a conver-

são de NO_x , quando comparados ao do P-25, provavelmente devido a sua muito maior área superficial específica disponível para as reações de conversão de NO_x . Outros estudos nas amostras E e A serão continuados, a fim de caracterizá-las de forma mais abrangente e compreender melhor seu desempenho fotocatalítico.

5. Referências

1. H. A. J. L. Mourão, V. R. Mendonça, A. R. Malagutti, C. Ribeiro, Química Nova, Vol. 32, 2009. p. 2181- 2190.
2. E. Morgado Jr., M.A.S.Abreu, G.T. Moure, B.A. Marinkovic, P.M. Jardim, A.S. Araujo, Chem. Mater, Vol. 19, 2007. p. 665.
3. E. Morgado Jr., M.A.S.Abreu, G.T. Moure, B.A. Marinkovic, P.M. Jardim, A.S. Araujo, Mater. Res. Bull., Vol. 42, 2007.
4. E. Morgado Jr., M. A. S. Abreu, J. B. Viol, A. S. Araujo, Congresso Brasileiro de Catálise, 2007.
5. K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, TiO_2 Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.44, 2005. p. 8269–8285.
6. A. Folli, U.H. Jakobsen, G.L. Guerrini, D.E. Macphee, J. Adv. Oxid. Technol., Vol.12, 2009. p.126-133.

Endereço para Correspondência:

Bojan A. Marinkovic

bojan @puc-rio.br

Departamento de Engenharia de Materiais - PUC-Rio

Rua Marquês de São Vicente 225

Gávea - RJ

CEP: 22453-900