

ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE NANOFIOS DE TiO_2 NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO SOB LUZ UV

M.O. HONÓRIO¹, A. MENDES², L. ANDRADE² e R.F.P.M.MOREIRA¹

¹ Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

² LEPABE - Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal

E-mail para contato: micheline@fe.up.pt

RESUMO – A oxidação fotocatalítica vem se mostrando promissora na degradação de diversos contaminantes. Porém, sua viabilidade econômica em larga escala implica a utilização de catalisadores mais estáveis e que possam ser ativados tanto por radiação UV quanto visível. Portanto, a redução do bandgap com correspondente deslocamento da zona de absorção para o visível permitirá que as reações fotocatalíticas com TiO_2 sejam eficientes no visível. A dopagem do TiO_2 com não-metais e o controle da morfologia são estratégias bem sucedidas para reduzir o *bandgap* e permitir fotoatividade no visível. Neste estudo, avaliou-se a fotoatividade de nanofios de TiO_2 sintetizados via rota hidrotérmica. A morfologia foi identificada por MEV, o bandgap, quantificado por análise de reflectância difusa e a fotoatividade sob luz UV, por degradação do azul de metileno em solução aquosa. Os estudos revelaram a presença de nanofios e, quando dopados com nitrogênio revelaram redução do *bandgap* ($\approx 5\%$) e da fotoatividade.

1. INTRODUÇÃO

Dióxido de titânio (TiO_2) é um material semiconductor amplamente utilizado (Asiah et al., 2013; Khalid et al., 2012; Lv et al., 2012; Min et al., 2013; Yang et al., 2010) em vários campos de pesquisa, como é o caso da fotocatalise, especificamente fotoinativação de microrganismos e fotoabateimento de poluentes, a produção de hidrogênio via fotohidrólise e células solares sensibilizadas por corante (DSCs). (Shao et al., 2010; Tian et al., 2013)

A versatilidade de aplicações do TiO_2 pode ser explicada por suas propriedades únicas (não-toxicidade, excelente eficiência de conversão de energia e boa estabilidade química) e o fato de ser prontamente disponível e relativamente barato. Além disso, o TiO_2 mostra bandas bem posicionadas, exibindo poder de oxidação forte à temperatura e pressão ambiente (3,0 V) fazendo com que ativação fotocatalítica ocorra, somente, sob a luz UV (5 % da radiação solar incidente na superfície da Terra) e seja muito baixa sob a luz visível (45 % da radiação solar incidente na superfície da Terra) (Niu et al., 2014). Por outro lado, os elétrons fotogerados são capazes de reduzir oxigênio a superóxido (-0,2 V).

Estudos recentes têm sugerido que os nanofios de TiO_2 favorecem o transporte de cargas ao longo da dimensão longitudinal, para além de diminuírem a taxa de recombinação elétron-lacuna (Shao, Sun et al, 2010; Lv, Zhang et al, 2012; Tian, Pan et al, 2013). Além disso, a dopagem do TiO_2 com nitrogênio tem favorecido o estreitamento do *bandgap* do TiO_2 aumentando a absorção no espectro da luz visível, crucial para melhorar o desempenho fotocatalítico do TiO_2 . (Asahi et al., 2001; Niu et al., 2014; Yang et al., 2010)

Nanofios de TiO_2 dopados com nitrogênio podem ser preparados pelo processo sol-gel, método solvotérmico ou hidrotérmico utilizando como precursor TiO_2 comercial P25 (He et al., 2011; Yang et al., 2010; Yu et al., 2009). Neste trabalho, avaliou-se a atividade fotocatalítica em estudos de cinética de degradação do corante azul de metileno, utilizando nanofios de TiO_2 (dopados com nitrogênio e não dopados), que foram sintetizados pelo método hidrotérmico.

2. Material e Métodos

2.1. Material

TiO_2 comercial (P25) foi obtido da Evonik. Hidróxido de sódio (NaOH, 98 % de pureza), trietilamina (TEA, 98 % de pureza) e corante azul de metileno (AM) foram adquiridos da Sigma-Aldrich O ácido clorídrico (HCl, 37 % grau analítico) foi fornecido pela Fisher Scientific e etanol anidro (99,5 % em volume) pela Aga.

2.2. Síntese dos nanofios

Amostras de TiO_2 dopadas com nitrogênio (N- TiO_2) foram sintetizadas pelo método hidrotérmico. A solução precursora foi preparada adicionando 1,0 g de TiO_2 (P25 da Evonik, Alemanha) a 100 mL de uma solução aquosa de hidróxido de sódio 10 M. Em seguida, diferentes quantidades de TEA (2 e 4 mL) foram adicionadas à solução para obtenção de diferentes níveis de dopagem e agitou-se por 1 h. A solução final foi então transferida para uma autoclave de Teflon[®] com um encamisamento de aço inox e tratada a 180 °C por um tempo específico (os experimentos foram realizados por 72 h e 96 h). Após reação, a autoclave foi resfriada a temperatura ambiente. O pó de TiO_2 , com e sem dopagem de nitrogênio, foi obtido depois da filtração e lavagem com água destilada e ácido clorídrico (HCl, pH 2) várias vezes até pH 7 ser atingido; posteriormente o pó foi seco a 60 °C por 24 h. O material resultante foi calcinado a 550 °C ou 700 °C (a uma taxa de aquecimento de 2 °C/min).

Duas quantidades diferentes de TEA e duas temperaturas de calcinação foram consideradas. Assim, as amostras correspondentes foram nomeadas de acordo com a sua composição de TEA e tempo de reação e temperatura de calcinação (Tabela 1). TiO_2 P25 comercial foi usado como referência para todos os tratamentos referência para todos os tratamentos.

Tabela 1 – Fotocatalisadores sintetizados - condições experimentais utilizadas

Fotocatalisador	% TEA	Tempo de reação (h)	Temperatura de calcinação (°C)
NF- 72-700	0	72	700
NF- 96-700	0	96	700
NF-72-550	0	72	550
NF-N(2)-72-700	2	72	700
NF-N(2)-96-700	2	96	700
NF-N(4)-72-700	4	72	700
NF-N(4)-96-700	4	96	700

2.3. Caracterização

A morfologia das amostras sintetizadas foi avaliada usando microscópio eletrônico de varredura (MEV): JEOL JSM 6301F / Oxford INCA Energy 350. Reflectância difusa foi medida na faixa de 240 - 800 nm usando um espectrofotômetro UV 3600 (Shimadzu) para determinar a energia de *bandgap* (E_g). Análise termogravimétrica foi realizada em um analisador TG 209 FI (Netzsch) Iris[®] e foi realizada a partir de 30 ° C até 990 ° C a uma taxa de aquecimento de 2 °C/min, num fluxo de N₂ de 30 mL/min.

2.4. Atividade fotocatalítica

A atividade fotocatalítica das diferentes amostras foi estimada por meio da degradação do corante azul de metileno em um reator com lâmpada UV como fonte de radiação (irradiância da superfície de mistura de 10 W/m²). Para os experimentos fotocatalíticos, foi adicionado 50 mg de fotocatalisador em 100 mL de azul de metileno (AM) com concentração de 10 mg/L num béquer. A suspensão foi mantida sob agitação magnética por 30 min sem exposição à luz UV. Em seguida, a reação fotocatalítica foi iniciada quando a solução foi colocada sob a luz UV. Depois a absorbância foi determinada em 665 nm.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização

As estruturas dos nanofios foram analisadas por MEV. As Figuras 1 e 2 mostram as morfologias dos nanofios sintetizados após 72 h e 96 h, com e sem adição de TEA, respectivamente.

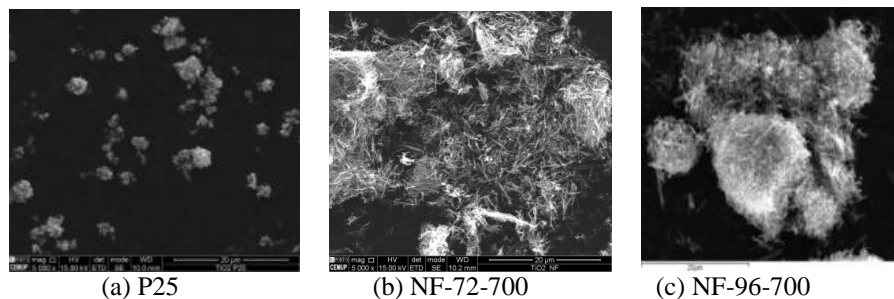


Figura 1 - Imagens de MEV do TiO_2 sintetizado sem TEA a diferentes tempos de síntese:
a) P25; b) tempo de reação de 72 h, 700 °C; c) tempo de reação de 96 h, 700 °C.

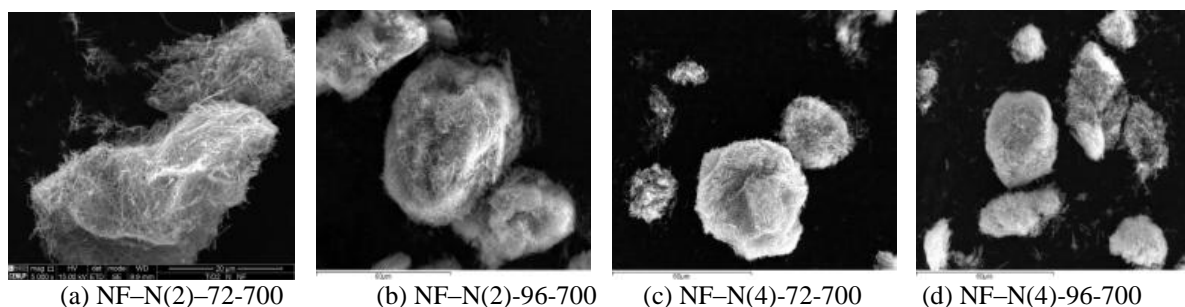


Figura 2 - Imagens de MEV do TiO_2 sintetizado com diferentes % TEA e diferentes tempos de síntese: a) 2 vol.% de TEA e tempo de reação de 72 h; b) 2 vol.% de TEA e tempo de reação de 96 h; c) 4 vol.% de TEA tempo de reação de 72 h; d) 4 vol.% de TEA tempo de reação de 96 h.

Independente dos parâmetros de operação (tempo de síntese, percentagem de TEA e temperatura de calcinação) observa-se que em todas as amostras há a presença de nanofios e a formação de aglomerados. Em particular, existe uma tendência de ter um crescimento no tamanho dos aglomerados quando o tempo de síntese é maior, temperatura de calcinação é menor e quando 4 % de TEA é adicionado à amostra; isto pode ocorrer uma vez que estas condições operacionais conduzem à formação de nanofios mais longos.

Na Figura 3 tem-se representadas as morfologias dos nanofios sintetizados após 72 h sem adição de TEA e calcinados a 700 °C e 550 °C.

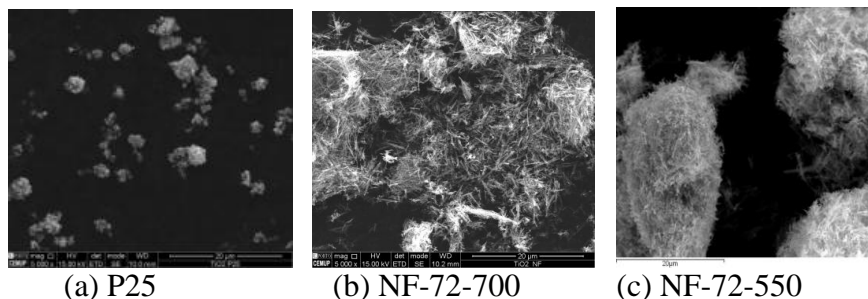


Figura 3 - Imagens de MEV do TiO_2 sintetizado sem TEA por 72 h a diferentes temperaturas de calcinação: a) P25; b) tempo de síntese, 700 °C; c) tempo de síntese, 550 °C.

Análise termogravimétrica (TG) - Figura 4a – mostra que os nanofios sintetizados durante 72 h e com 4 vol.% de TEA apresentaram maior perda de massa (8 %), enquanto os nanofios sintetizados durante 96 h apresentaram a menor – Figura 4b - estando de acordo com a literatura. (Asiah et al., 2013; Daya Mani et al., 2013; Min et al., 2013) A curva do TGA mostrou que entre 30 – 400 °C a perda de massa pode ser atribuída à perda de água e decomposição da matéria orgânica. Acima de 400 °C até 990 °C está associada à combustão da matéria orgânica, sendo a maior perda de massa verificada para os nanofios sintetizados durante 72 h e com 4 vol.% de TEA.

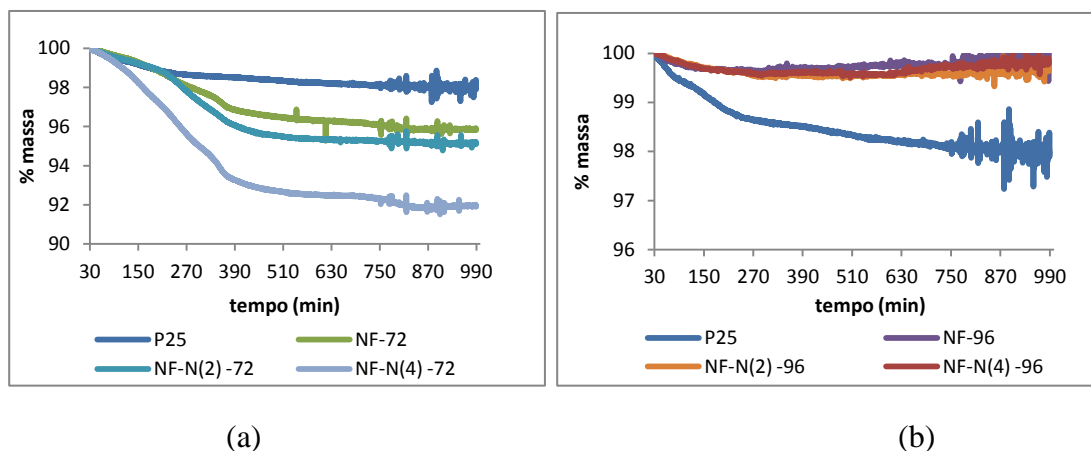


Figure 4 - Comparação das análises de TG dos nanofios sintetizados com P25 e diferentes percentagens de TEA e tempos de reação: a) tempo de reação de 72 h e temperatura de calcinação de 700 °C; b) tempo de reação de 96 h e temperatura de calcinação de 700 °C.

Nota-se que nanofios sintetizados a 550 °C, além de possuírem aglomerados maiores (MEV) apresentaram pouca ou nenhuma perda de massa quando comparados com o P25 (inferior a 2%) seguido pelos nanofios calcinados a 700°C (4 %).

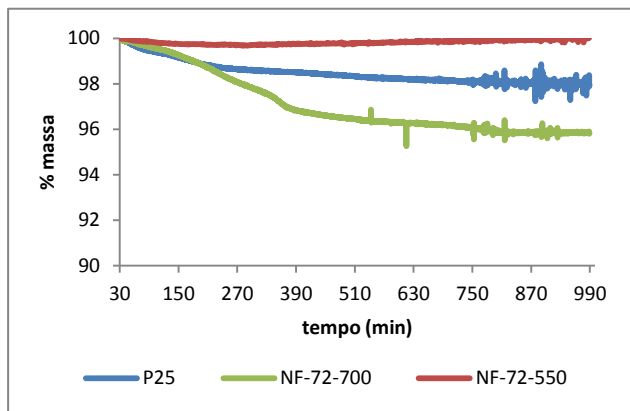


Figure 5 - Comparação das análises de TG dos nanofios, sintetizados durante 72 h e diferentes temperaturas de calcinação (700 °C e 550 °C), com P25.

A determinação do bandgap E_g foi estimada por meio da reflectância difusa (R) na faixa de 240 – 800 nm e pela aplicação da função de Kubelka-Munk ($KM = F(R)$), plotando $(KM \times hv)^{1/2}$ em função da energia (em eV). Os resultados estão apresentados na Figura 6. Nenhuma diferença na energia de bandgap dos fotocatalisadores com diferentes níveis de dopagem foi observada quando sintetizados por 96 h e temperatura de calcinação de 700 °C. No entanto, os nanofios sintetizados por 72 horas e 4% de TEA, os quais apresentaram menor comprimento, apresentaram uma maior redução (5 %) no bandgap quando comparados com o P25.

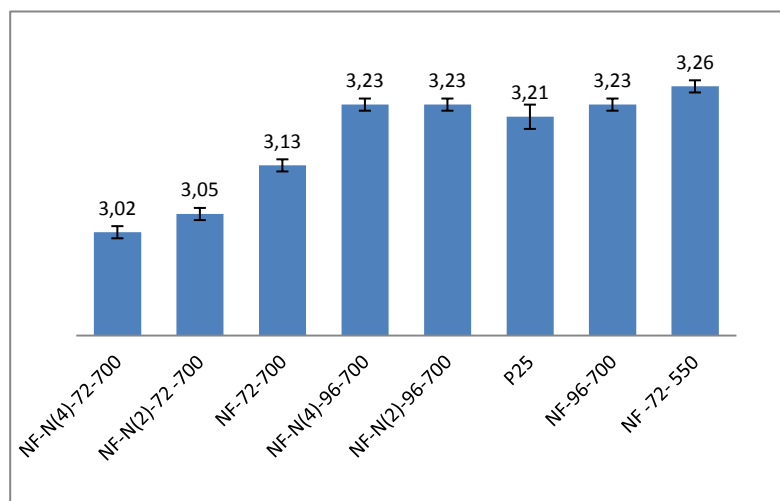


Figura 6 - Energia de bandgap (eV) estimada para o P25 e nanofios sintetizados

3.2. Atividade Fotocatalítica

O corante azul de metileno (AM) foi utilizado como poluente orgânico para avaliar a atividade fotocatalítica dos nanofios de TiO_2 dopado. Na Figura 7 é apresentada a atividade fotocatalítica sob luz UV para a degradação do AM dos fotocatalisadores de TiO_2 sintetizados com diferentes quantidades de TEA e durante diferentes tempos de síntese.

Os nanofios não-dopados e os dopados com 96 h de tempo de reação apresentaram eficiência de remoção do azul de metileno similar ao P25 sob luz UV ($\approx 90\%$). Em relação às amostras de nanofios preparadas com 72 h de tempo de reação (NF-72, NF-N (2) -72 e de NF-N (4) -72), notou-se que apresentou menor eficiência de degradação fotocatalítica, em torno de 50%, o que é explicado pela redução da energia do *bandgap*.

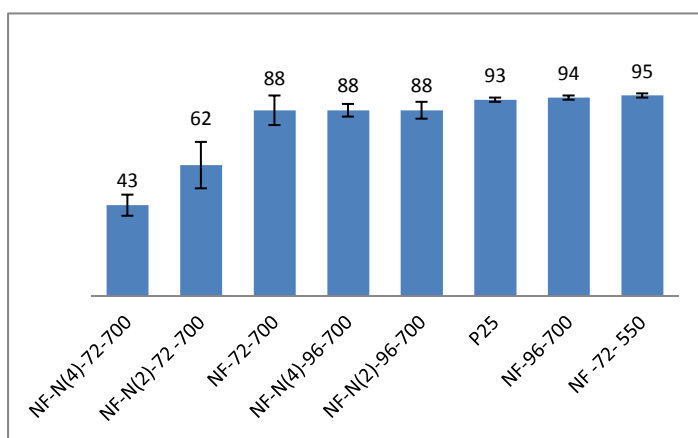


Figura 7. Eficiência de degradação (%) do corante azul de metileno sob luz UV usando TiO_2 sintetizados, com e sem TEA por diferentes tempos de síntese, medidos por meio da redução de absorbância em 665 nm após 4 h, comparados ao P25.

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho nanofios de TiO_2 foram sintetizados pelo método hidrotérmico usando P25 como precursor. Foram utilizados diferentes tempos de preparação e diferentes quantidades de TEA (confirmado por MEV). A energia de *bandgap* dos nanofios foi estimada com base na reflectância difusa; *bandgaps* entre 3,02 e 3,13 eV foram obtidos para 72 h de tempo de reação. O valor mais baixo de *bandgap* foi obtida para 4 vol.% de TEA. Esta redução do *bandgap* foi de fato refletida em menores valores de eficiência da degradação AM sob luz UV ($\approx 50\%$), ou seja, na atividade catalítica sob luz UV indicando que estes nanofios possam ter potencial para fotodegradar o corante azul de metileno sob luz visível.

5. REFERÊNCIAS

- ASAHI, R., MORIKAWA, T., OHWAKI, T., AOKI, K., TAGA, Y. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science* 293, 269-271. 2001.
- ASIAH, M.N., MAMAT, M.H., KHUSAIMI, Z., ACHOI, M.F., ABDULLAH, S., RUSOP, M., Thermal stability and phase transformation of TiO₂ nanowires at various temperatures. *M. Eng.* 108, 134-137. 2013.
- DAYA MANI, A., RAMA RAJU, B., XANTHOPOULOS, N., GHOSAL, P., SREEDHAR, B., SUBRAHMANYAM, C. Effect of fuels on combustion synthesis of TiO₂ – Towards efficient photocatalysts for methylene blue oxidation and Cr (VI) reduction under natural sunlight. *Chem. Eng. J.* 228, 545-553. 2013.
- HE, T., HU, Z.S., LI, J.L., YANG, G.W. Surface Effect and Band-Gap Oscillation of TiO₂ Nanowires and Nanotubes. *The J. Phys. Chem. C* 115, 13837-13843. 2011.
- KHALID, N.R., AHMED, E., HONG, Z., ZHANG, Y., AHMAD, M. Nitrogen doped TiO₂ nanoparticles decorated on graphene sheets for photocatalysis applications. *Curr. Appl. Phys.* 12, 1485-1492. 2012.
- LV, X., ZHANG, H., CHANG, H. Improved photocatalytic activity of highly ordered TiO₂ nanowire arrays for methylene blue degradation. *Mat. Chem. Phys.* 136, 789-795. 2012.
- MIN, Y., HE, G., LI, R., ZHAO, W., CHEN, Y., ZHANG, Y. Doping nitrogen anion enhanced photocatalytic activity on TiO₂ hybridized with graphene composite under solar light. *Sep. Purif. Techn.* 106, 97-104. 2013.
- NIU, M., CHENG, D., CAO, D. Understanding the Mechanism of Photocatalysis Enhancements in the Graphene-like Semiconductor Sheet/TiO₂ Composites. *The J. Phys. Chem. C* 118, 5954-5960. 2014.
- SHAO, F., SUN, J., GAO, L., YANG, S., LUO, J. Growth of Various TiO₂ Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells. *The J. Phys. Chem. C* 115, 1819-1823. 2010.
- TIAN, G., PAN, K., CHEN, Y., ZHOU, J., MIAO, X., ZHOU, W., WANG, R., FU, H. Vertically aligned anatase TiO₂ nanowire bundle arrays: Use as Pt support for counter electrodes in dye-sensitized solar cells. *J. P. S.* 238, 350-355. 2013.
- YANG, G., JIANG, Z., SHI, H., XIAO, T., YAN, Z. Preparation of highly visible-light active N-doped TiO₂ photocatalyst. *J. Mat. Chem.* 20, 5301-5309. 2010.
- YU, A., WU, G., ZHANG, F., YANG, Y., GUAN, N. Synthesis and Characterization of N-doped TiO₂ Nanowires with Visible Light Response. *Catal. Lett.* 129, 507-512. 2009.