

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FOTOCATALÍTICOS DE TiO_2 E DE Ag/TiO_2 SUPORTADOS EM VIDRO

N.V. SIEVERS¹, M.A. LANSARIN¹ e C.C. MORO²

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Química

² Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Química Inorgânica

E-mail para contato: natasha.sievers@ufrgs.br

RESUMO – Este trabalho teve por finalidade sintetizar, pelo método solvo térmico, catalisadores a base de dióxido de titânio (TiO_2) puro e dopado com prata (Ag/TiO_2), na forma de filmes suportados em vidro. A atividade fotocatalítica dos materiais foi avaliada usando-se o fármaco atorvastatina cálcica, sob radiação visível. Os filmes obtidos são formados por microesferas constituídas de nanobastões na fase cristalina rutilo. A cristalinidade dos materiais obtidos, assim como sua morfologia, sofreu influência com a dopagem de prata. A concentração da solução de dopante, bem como o tempo de deposição, influenciaram o desempenho fotocatalítico dos filmes. Foi verificado que a dopagem de prata levou ao aumento da fotodegradação do contaminante quando comparado ao catalisador não dopado.

1. INTRODUÇÃO

Os processos oxidativos avançados (POA) são alternativas tecnológicas aos processos convencionais de tratamento de efluentes, visto que são baseados na formação de radicais hidroxilas, bastante reativos e pouco seletivos, capazes de mineralizar contaminantes orgânicos resistentes a outros tratamentos, reduzindo-os a água e dióxido de carbono. (DANESHVAR *et al.*, 2004; QAMAR e MUNEER, 2009).

Entre os POAs, encontra-se a fotocatalise heterogênea, na qual a degradação dos poluentes orgânicos é feita a partir da fotoativação de um semicondutor. O semicondutor mais utilizado é o dióxido de titânio, TiO_2 , pois é um material não tóxico, de baixo custo, fotoestável, inerte biológica e quimicamente, resistente à corrosão física e química e, insolúvel em água (CHEN *et al.*, 2008). O TiO_2 pode ser empregado em suspensão ou imobilizado, sendo esta última forma economicamente mais atrativa, pois evita os custos associados à separação do catalisador da corrente tratada. Desta maneira, a literatura (LIU e AYDIL, 2009; MU *et al.*, 2012) aponta a possibilidade de sintetizar, pelo método solvo térmico, filmes de titânia sobre diferentes substratos (vidro, FTO).

A atividade fotocatalítica de filmes de TiO_2 é governada por fatores como: o procedimento de preparação, a densidade e microestrutura desses filmes, a fase cristalina e a presença de impurezas ou dopantes, assim como a natureza do suporte utilizado. Mais especificamente, a prata pode ser incorporada a rede cristalina do semiconductor, evitando a recombinação de cargas e, portanto beneficiando a eficiência da fotocatalise (KO *et al.*, 2010)

O presente trabalho aborda a síntese, pelo método solvo térmico, de filmes de TiO_2 e de TiO_2 dopados com Ag, sobre vidro, para uso como fotocatalisadores ativos tanto sob radiação ultravioleta como sob luz visível.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Síntese dos filmes fotocatalíticos

A síntese dos filmes de titânia foi feita com base em trabalhos existentes na literatura (LIU e AYDIL, 2009; MU *et al.*, 2012). A primeira etapa consistiu na limpeza dos substratos de vidro. As placas de vidro (2,5 cm x 2,5 cm x 0,2 cm) foram imersas em banho ultrassônico com acetona, álcool isopropílico e etanol por dez minutos para cada reagente. Depois foram lavadas com água ultrapura e deixadas mergulhadas em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} por 1 h

A solução de síntese dos filmes foi preparada a partir da mistura de 15 mL de ácido clorídrico 37%, 15 mL de etilenoglicol P.A e 0,5 mL de TiO_2 isopropóxido de titânio 97%. Uma placa de vidro foi colocada inclinada contra a parede de uma autoclave de aço inoxidável revestida por politetrafluoretileno contendo a solução de síntese. Em seguida, a solução e a placa foram colocadas na estufa a 150 °C por 8 h.

O catalisador composto por Ag/ TiO_2 foi preparado da seguinte maneira: primeiro houve deposição de prata através da imersão do filme de TiO_2 em uma solução de AgNO_3 (0,1 mol L^{-1} ou 0,01 mol L^{-1}) com altura de 1 cm acima do filme por 15, 30 ou 60 min. Posteriormente, foi realizada a lavagem do filme com água destilada e deionizada, seguida por secagem em estufa (60°C) por 30 min. A ativação no filme ocorreu sob radiação de UV (70 Wm^{-2}), por 1 ou 3 h, utilizando lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão sem o revestimento de fósforo (Philips HPL-N de 125 W). As amostras foram nominadas, de acordo com as condições de síntese, como indica a Tabela 1

Tabela 1 - Nomenclatura das amostras de TiO₂ e Ag/TiO₂

Amostra	Concentração de AgNO ₃	Deposição de Ag	Ativação no UV
IE8	-	-	-
0,1Ag	0,1 mol L ⁻¹	30 min	1 h
Ag30	0,01 mol L ⁻¹	30 min	1 h
Ag15	0,01 mol L ⁻¹	15 min	1 h
Ag60	0,01 mol L ⁻¹	60 min	1 h
Ag30-3	0,01 mol L ⁻¹	30 min	3 h

2.2. Reações fotocatalíticas

A atividade dos fotocatalisadores preparados foi avaliada em ensaios de degradação do fármaco atorvastatina cálcica (25 mg L⁻¹ e pH 7). Os experimentos foram realizados em um reator batelada, isotérmico, de 50 mL, iluminado com uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (Philips HPL-N de 125 W) fornecendo radiação de 380 W m⁻², medida com auxílio de um piranômetro (Kimo). Utilizou-se um filtro de policarbonato a fim de bloquear a passagem de radiação com comprimentos de onda menores de 390 nm, permitindo assim apenas a incidência da radiação correspondente à luz visível.

2.3. Caracterização

A estrutura cristalina dos filmes foi investigada por difração de raios X (DRX, Philips X'PERT) com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). A varredura foi feita de 20 a 70° na velocidade de 0,02°/passo e 5 segundos/passos, utilizando ângulo rasante sobre a placa de vidro com filme de TiO₂.

A morfologia e composição dos catalisadores foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) a 20,0 kV, usando o Microscópio Eletrônico de Varredura EVO CARL ZEISS e metalização com platina.

A espessura dos filmes também foi medida por MEV, colocando pedaços da placa com filme depositado perpendicularmente ao porta-amostra. Foi feita uma média dos resultados obtidos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Formação dos filmes de TiO₂ e Ag/TiO₂

O filme de catalisador imobilizado sobre vidro, que pode ser visto na Figura 1a, foi obtido pelo método solvo térmico, em autoclave (150 °C) por 8 h. Houve formação de uma massa média

de 30 mg de titânia por placa, formando um filme de espessura média de 77,65 μm . A Figura 1b mostra que o filme é constituído por nanobastões, os quais se aglomeraram formando uma microesfera. A literatura (LIU e AYDIL, 2009; ZHOU *et al.*, 2010; MU *et al.*, 2012) propõe um mecanismo para o crescimento de nanoestruturas de TiO_2 sobre substrato de vidro, que segue as seguintes etapas: *i*) formação randômica de nanobastões de titânia; *ii*) orientação e *iii*) crescimento e densificação em microesferas.

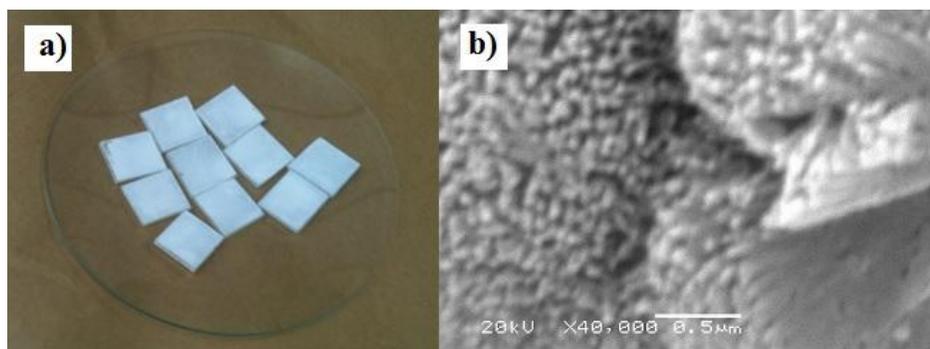


Figura 1 – Imagens dos filmes fotocatalíticos em substrato de vidro constituídos por a) TiO_2 ; b) Ag/TiO_2 .

O tratamento com prata (Figura 2) levou ao escurecimento do filme (Figura 2a). O mapeamento da amostra $\text{Ag}_30\text{-3}$, obtido por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), Figura 2b, mostra a presença dos elementos O, Ag, Ti e Cl. A presença de partículas na forma de cubos indica que há cloreto. Verifica-se que a maior parte do cloreto está junto com a prata, apontando a formação de cloreto de prata.

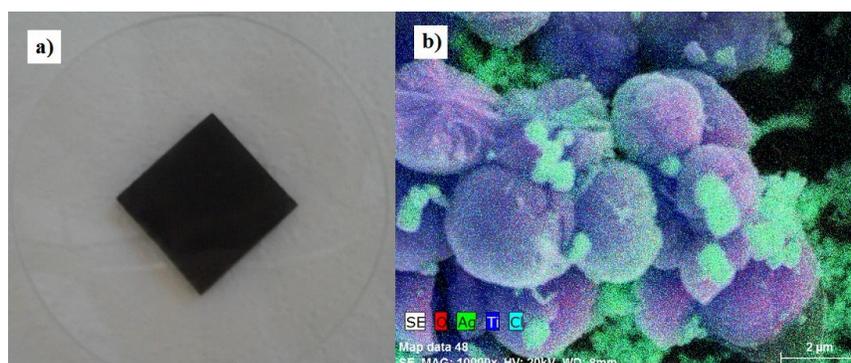


Figura 2 - Mapeamento da composição dos filmes de Ag/TiO_2 usando ampliação de 10000 vezes.

Usando-se a técnica de difração de raios X (Figura 3) foi possível verificar que em todos os filmes depositados sobre vidro houve formação apenas da fase cristalina rutilo, com picos correspondentes aos planos (1 1 0), (1 0 1), (1 1 1), (2 1 0), (2 1 1), (2 2 0) e (0 0 2), (segundo

banco de dados JCPDS 00-0211276). Além disso, comparando-se os difratogramas das amostras de Ag/TiO₂ com o difratograma da amostra contendo apenas TiO₂, percebe-se que nas amostras com prata existe a presença de picos nos ângulos de Bragg de 32,3°, 38,2° e 46,3°, os quais estão ausentes na amostra original.

A Figura 4 mostra as micrografias dos filmes de TiO₂ e Ag/TiO₂ para comparação. Observa-se que a metodologia empregada levou à deposição de partículas de prata metálica e a formação de cloreto de prata. Nesta Figura, a presença de prata pode ser percebida por nanoesferas que se formaram ao redor da microesfera constituída por aglomerados de nanobastões de titânia.

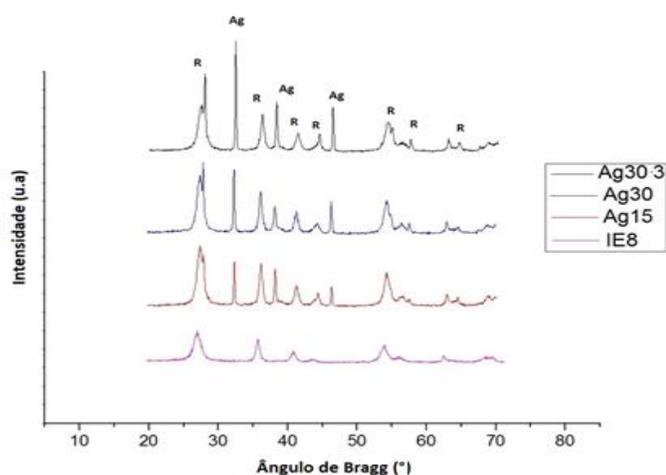


Figura 3 - Comparação dos difratogramas de Raios X das amostras dopadas com prata e da amostra original (IE8), sendo R referente à fase rutilo e Ag referente à presença de prata tanto como cloreto como na forma metálica.

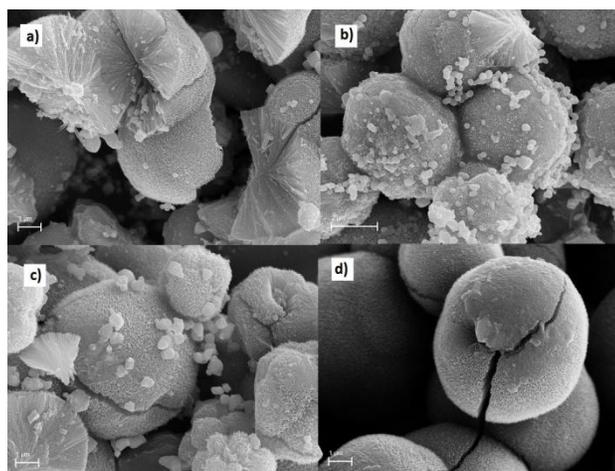


Figura 4 - Micrografias das estruturas dopadas com prata ampliadas 20000 vezes, sendo: a) deposição por 30 min e ativação por 1 h; b) deposição por 30 min e ativação por 3 h; c) deposição por 15 min e ativação por 1 h; d) amostra não dopada.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de espalhamento de energia permitiu a comparação da composição dos filmes de titânia antes e depois da dopagem com prata. Analisando a Tabela 2 e a Figura 5, verificou-se que o aumento do tempo de impregnação como AgNO_3 levou à formação de maior quantidade de prata, sendo que ela está presente tanto na forma metálica quanto na forma de cloreto de prata, formado a partir de resíduos de HCl não totalmente removidos com a lavagem. Além disso, o aumento do tempo de ativação no ultravioleta converteu maior percentagem do sal em prata metálica. Salienta-se que a presença de platina é devido à metalização da amostra e que o carbono detectado é devido à fita onde foi colocada a amostra.

Tabela 2 - Comparação do percentual em massa de cada elemento encontrado nos filmes sintetizados.

Amostra / % mássica	Ti	O	Ag	Cl	Ag/Ti	Cl/Ti
IE8	59,84	38,29	0,00	1,88	0	0,03
Ag30	55,81	30,44	11,67	2,08	0,21	0,04
Ag30-3	53,33	32,48	12,18	2,01	0,23	0,04
Ag15	56,76	39,24	2,98	1,02	0,05	0,02

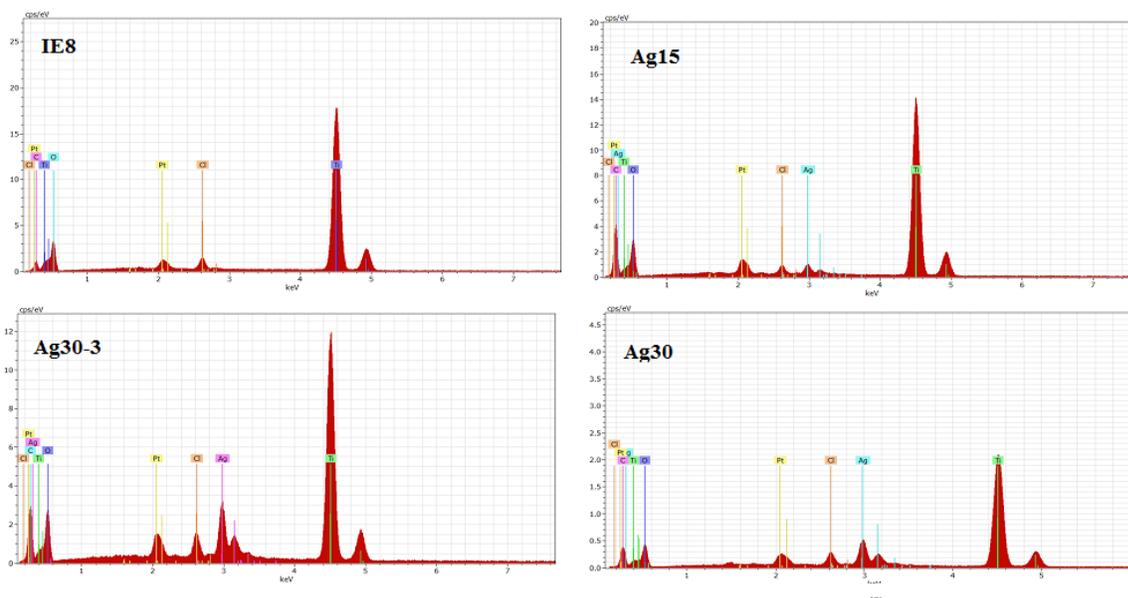


Figura 5 – Análise da composição dos filmes de TiO_2 e Ag/TiO_2 .

3.2 Atividade Fotocatalítica

A atividade fotocatalítica dos filmes sintetizados foi avaliada pela constante de taxa de reação (k), considerando a reação de degradação do fármaco como sendo de pseudoprimeira ordem. Esses valores foram obtidos pelo coeficiente angular da reta obtida ao plotar-se “ $\ln(C_{A0}/C_A)$ versus tempo”. A veracidade dessa aproximação para a cinética é verificada pelo elevado coeficiente de correlação das retas. Nestes ensaios, as concentrações iniciais (tempo zero) foram obtidas após um período de escuro de 90 min, tempo necessário para que o equilíbrio de adsorção-dessorção do contaminante na superfície do catalisador fosse alcançado. A Figura 6 mostra estes resultados.

Apesar de catalisador Ag30 apresentar quatro vezes mais massa de prata que o Ag15 (correspondente à impregnação por 30 e por 15 min, respectivamente), estes catalisadores apresentaram desempenho fotocatalítico bastante próximo. O catalisador Ag30 levou a um crescimento de 70% na constante de taxa de reação (k), quando comparado ao catalisador sem a presença de prata. Nota-se, ainda, que o aumento do tempo de ativação do catalisador de 1 h (Ag30) para 3 h (Ag30-3) no UV não acarretou diferenças significativas em k .

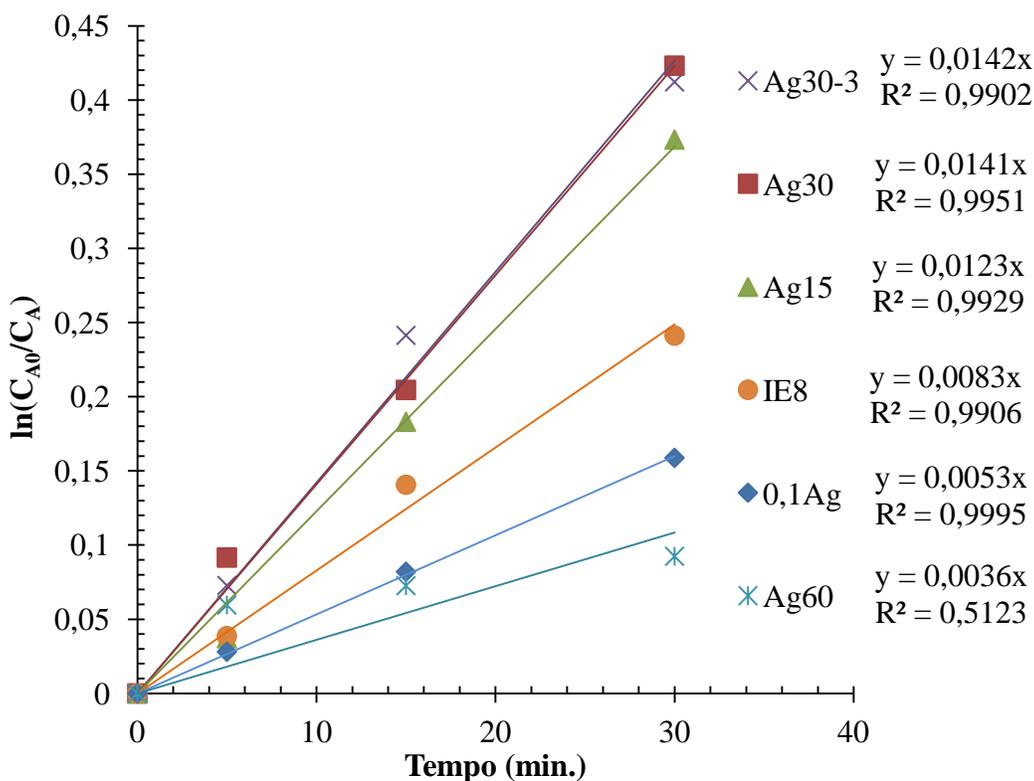


Figura 6 – Avaliação das velocidades específicas de reações fotocatalíticas sob luz visível com os catalisadores de TiO_2 e de Ag/TiO_2 .

4. CONCLUSÕES

As análises de DRX mostraram que os filmes de titânia são formados apenas pela fase cristalina rutilo, considerada a fase estável do semicondutor. Nos filmes de Ag/TiO₂ a prata foi encontrada tanto na forma metálica quanto na forma de cloreto de prata.

Os filmes de Ag/TiO₂ apresentaram maior constante de taxa de reação (k) de pseudoprimeira ordem para a degradação fotocatalítica do fármaco atorvastatina cálcica quando comparados aos filmes constituídos apenas por TiO₂. Foi observado um aumento de 70 % de k ao utilizar o catalisador Ag30 em substituição ao catalisador IE8, que não continha prata em sua composição. Por outro lado, aumentando-se quatro vezes a quantidade de prata da amostra, não se observa crescimento proporcional na constante de taxa de reação.

5. REFERÊNCIAS

JCPDS - <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>, visitado em 03/04/2014 às 20 h.

CHEN, D.; RAY, A.K. **Photodegradation kinetics of a 4-nitrofenol in TiO₂ in suspension.** *Water Research*, v.32, p.3224-3234, 2008.

DANESHVAR, N.; SALARI, D.; KHATAEE, A.R. **Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 162, p. 317-322, 2004.

KO, S.; BENERGEE, C.K.; SANKAR, J. **Photochemical synthesis and photocatalytic activity in simulated solar light on nanosized Ag doped TiO₂ nanoparticle composite.** *Composites: Part B*, v.43, p. 6166-6177, 2010.

LIU, B. e AYDIL, E. **Growth of Oriented Single-Crystalline Rutile TiO₂ Nanorods on Transparent Conducting Substrates for Dye-Sensitized Solar Cells.** 2009. *Chem. Soc.* v. 131, p. 3985, 2009.

MU, Qinghui; LI, Yaogang; WANG, Hongzhi; ZHANG, Qinghong. **Self-organized TiO₂ nanorod arrays on glass substrate for self-cleaning antireflection coating.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 365, p. 308–313, 2012.

QAMAR, M.; MUNEER, M. **A Comparative photocatalytic activity of titanium dioxide and zinc oxide by investigating the degradation of vanillin.** *Desalination*, v. 249, p.535-540, 2009.

ZHOU, J.; ZHAO, G.; SONG, B. e HAN, G. **Solvent-controlled synthesis of three-dimensional TiO₂ nanostructures via a one-step solvothermal route.** *CrystEngComm* v.13, p. 2244. 2010.