



## **FOTODEGRADAÇÃO DO ALARANJADO DE METILA USANDO FILMES NANOPOROSOS DE $\text{TiO}_2$ , $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ , $\text{TiO}_2/\text{N}$ .**

**Amanda Santos de Lima**<sup>1</sup>

**Mariana de Souza Sikora**<sup>2</sup>

### **RESUMO**

Neste trabalho foi investigada a atividade fotocatalítica de filmes de  $\text{TiO}_2$  crescidos eletroquimicamente por anodização potenciostática e dopados quimicamente. Os filmes foram tratados termicamente para conversão do  $\text{TiO}_2$  amorfo à fase cristalina anatase. Foram sintetizados filmes dopados com prata ( $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ ) e com nitrogênio ( $\text{TiO}_2/\text{N}$ ). A atividade fotocatalítica dos filmes foi estudada usando-se o alaranjado de metila como composto modelo. Observou-se que a atividade fotocatalítica dos filmes dopados é maior do que a do filme puro. Ambos os filmes dopados apresentam fotoatividades similares. O aumento da atividade fotocatalítica se deve provavelmente à inserção de níveis de energia superficiais e/ou defeitos que podem estar inibindo a taxa de recombinação  $e^-/h^+$  e consequentemente aumentam a atividade fotocatalítica dos filmes.

**PALAVRAS-CHAVE:** Fotocatálise, Dióxido de Titânio, Dopagem.

## **PHOTOBLEACHING OF METHYL ORANGE USING THE NANOPOROUS FILMS $\text{TiO}_2$ , $\text{TiO}_2 / \text{Ag}$ , $\text{TiO}_2 / \text{N}$ .**

### **ABSTRACT**

In this study it was investigated the photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  films grown by electrochemical anodization at a constant voltage and chemically doped. The films were annealed for conversion of amorphous to anatase  $\text{TiO}_2$  crystalline phase. The synthesized films were chemically doped using silver ( $\text{TiO}_2 / \text{Ag}$ ) and with nitrogen ( $\text{TiO}_2/\text{N}$ ). The photocatalytic activity of the films was studied using the methyl orange as model compound. It was observed that the photocatalytic activity of the doped films is higher than pure  $\text{TiO}_2$  film. Both doped films have similar fotoactivities. The increase of photocatalytic activity is probably due to insertion of surface energy levels and/or defects that may be inhibiting the recombination rate of  $e^-/h^+$  and consequently increase the photocatalytic activity of the films.

<sup>1</sup> Graduanda em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Campus Pato Branco. E-mail: amandasnts@hotmail.com.

<sup>2</sup> Bacharel e Licenciada em Química (UNICENTRO), Doutora em Ciências, Área Físico-Química (UFSCar). Professora na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. E-mail: marianasikora@utfpr.edu.br



**KEYWORDS:** Photocatalysis, Titanium Dioxide, Dopping.

## **FOTOBLANQUEO DE NARANJA DE METILO UTILIZAR LAS PELÍCULAS NANOPOROSOS TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> / Ag , TiO<sub>2</sub> / N.**

### **RESUMEN**

En este estudio, se determinó la actividad fotocatalítica de las capas de TiO<sub>2</sub> sintetizado por anodización electroquímica y dopado químicamente. Las capas fueron sometidos a tratamiento térmico para la conversión de amorfa a la fase cristalina anatasa de el TiO<sub>2</sub>. Se sintetizaron capas dopadas con plata (TiO<sub>2</sub>/ Ag) y con nitrógeno (TiO<sub>2</sub>/N). Se estudió la actividad fotocatalítica de las capas usando la naranja de metilo como compuesto modelo. Se observó que la actividad fotocatalítica de las capas dopadas es mayor que la de la capa pura. Ambas capas dopadas tienen fotoactividades similares. El aumento de la actividad fotocatalítica se debe probablemente a inserción de los niveles de energía de superficie y/o defectos que pueden causar la inhibición de la tasa de recombinación  $e^-/h^+$  y, en consecuencia aumentan la actividad fotocatalítica de las capas.

**Palabras-clave:** fotocatalisis, dióxido de titanio, el dopaje.

### **1. INTRODUÇÃO**

Um dos grandes problemas industriais são os fluentes, segundo a Norma Brasileira – NBR 9800/1987, efluente líquido industrial é o despejo líquido proveniente do estabelecimento industrial, compreendendo emanções de processo industrial, águas de refrigeração poluídas, águas pluviais poluídas e esgoto doméstico. Muitas vezes eles não são tratados devidamente e são descartados em rios de forma inadequada.

Para tal problema várias metodologias foram testadas. Dentre elas destaca-se a degradação de efluentes por fotocatalise (KUNZ et al., 2002; NOGUEIRA; JARDIM, 1998; SLUSARSKI; REGINA; FERNANDES, 2002) . A fotocatalise refere-se ao aumento da velocidade de uma reação química por absorção de fótons provenientes da radiação eletromagnética. As propriedades fotocatalíticas de um material estão relacionadas com a capacidade de gerar radicais livres, pela produção de espécies portadoras de carga quando expostos à irradiação, promovendo reações de oxidação. Quando irradiado na região do ultravioleta os fótons absorvidos excitam os elétrons da banda de valência promovendo-os para a banda de condução formando as lacunas ( $h^+$ ). O processo de fotocatalise é um tipo de catálise heterogênea, sendo que um dos fotocatalisadores mais utilizados é o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>).



Em 2001 Gong (GONG et al., 2011) sintetizou nanotubos de  $\text{TiO}_2$  e desde então este material ganhou grande destaque em inúmeras aplicações devido a sua alta razão superfície/volume. O  $\text{TiO}_2$  vem sendo muito estudado especialmente por suas propriedades únicas que permitem aplicações na fotocatalise (FUJISHIMA; HONDA, 1972), biomedicina (RUPPRECHT, 2002), cerâmicas (UCHINO, 1994), dopagem (ASAHI et al., 2001), entre outras. O óxido do metal é obtido por diversas técnicas como por exemplo, deposição em templates de alumina anódica, técnica de microemulsão, métodos hidrotérmicos, anodização; porém dentre elas destaca-se a técnica eletroquímica, devido ao baixo custo de síntese além da auto-organização do material obtido (POZNYAK; TALAPIN; KULAK, 2005).

Comparado com outros semicondutores, o  $\text{TiO}_2$  apresenta muitas vantagens nas aplicações fotocatalíticas, que se dá pelo fato deste absorver energia na região do ultravioleta, porém mesmo apresentando características fotoativas na região do UV o ideal seria que essas características fossem verificadas na região visível do espectro, e para tal, estudos utilizando a técnica de dopagem vem sendo realizados (QIANQIAN; TANG; GUOXIN, 2011). Essa técnica consiste em trocar íons  $\text{Ti}^{4+}$  por outros metais (HUSSAIN et al., 2011) ou incorporar não metais (JANG et al., 2011) mantendo a estrutura cristalina, há um rearranjo na estrutura eletrônica que pode promover um aumento da área superficial, um aumento da taxa de conversão rutilo/anatase, um material com menor valor de bandgap, uma diminuição da taxa de recombinação  $e^-/h^+$  e um aumento na cristalização do material.

Neste trabalho realizou-se a síntese eletroquímica de filmes nanoporosos de  $\text{TiO}_2$  puros e dopados com prata e nitrogênio. A atividade fotocatalítica destes filmes foi investigada usando-se o alaranjado de metila como corante modelo. O objetivo deste estudo foi verificar se o processo de dopagem aumenta a atividade fotocatalítica do material a fim de que este possa ser utilizado para tratamento de efluentes industriais reais utilizando-se uma região mais ampla do espectro da luz visível.

## 1.1 Objetivos

O objetivo deste trabalho foi investigar a atividade fotocatalítica de filmes nanoporosos  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  e  $\text{TiO}_2/\text{N}$  obtidos por anodização potenciostática.



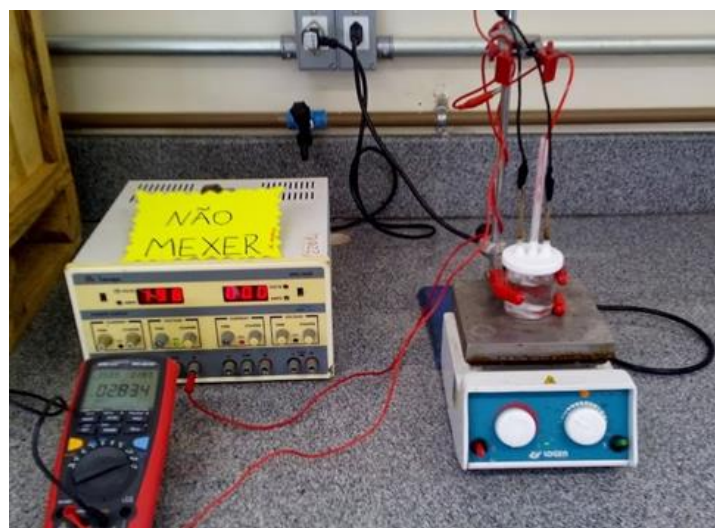
## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Síntese dos filmes

Os filmes de  $\text{TiO}_2$  foram sintetizados utilizando-se placas de titânio reutilizadas. A conversão do metal à óxido foi feita pelo método potencioestático aplicando-se 20 V por 1 hora, utilizando uma solução de etilenoglicol com 10% de água e fluoreto de amônio (5% em massa). Previamente à anodização foi realizado um polimento para a remoção do óxido pré-existente nas placas. O polimento foi realizado em duas etapas, sendo a primeira utilizando um equipamento politriz a fim de retirar a maior quantidade de óxido superficial e a segunda etapa consistiu em um polimento com lixas de SiC de diferentes granulometrias. Iniciou-se com uma lixa de maior granulometria e em seguida realizou-se um polimento de acabamento mais fino, utilizando a lixa de granulometria 1200.

Para a anodização foram utilizados um agitador magnético com o intuito de promover a diminuição da espessura da dupla camada elétrica na interface metal/solução e distribuir uniformemente a densidade de corrente, o multímetro para medir e gravar os dados da corrente em função do tempo e uma fonte de tensão (MINIPA – MPC 303D) utilizada para a aplicação de um potencial constante de 20 V. O sistema pode ser verificado segundo a Figura 1.

**Figura 1- Sistema de Anodização utilizado na síntese dos filmes.**



Fonte: Autor, 2015.



## 2.2. Tratamento térmico (Annealing)

O tratamento térmico é a parte fundamental para a conversão dos nanotubos amorfos para a fase anatase. Esta etapa foi realizada utilizando a mufla EDGCON 3P (FDG Equipamentos). Os filmes foram aquecidos utilizando uma rampa de aquecimento/resfriamento de 2°C por minuto até chegarem a temperatura de 450°C, permanecendo por 2 horas nesse patamar.

## 2.3. Síntese dos filmes dopados

Foram utilizados filmes dopados com nitrogênio e com prata a fim de se observar mudanças nas propriedades fotocatalíticas em relação ao filme puro. Os filmes dopados foram sintetizados eletroquimicamente, como descrito anteriormente. A dopagem com nitrogênio foi realizada a partir da imersão dos filmes por 10 horas em uma solução 1 mol L<sup>-1</sup> de NH<sub>4</sub>OH. Após esta etapa os filmes foram tratados termicamente de acordo com a metodologia já descrita.

Já os filmes dopados com prata ficaram imersos por 5 min em uma solução 1 mol L<sup>-1</sup> de AgNO<sub>3</sub> e em seguida foram submetidos ao seguinte tratamento térmico: 120 °C por 48 horas, de acordo com a metodologia proposta por Mai e colaboradores (MAI et al., 2010) + Annealing (descrito na seção anterior).

## 2.4. Ensaios de fotocatalise

Para os experimentos de fotocatalise utilizou-se uma *black box*, um reator encamisado de 200 mL com uma lâmpada UV de 150 W, a reação de degradação foi realizada utilizando agitação mecânica a fim de se eliminar possíveis efeitos difusionais. O alaranjado de metila com uma concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> e um pH igual a 7,00 foi utilizado como corante modelo no presente trabalho.

A fotocatalise foi investigada através da quantificação da variação na absorbância do corante em função do tempo de degradação. Para tal foi utilizado o espectro THERMO FISHER SCIENTIFIC – EVOLUTION 60S. Alíquotas foram tiradas nos tempos  $t = \{0, 5, 15, 30, 50, 75, 105, 140, 180\}$  min, sendo que a amostra em  $t = 0$  para a fotocatalise foi retirada após deixar o filme na solução de corante





sob agitação e no escuro por 30 min, a fim de promover a adsorção do corante na estrutura porosa dos filmes.

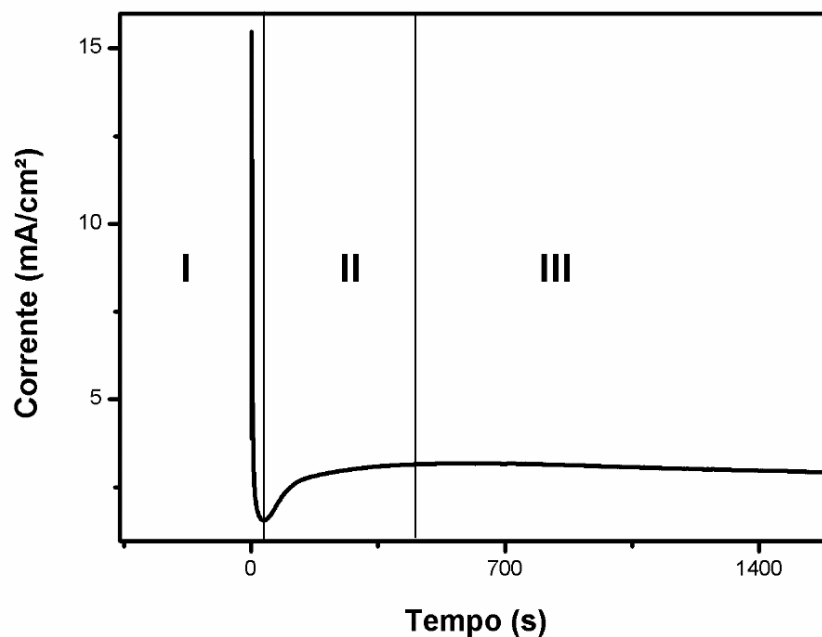
Todos experimentos foram realizados em duplicata utilizando filmes obtidos em três condições experimentais distintas: filme de  $\text{TiO}_2$  puro, filme de  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  (dopado com prata), filme de  $\text{TiO}_2/\text{N}$  (dopado com nitrogênio). Neste estudo buscou-se verificar se o processo de dopagem é eficiente no aumento da atividade fotocatalítica dos filmes nanoporosos de  $\text{TiO}_2$ .

### 3. RESULTADOS

A

Figura 2 apresenta uma curva de anodização potencioestática típica de Ti em meio à etilenoglicol e  $\text{NH}_4\text{F}$ . Inicialmente observa-se um decréscimo na corrente de anodização devido ao aumento da espessura do óxido formado (Região I), nesta etapa o crescimento do óxido é exclusivamente iônico e depende da migração de íons  $\text{O}^{2-}$  para a interface  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$ , este óxido é chamado de óxido barreira devido à ausência de poros.

Figura 2- Curva de Anodização potencioestática típica para o sistema  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$  em meio de etileno glicol+ $\text{H}_2\text{O}$ + $\text{NH}_4\text{F}$ .



Fonte: Autor, 2015.



Quando o óxido atinge uma espessura crítica, este mecanismo de crescimento via migração torna-se inviável pois como o campo elétrico aplicado é inversamente proporcional à espessura, este torna-se cada vez menor, de acordo com a equação abaixo:

$$E = \frac{U}{s}$$

Onde  $E$  é o campo elétrico,  $U$  é potencial elétrico aplicado no sistema e  $s$  é a espessura do filme barreira.

Os filmes crescidos em meio de fluoreto apresentam uma alta taxa de dissolução devido à formação do complexo  $[TiF_6]^{-2}$  que é solúvel no meio eletrolítico. Sendo assim, existem 2 reações competitivas, uma refere-se à formação e a outra à dissolução do óxido.

Ao atingir uma espessura crítica há uma mudança de mecanismo de crescimento (Região II) ocorrendo a ruptura local do filme formando canais que podem gerar os poros ou nanotubos geralmente observados em filmes de  $TiO_2$  crescidos eletroquimicamente em meio de fluoreto. A evolução destes canais, chamados inicialmente de canais metaestáveis à nanotubos ou poros bem definidos deve-se à presença de íons fluoreto na solução, tais íons seriam responsáveis pela dissolução local do óxido.

Na região III da curva tem-se um estado estacionário, isto é, a velocidade de oxidação e a velocidade de dissolução do óxido se aproximam. Nesta etapa acontece o aumento da espessura do filme poroso além do aumento do diâmetro de poro.

Todos os filmes utilizados neste trabalho foram obtidos utilizando a mesma condição de crescimento eletroquímico. Após a síntese um conjunto de filmes passou pelo processo de dopagem com N e com Ag.

A dopagem com metais ou não-metais tem como objetivo modificar as propriedades fotocatalíticas em relação ao material não dopado. Sendo assim, um estudo comparativo foi realizado a fim de se quantificar a atividade fotocatalítica de cada material usando-se uma solução de alaranjado de metila como corante modelo.

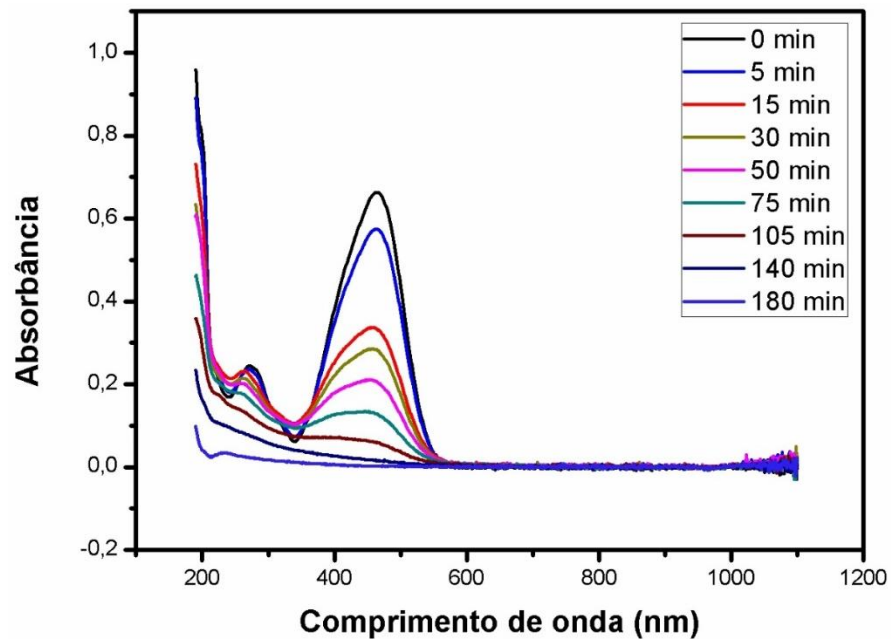
A Figura 3 apresenta as curvas de absorbância em relação ao comprimento de onda para fotocatalise usando o filme de  $TiO_2/Ag$ . A análise das curvas foi feita



na região de máxima absorção do corante,  $\lambda = 465 \text{ nm}$ . A partir destes dados, analisou-se a atividade fotocatalítica dos diferentes filmes preparados.

A

Figura 3 - Absorbância em função do comprimento de onda para a degradação do alaranjado de metila usando o filme de  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ .

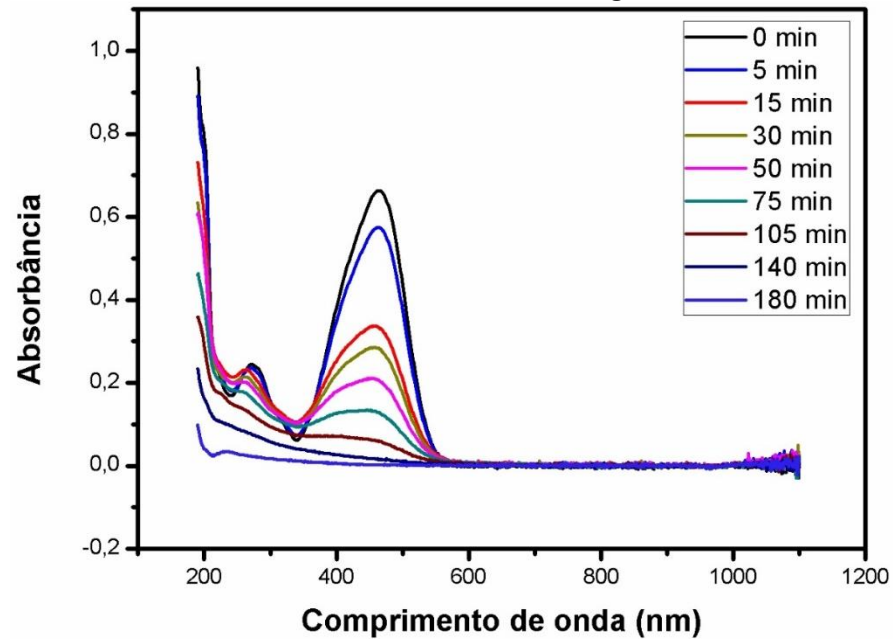


apresenta a curva de absorbância normalizada em função do tempo de degradação do corante. Pode-se analisar a absorbância em função do corante pois de acordo com a Lei de Beer-Lambert a concentração de uma solução que apresenta um composto que contém um grupo cromóforo é proporcional à absorbância. Como pode-se notar, há um maior decréscimo da concentração para os filmes dopados com Ag e N.



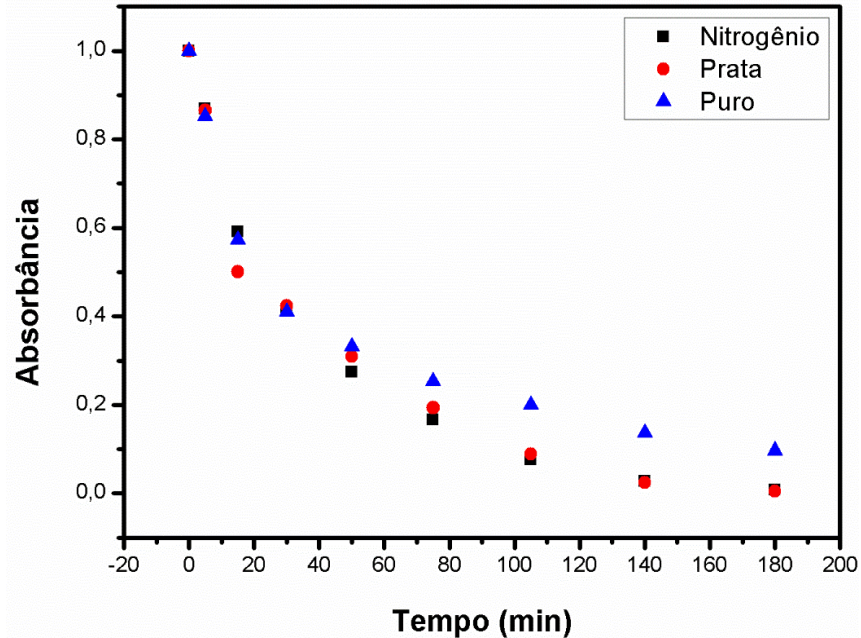


Figura 3 - Absorbância em função do comprimento de onda para a degradação do alaranjado de metila usando o filme de  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ .



Fonte: Autor, 2015.

Figura 4 - Absorbância normalizada em função do tempo de degradação do corante.



Fonte: Autor, 2015.

De acordo com a literatura, reações de catálise heterogênea geralmente seguem uma cinética de primeira ordem, sendo assim, os dados foram plotados de acordo com a lei de velocidade integrada:

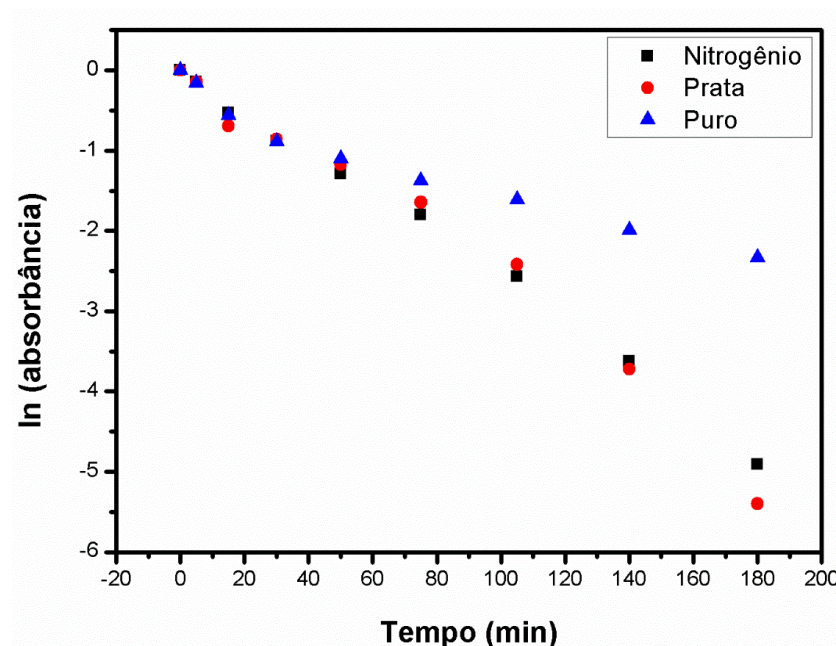


$$\ln\left(\frac{Abs}{Abs_0}\right) = -kt$$

Onde o termo  $Abs_0$  refere-se a absorvância inicial do corante para cada condição investigada e  $Abs$  se refere a absorvância do corante em cada tempo no qual a alíquota foi retirada e analisada. O gráfico considerando uma cinética de primeira ordem é mostrado na Figura 5.

Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**5 a diferença entre as atividades fotocatalíticas ficam evidentes para as três condições investigadas. Os filmes dopados apresentam maior atividade fotocatalítica em relação ao filme puro, entretanto apresentam fotoatividades semelhantes entre eles.

Figura 5 - Degradação do Corante Alaranjado de Metila por filmes de  $TiO_2$  de acordo com uma cinética de primeira ordem.



Fonte: Autor, 2015.

Considerando que todos os filmes de  $TiO_2$  foram sintetizados eletroquimicamente utilizando a mesma condição experimental, provavelmente todos apresentam a mesma morfologia. Sendo assim, o aumento da atividade fotocatalítica para os materiais dopados se deve provavelmente à inserção de níveis de energia superficiais devido à inserção dos elementos Ag e N que podem ser



responsáveis pela diminuição da taxa de recombinação  $e^-/h^+$  em relação ao filme puro.

## 4. CONCLUSÃO

No presente trabalho estudou-se a influência do processo de dopagem na atividade fotocatalítica em filmes de  $\text{TiO}_2$ . Observou-se que a atividade fotocatalítica dos filmes dopados é maior do que a atividade do filme puro. Este resultado está associado diretamente ao mecanismo de dopagem, uma vez que, como o método de síntese eletroquímica é o mesmo, todos os filmes apresentam áreas superficiais muito semelhantes. Sendo assim, o processo de dopagem pode ser responsável pela inserção de níveis de energia superficiais, ou defeitos que poderiam diminuir a taxa de recombinação  $e^-/h^+$  aumentando a atividade fotocatalítica em relação ao filme puro.

## 5. REFERÊNCIAS

ASAHI, R. et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. **Science**, v. 293, n. 5528, p. 269–271, 2001.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972.

GONG, D. et al. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. **Journal of Materials Research**, v. 16, n. 12, p. 3331–3334, jan. 2011.

HUSSAIN, S. T. et al. Iron-doped titanium dioxide nanotubes: a study of electrical, optical, and magnetic properties. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, n. 12, p. 6517–6525, set. 2011.

JANG, J. S. et al. Nitrogen-doped titanium oxide microrods decorated with titanium oxide nanosheets for visible light photocatalysis. **Journal of Materials Research**, v. 25, n. 06, p. 1096–1104, jan. 2011.

KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002.

MAI, L. et al. Synthesis and bactericidal ability of  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  composite films deposited on titanium plate. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 3, p. 974–978, 2010.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E SUA APLICAÇÃO AMBIENTAL Raquel F. P. Nogueira e Wilson F. Jardim. **Química Nova**, v. 2, n. 1, p. 69–72, 1998.

POZNYAK, S. K.; TALAPIN, D. V.; KULAK, A. I. Electrochemical oxidation of titanium by pulsed discharge in electrolyte. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 579, n. 2, p. 299–310, 2005.



QIANQIAN, Z.; TANG, B.; GUOXIN, H. High photoactive and visible-light responsive graphene/titanate nanotubes photocatalysts: preparation and characterization. **Journal of hazardous materials**, v. 198, p. 78–86, dez. 2011.

RUPPRECHT, S. Brunette DM, Tengvall P, Textor M, Thomson P (Hrsg): Titanium in medicine: materials science, surface science, engineering, biological responses and medical applications. **Mund-, Kiefer- und Gesichtschirurgie**, v. 6, n. 3, p. 203–203, mar. 2002.

SLUSARSKI, V.; REGINA, N.; FERNANDES, C. Degradação fotocatalítica de efluentes de indústria têxtil empregando  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , sob irradiação visível. p. 1681–1686, 2002.

UCHINO, K. Relaxor ferroelectric devices. **Ferroelectrics**, v. 151, n. 1, p. 321–330, jan. 1994.