

FOTOELETROCATÁLISE DA RODAMINA 6G EM FILMES FINOS NANOESTRUTURADOS DE TiO₂¹

PHOTOELECTROCATALYSIS OF RHODAMINE 6G IN THIN NANOSTRUCTURED FILMS OF TiO₂

José Francisco Zavaglia Marques², Gunther Luft Cardoso³,
Sergio Roberto Mortari⁴ e Luis Otavio de Sousa Bulhões⁵

RESUMO

Filmes finos nanoestruturados de TiO₂ foram depositados em uma lâmina de vidro recoberta com óxido de estanho dopado com índio (*Indium Tin Oxide – ITO*), utilizando o método dos precursores poliméricos e a técnica de revestimento por imersão. A solução de revestimento foi preparada por meio da utilização de isopropóxido de titânio (IV) como precursor de Ti e uma razão molar fixa de etileno glicol (EG)/ácido cítrico (AC). O óxido foi preparado a 450°C durante 6h. As camadas obtidas eram transparentes com boa aderência ao substrato de ITO/vidro. A morfologia dos filmes depositados e recozidos foi caracterizada com a utilização da microscopia de força atômica (AFM). Os resultados indicam que o TiO₂ no filme fino apresenta um tamanho de cristalitas de 20 nm, com uma espessura de 70 nm. Os filmes finos de TiO₂ foram irradiados por uma luz UV em configurações de fotocatalise heterogênea e em fotocatalise heterogênea eletroquimicamente assistida para a oxidação de soluções aquosas de 0,1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ contendo 10⁻⁵ mol L⁻¹ de rodamina 6G (R-6G). O melhor desempenho foi alcançado em fotocatalise heterogênea eletroquimicamente-assistida com a ITO/TiO₂ polarizado a + 0,7V, em seguida, a remoção da R-6G correspondeu a 37%, após 20 min. O carbono orgânico total diminuiu 18%.

Palavras-chave: atividade fotocatalítica, dióxido de titânio, filme fino, precursor polimérico.

ABSTRACT

Some thin nanostructured films of TiO₂ were deposited on a glass slide coated with indium tin oxide (ITO), using the method of the polymeric precursors and the immersion coating technique. The coating solution was prepared by using titanium isopropoxide as a Ti precursor and a fixed molar ratio of ethylene glycol (EG)/citric acid (CA). The oxide was prepared at 450°C for 6h. The obtained layers were transparent with good adhesion to the substrate of ITO/glass. The morphology of the deposited and reboiled films was characterized by the use of atomic force microscopy (AFM). The results indicate that the TiO₂ in the thin film has a crystallite size of 20 nm, with a thickness of 70 nm. The thin films of TiO₂ were irradiated by UV light in heterogeneous photocatalysis settings and heterogeneous photocatalysis electrochemically assisted to the oxidation of aqueous solutions of 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ containing 10⁻⁵ mol L⁻¹ rhodamine 6G (R-6G). The best performance was achieved in heterogeneous photocatalysis electrochemically-assisted with ITO/TiO₂ polarized at + 0.7V, then the removal of R-6G corresponded to 37% after 20 min. The total organic carbon decreased by 18%.

Keywords: photocatalytic activity, titanium dioxide, thin film polymeric precursor.

¹ Trabalho realizado no Programa de Pós-graduação em Nanociências.

² Aluno de mestrado do Programa de Pós-graduação em Nanociências - Centro Universitário Franciscano.

³ Acadêmico do Curso de Física Médica - Centro Universitário Franciscano.

⁴ Colaborador. Professor do Programa de Pós-graduação em Nanociências - Centro Universitário Franciscano.

⁵ Orientador. Professor do Programa de Pós-graduação em Nanociências - Centro Universitário Franciscano.

INTRODUÇÃO

Os corantes orgânicos são uma importante classe de poluentes da água e são normalmente encontrados nas águas residuais de zonas industriais. Uma grande atenção tem sido dada na última década para os problemas ambientais relacionados às atividades industriais (HESSEL et al., 2007). Muitos corantes são tóxicos e possivelmente cancerígenos. Para eliminar ou reduzir os riscos de saúde graves associados com a presença desses compostos orgânicos na água, diferentes processos têm sido sugeridos e desenvolvidos para o tratamento de água que contém quantidades residuais desses produtos químicos. Geralmente, o tratamento de águas residuais é realizado com a utilização de métodos biológicos, físicos ou químicos, dependendo da natureza dos poluentes.

Os processos oxidativos avançados (POAs) surgem como ferramentas interessantes em comparação com outras técnicas, como adsorção em carvão ativado e osmose reversa (MONDAL, 2008). Entre esses métodos, os processos de oxidação eletroquímica e avançados têm a vantagem de eliminar os poluentes sem a necessidade de produtos químicos adicionais. A fotocatalise heterogênea é um processo baseado na excitação de um semicondutor pela luz de energia igual ou maior do que a energia de gap (ou banda proibida). Essa excitação gera pares elétrons-buraco, que produzem reações de transferência de cargas com as espécies adsorvidas na superfície do catalisador. Entre os vários semicondutores, o óxido de titânio (TiO_2) na fase anatase é o fotocatalisador mais adequado devido à sua elevada atividade fotocatalítica, disponibilidade e fotoestabilidade (EUVANANOUT et al., 2008).

Para evitar os problemas ambientais que surgem a partir da utilização de pó de TiO_2 nos processos fotocatalíticos com a perda do pó durante o processo, uma alternativa utilizada neste trabalho foi a imobilização do TiO_2 como um filme fino sobre um substrato sólido, apesar de a área de superfície ser inferior e ocorrer uma diminuição na atividade fotocatalítica, em comparação com o pó. O filme é obtido pelo método dos precursores poliméricos com os cátions do metal homogeneamente distribuídos numa estrutura tridimensional sólida, o que evita a precipitação ou separação de fases durante a síntese de filmes finos dos óxidos metálicos (OLIVI et al., 1993).

Este trabalho tem como objetivo utilizar um filme fino de óxido de titânio na fase anatase depositado sobre uma lâmina de vidro recoberta com um filme condutor de óxido de estanho dopado com índio (ITO) para a decomposição fotoeletroquímica de um corante, a rodamina 6G (R-6G). A rodamina 6G foi escolhida como corante modelo devido às suas características fotofísicas de alta estabilidade (BEIJA et al., 2009).

METODOLOGIA

A solução precursora para a preparação dos filmes finos de TiO_2 foi preparada pela dissolução do isopropóxido de titânio (Acros) em solução aquosa de ácido cítrico (Synth) a 80°C . Após

a dissolução completa, foi iniciada a reação de polimerização do citrato de Ti com a adição sob agitação do etileno glicol (Synth). Para a obtenção da fase anatase pura, a solução foi preparada com a razão molar 1:8:32 (isopropóxido de titânio: ácido cítrico: etileno glicol), conforme o procedimento descrito previamente (RONCONI et al., 2008). Com a solução preparada, os filmes finos de TiO_2 foram depositados em lâminas de vidro recobertas com ITO com dimensões de $35 \times 5 \times 1$ mm. Nesse preparo, foi utilizado o processo de *dip coating* com uma velocidade de retirada da lâmina da solução de 30 mm/min. As lâminas com a solução precursora depositada foram tratadas termicamente a 100°C durante 30 minutos e posteriormente calcinadas a 450°C durante 6h. O processo de deposição e tratamento térmico foi repetido por três vezes até que ao final do processo foi obtido um aumento de massa no eletrodo de ITO de 8 mg.

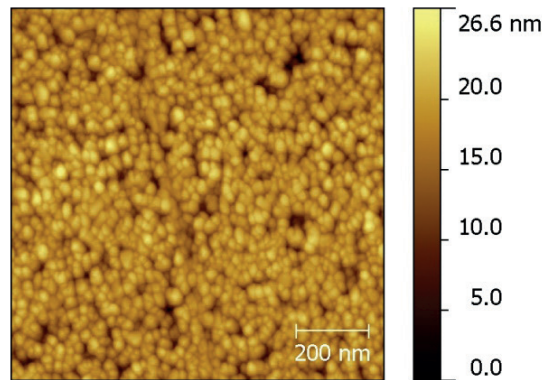
A morfologia dos filmes foi analisada por microscopia de força atômica pelo sistema da Agilent modelo 5500, em modo *tapping*.

A atividade fotoeletroquímica do eletrodo de TiO_2 foi avaliada seguindo a degradação de R-6G. As medidas fotoeletroquímicas foram realizadas numa configuração de três eletrodos em um potenciostato Metrohn Autolab em uma solução aquosa contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ numa célula de vidro com uma janela de quartzo para permitir a passagem e a incidência da luz UV sobre a superfície do eletrodo de trabalho (TiO_2/ITO). A radiação ultravioleta foi fornecida por uma lâmpada de Hg de 250 W de alta pressão (365 nm, Osram), que foi utilizada como a fonte de luz de excitação. A intensidade da luz UV pode ser controlada pela distância entre a fonte de luz e o eletrodo. Todas as experiências foram realizadas em temperatura ambiente (298,15 K). A área de eletrodo imersa na solução eletrolítica foi de $0,5 \text{ cm}^2$, que foi estimada pela sua dimensão geométrica. Os potenciais foram medidos em relação ao eletrodo de Ag/AgCl em 1 M de NaCl, que foi utilizado como o eletrodo de referência, e uma lâmina de Pt com grande área (2 cm^2) foi utilizada como contra eletrodo.

Para determinar a taxa de descoloração e a remoção de carbono orgânico total (TOC), as soluções de corante foram preparadas pela adição de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de R-6G em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ soluções aquosas Na_2SO_4 . O oxigênio foi removido das soluções, fazendo borbulhar nitrogênio através da solução durante 10 minutos antes das medidas fotoeletroquímicas. A variação da concentração da solução aquosa de R-6G foi medida pela espectroscopia UV-Vis com o espectrofotômetro 1650 Shimadzu PC, com um comprimento de onda de 527 nm, e o carbono orgânico total após a eletrólise foi determinado pelo sistema da Shimadzu Vcpn.

RESULTADOS

A imagem da superfície por microscopia de força atômica é apresentada na figura 1. Essa figura mostra que os filmes finos de TiO_2 sobre ITO apresentam uma espessura de 70 nm, e não há fissuras visuais ao longo da superfície, que apresenta um material poroso com um tamanho de cristalitos de cerca de 20 nm.

Figura 1 - Microscopia de força atômica do filme fino de TiO₂/ITO tratado termicamente a 450°C durante 6h.

As respostas eletroquímicas dos eletrodos porosos foram investigadas utilizando soluções aquosas de 0,1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ como eletrólito de suporte. No escuro, o potencial de circuito aberto (OCP), como mostrado na figura 2, a seguir, foi de 0,094 V; sob irradiação, o OCP foi de -0,222 V, resultando em um fotopotencial de -0,31 V. Isso é esperado para eletrodos de semicondutor do tipo-*n*. Esse potencial negativo está associado à injeção eletrônica na banda de condução do TiO₂. Os voltamogramas cíclicos, mostrados na figura 3, obtidos para o filme de TiO₂ no eletrólito de suporte contendo 10⁻⁵ M de R-6G revelaram um aumento na corrente de oxidação. Essa corrente é maior sob a iluminação, o que indica que o corante pode ser oxidado pelos buracos fotogerados na superfície do semicondutor. O processo de oxidação para R-6G é próximo de 0,7 V, observado por um aumento na corrente anódica nessa região.

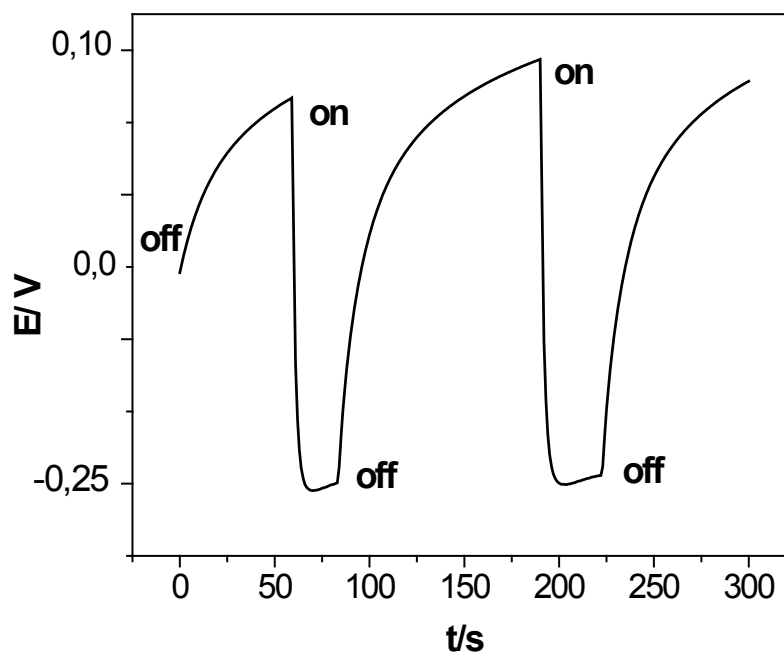
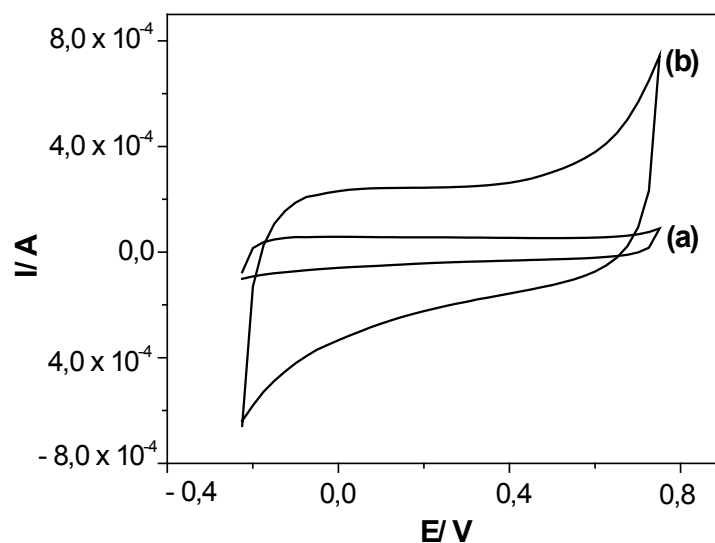
Figura 2 - Medidas do potencial de circuito aberto do eletrodo de TiO₂/ITO em solução aquosa de 0,1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ em ciclos iluminados e escuros.

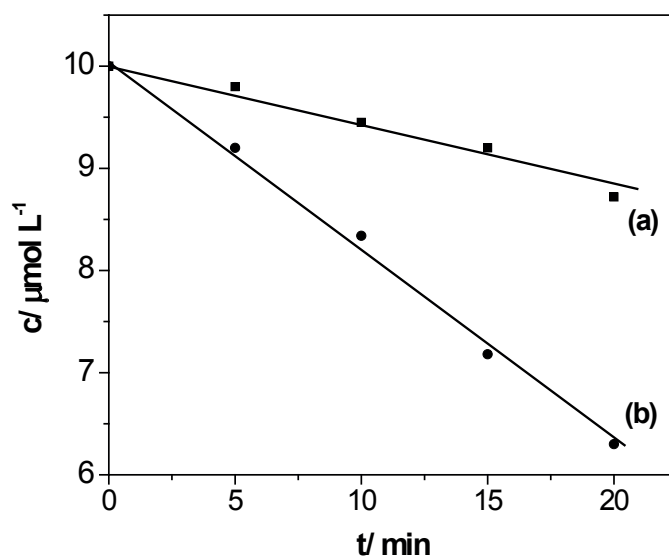
Figura 3 - Voltamogramas cíclicos a 0,1 V/s para (a) filme TiO₂/ITO no escuro (b) filme TiO₂/ITO iluminado em solução aquosa desoxigenada contendo 0.1 M Na₂SO₄ e 10⁻⁵ M R-6G.



A degradação do corante R-6G usando a fotoeletroquímica (aplicação de potencial juntamente com a iluminação do eletrodo) causou a descoloração da solução e o decréscimo em carbono orgânico total (COT) conforme o tempo aumentou. A fim de quantificar o processo de descoloração, foi medida a variação da absorbância em 527 nm para uma carga aplicada. A fotoeletrólise foi realizada pela polarização do eletrodo em + 0,7 V (sob fluxo de nitrogênio), o que é suficiente para suprimir a recombinação de elétrons / buracos e auxiliar a oxidação eletroquímica da R-6G.

A aplicação de 0,7 V, sem irradiação de luz UV, diminuiu a concentração de R-6G da concentração inicial ($C_0 = 10 \mu\text{mol L}^{-1}$) para $8,72 \mu\text{mol L}^{-1}$ após 20 minutos, como é mostrado na figura 4 (a). Isso corresponde a uma diminuição de 12,8%. Aplicando o mesmo potencial e incidindo luz UV durante a eletrólise, a mesma concentração inicial decresce para $6,3 \mu\text{mol L}^{-1}$, o que corresponde a uma diminuição de 37%, como representado na figura 4 (linha b). A partir dos resultados da variação da concentração com o tempo mostrado na figura 4, representados pelas retas (a) e (b), é evidente que a oxidação da R-6G por fotocatalise (Fig. 4 (a)) e por fotoeletrólise (Fig. 4 (b)) seguem uma cinética de ordem zero durante o estágio inicial. Isso leva a concluir que a eletrooxidação é um processo controlado pelo potencial, em que as moléculas de R-6G chegam a superfície do fotoanodo mais rápido do que a transferência de elétrons.

Figura 4 - (a) Cinética da degradação eletroquímica da R-6G em solução aquosa sobre o eletrodo TiO_2/ITO polarizado em +0,7 V e (b) fotocatalise eletroquimicamente com o eletrodo TiO_2/ITO polarizado em + 0,7 V e iluminado com radiação UV.



As constantes de velocidade para remoção da R-6G usando o eletrodo TiO_2/ITO em fotocatalise heterogênea e em processos de fotocatalise heterogênea eletroquimicamente assistida são de $0,063 \mu\text{M min}^{-1}$ e de $0,188 \mu\text{M min}^{-1}$, respectivamente. A redução de carbono orgânico total (COT) após 20 minutos foi de 6% para o processo de fotocatalise heterogênea e 18% para o processo de fotocatalise heterogênea eletroquimicamente assistida. Essa pequena diminuição no TOC em comparação com as descolorações indicou que a oxidação completa de R-6G não ocorreu nos dois processos, durante os 20 minutos de eletrólise.

CONCLUSÃO

Após 20 minutos de fotoeletrólise sob radiação UV, a concentração de R-6G foi reduzida de $10,0 \mu\text{M}$ para $6,3 \mu\text{M}$. A remoção menor foi obtida no processo fotocatalítico, sem polarização, que apresenta uma redução de $10,0 \mu\text{M}$ para $8,72 \mu\text{M}$. A remoção de carbono orgânico total foi de apenas 6% para a fotocatalise e 18% para a fotocatalise eletroquimicamente-assistida. Nas etapas iniciais, o processo segue uma cinética de ordem zero. O processo pode ser aplicado para a degradação de corantes que, com a aplicação do potencial de + 0,7 V, com o eletrodo iluminado com luz UV, durante tempos maiores do que 20 minutos, são totalmente degradados.

REFERÊNCIAS

BEIJA, M.; AFONSO, C. A. M.; MARTINHO, J. M. G. Synthesis and Applications of Rhodamine Derivatives as Fluorescent Probes. *Chem. Soc. Rev.*, v. 38, p. 2410- 2433, 2009.

EUVANANONT, C. et al. TiO₂ optical coating layers for self-cleaning applications. **Ceram. Int.**, v. 34, p. 1067-1071, 2008.

HESSEL, C. et al. Guidelines and legislation for dye house effluents. **J. Environ. Management**, v. 83, p. 171-180, 2007.

MONDAL, S. Methods of dye removal from dye house effluent - an overview. **Environ. Eng. Sci.**, v. 25, p. 383-396, 2008.

OLIVI, P. et al. Preparation and Characterization of a Dip-coated SnO₂ Film for Transparent Electrodes for Transmissive Electrochromic Devices. **J. Electrochem. Soc.**, v. 140, p. L81-L82, 1993.

RONCONI, C. M. et al Insights for phase control in TiO₂ nanoparticles from polymeric precursors method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 466, p. 435-438, 2008.

