



Influencia da fonte de irradiação na fotodegradação de eosina azulada em filmes finos de dióxido de titânio.

Jorge Moreira Vaz^{*}, Liana K. O. Nakamura

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Av. Prof. Lineu Prestes 2242, São Paulo – SP, CEP 05508-900, e-mail: jmvaz@ipen.br

Resumo - Abstract

A principal aplicação do processo de fotocatalise heterogênea é a degradação de compostos orgânicos. Entretanto, simultaneamente ao processo fotocatalítico pode ocorrer a adsorção na superfície do fotocatalisador e/ou fotodegradação dos compostos orgânicos devido à fonte de irradiação. A distinção entre estes processos em si é difícil, pois em todos ocorre decréscimo de concentração. Neste trabalho foi avaliada a influência de duas fontes de irradiação (germicida e luz negra) na fotodegradação de um corante (eosina azulada) na presença de filme fino de TiO₂ P25 imobilizado em lamina de vidro. A cinética da fotodegradação foi acompanhada *in situ* por espectrofotometria molecular na região do visível. Foram observados efeitos de adsorção, degradação fotocatalítica, e degradação fotoquímica do corante. Sendo que esta última foi mais acentuada quando foi utilizada a fonte de irradiação de maior energia.

The main application of the heterogeneous photocatalysis process is the organic compounds photodegradation. However simultaneously to the heterogeneous photocatalysis process adsorption on photocatalyst surface and/or photochemical reactions can occur due to the irradiation source. The distinction among these processes is difficult because the concentration decrease was observed for all process. In this work the influence of two irradiation sources (germicidal and black light) was evaluated on the dye bluish eosin photodegradation using TiO₂ P25 thin film immobilized on slide glasses. The kinetics of the photodegradation was accompanied *in situ* by uv-vis spectrophotometry. Adsorption effects, photocatalysis degradation, and photochemical degradation of the dye were observed. Photochemical reaction was accentuated when a more energetic irradiation source was used.

Palavras-Chave: fotocatalise heterogênea; dióxido de titânio; eosina azulada.

Introdução

A fotocatalise heterogênea tem aplicações tanto acadêmicas quanto tecnológicas [1, 2]. O processo consiste na irradiação de um material semicondutor (fotocatalisador) onde são gerados portadores de cargas (lacunas/elétrons) na superfície do fotocatalisador. Para a formação dos portadores de carga o fotocatalisador deve ser irradiado com uma fonte que

tenha energia superior a diferença de energia (denominada energia de *band gap*) entre a energia da banda de condução e da banda de valência [3, 4] do material. Estes portadores de carga participam de reações químicas de fotoredução, principalmente de íons metálicos [5] ou então de reações químicas de fotooxidação, principalmente de compostos orgânicos. Nesta categoria uma diversidade de classes de compostos orgânicos tais como organoclorados, herbicidas, surfactantes, dentre outros podem ser fotooxidados até sua completa mineralização [6-9]. A compreensão dos mecanismos da fotocatalise heterogênea é muitas vezes dificultada devido às particularidades inerentes ao próprio processo como um todo [10, 11]. De modo geral quando os fótons participam das reações o termo fotocatalise heterogênea descreve, sem qualquer conotação mecanística, a aceleração de uma reação na presença de fotocatalisadores. Já o fotocatalisador pode interagir com o substrato quer seja no estado fundamental ou então no estado excitado. Simplificadamente o termo fotocatalise indica a participação de fótons e uma substância (catalisador ou iniciador) que é necessária para influenciar a velocidade da reação [12]. Desta forma o estabelecimento mecanístico da cinética de fotodegradação no processo de fotocatalise heterogênea pode ser influenciado por reações fotoquímicas entre e a fonte de irradiação e o substrato e por processos de adsorção física entre o substrato e o fotocatalisador [13-15]. Neste trabalho foi desenvolvida uma sistemática experimental para avaliação da influência da adsorção física no fotocatalisador e para a influencia da energia da fonte de irradiação no processo fotodegradação de um corante na presença de filme fino dióxido de titânio imobilizado em lamina de vidro.

Experimental

Preparação do filme fino de TiO₂

Dióxido de titânio P25 (Degussa) foi homogeneizado com $9,7 \times 10^{-3}$ mol de acetilacetona (Fluka) e 0,28 mol de água bidestilada. A seguir a essa pasta foi adicionado 0,500 mL de triton X-100 (Sigma) e 2,5 mol de água bidestilada. A solução foi posta no banho ultrasom por 30 minutos e mantida sob agitação por mais 15 minutos antes de iniciar a preparação dos filmes finos. Os filmes foram preparados processo de *dip coating* em laminas de vidro para microscopia, previamente limpas, com a deposição de 20 camadas com velocidade de retirada 30 cm/min. A seguir os filmes foram levados para a mufla na temperatura de 450°C durante 15 min. Os testes fotocatalíticos foram efetuados em laminas com dimensões 0,8 cm x 2,6 cm (área de 2 cm²) com cerca de 3 mg para a massa de TiO₂ imobilizada.

Avaliação da atividade fotocatalítica dos filmes finos de TiO₂

Os estudos para determinação da atividade fotocatalítica do filme fino de TiO₂ foram realizados em uma cubeta para fluorescência de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm onde foram adicionados 3,00 mL de uma solução aquosa $1,6 \times 10^{-5}$ mol/L de eosina azulada (Merck) e, conforme o experimento, teria ou não a lamina com o filme de TiO₂ imobilizado. Foram efetuados estudos com duas fontes de irradiação (lâmpada fluorescente “germicida” ou lâmpada fluorescente “luz negra”), em alguns experimentos foi avaliada a influencia de um filtro de banda que corta comprimentos de onda abaixo de 310 nm. O decréscimo da concentração da solução de eosina, durante os experimentos de irradiação, foi acompanhado *in situ* com um espectrofotômetro marca Varian, modelo Cary 50, acoplado com fibra óptica ao sistema de irradiação, sendo registrado o espectro de absorção na região de 400 a 600 nm em intervalos de 2,5 minutos.

Resultados e Discussão

Nas Figura 1 e Figura 2 são apresentadas as curvas para os perfis da diminuição de intensidade da banda de absorção em 517 nm da eosina durante os estudos de fotodegradação efetuados com dois tipos diferentes de fonte de irradiação com ou sem a presença do filtro de banda. As fontes de irradiação utilizadas foram lâmpadas de mercúrio, sendo que a lâmpada “germicida” possui uma banda de emissão com maior intensidade em 254 nm e a lâmpada “luz negra” possui uma banda de emissão com maior intensidade em 366 nm. A inserção do filtro de banda entre a fonte de irradiação e a amostra teve como finalidade verificar a influencia de comprimentos de onda com maior energia no processo de fotodegradação da eosina na presença dos filmes de TiO_2 . Como pode ser observado na Figura 1 quando a solução de eosina é irradiada com a fonte germicida, mesmo sem a presença do fotocatalisador, ocorre à degradação do corante. Quando o filme de TiO_2 está presente no sistema irradiado pode ser observada uma maior taxa de degradação do corante, porém apresentando um perfil cinético de degradação similar ao do sistema sem fotocatalisador. Quando o filtro de banda é inserido no sistema sem o fotocatalisador não foi observada qualquer degradação do corante, sugerindo que comprimentos de onda menores que 310 nm, neste caso a irradiação em 254 nm, são responsáveis por reações fotoquímicas envolvendo o corante. Com a adição do filme de TiO_2 no sistema pode ser observada a degradação do corante devido atuação do TiO_2 como fotocatalisador. Entretanto apresenta perfil cinético de degradação totalmente diferente do observado quando o mesmo sistema foi irradiado sem o filtro.

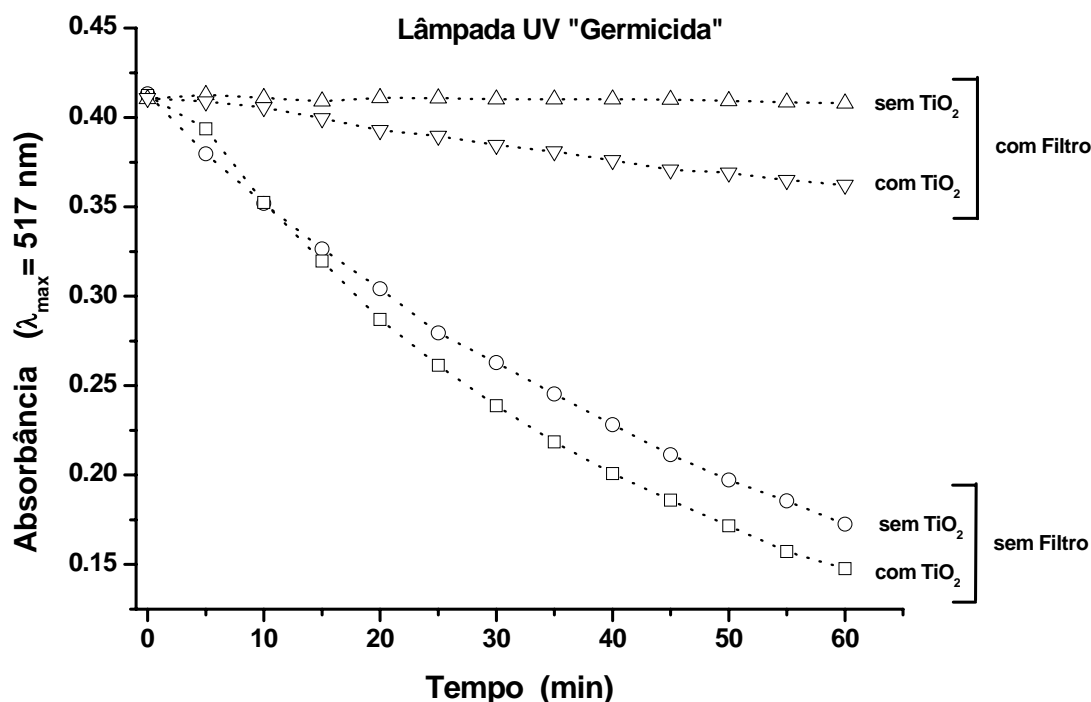


Figura 1: Fotodegradação de eosina com fonte UV "Germicida".

Como pode ser observado na Figura 2 quando a solução de eosina é irradiada com a fonte de luz negra com ou sem filtro de banda e sem a presença do fotocatalisador, ao contrario da fonte germicida, não foi observada qualquer degradação do corante. Quando o filme de TiO_2 está presente no sistema irradiado, pode ser observada uma maior taxa de degradação do corante quando o filtro não está presente, entretanto o perfil cinético de degradação

apresentado quando o filtro está presente é similar ao do sistema sem filtro. Neste caso com a fonte de luz negra não foram observados indícios de reações fotoquímicas do corante com a fonte de irradiação, ficando evidenciado de forma mais clara que a degradação do corante está ocorrendo por processos de fotocatalise heterogênea onde a participação do fotocatalisador (filme de TiO_2) é crucial para o aproveitamento dos fótons.

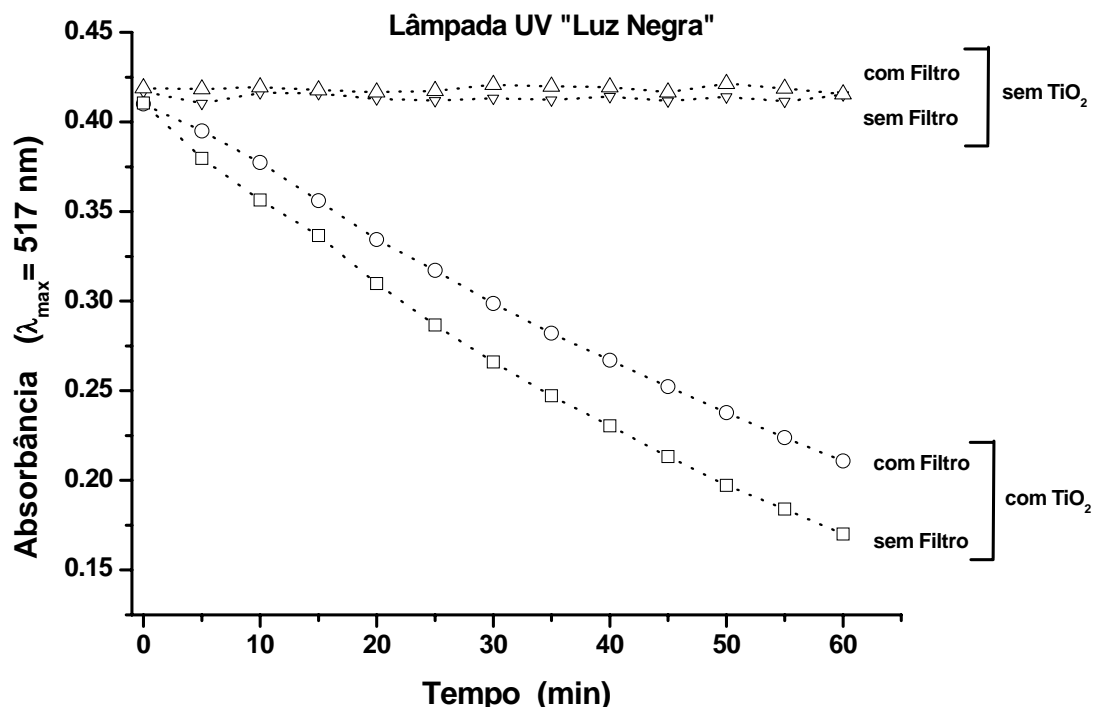


Figura 2: Fotodegradação de eosina com fonte UV "Luz Negra".

Outro efeito importante a ser considerado é a possibilidade de adsorção física do substrato pelo fotocatalisador, que também pode acarretar na diminuição da concentração do substrato. Na Figura 3 pode ser observado o efeito de adsorção da eosina no filme fino de TiO_2 , evidenciado pela queda de absorção em 517 nm quando a fonte de irradiação está desligada. Após 25 minutos de contato ocorre o equilíbrio para o processo de adsorção, sendo então ligada a fonte de irradiação e observados os efeitos fotoquímicos e/ou fotocatalíticos discutidos anteriormente, porém livres dos efeitos de adsorção.

No caso do corante estudado não foi possível identificar se o processo de fotocatalise heterogênea ocorre após a adsorção do corante na superfície do fotocatalisador ou se a fotodegradação ocorre apenas nas vizinhanças da superfície do filme de TiO_2 . Além disso, não foi possível distinguir, quando o corante foi irradiado com a fonte de energia mais elevada (lâmpada Germicida), se o processo de fotodegradação ocorre via mecanismos fotoquímicos ou fotocatalíticos quando o filme de TiO_2 está presente no sistema irradiado.

Devido a estas características é preciso ter muita cautela quando são feitos estudos visando à determinação das constantes de velocidade para a cinética dos processos de fotocatalise heterogênea. Os efeitos de adsorção podem ser eliminados deixando que os sítios de adsorção do fotocatalisador sejam ocupados pelo substrato e seja estabelecido um equilíbrio entre os dois. Neste ponto pode ser iniciado o processo de irradiação, porém caso haja a influencia de efeitos fotoquímicos a constante de velocidade será condicional e representará a soma dos efeitos fotoquímicos com os efeitos fotocatalíticos. Por exemplo, em

nossos estudos quando a solução do corante foi irradiada com a fonte de maior energia (lâmpada germicida), descontado o efeito de adsorção, pôde ser observado um perfil para a curva de fotodegradação similar ao perfil para uma constante de velocidade típica para cinéticas de primeira ordem.

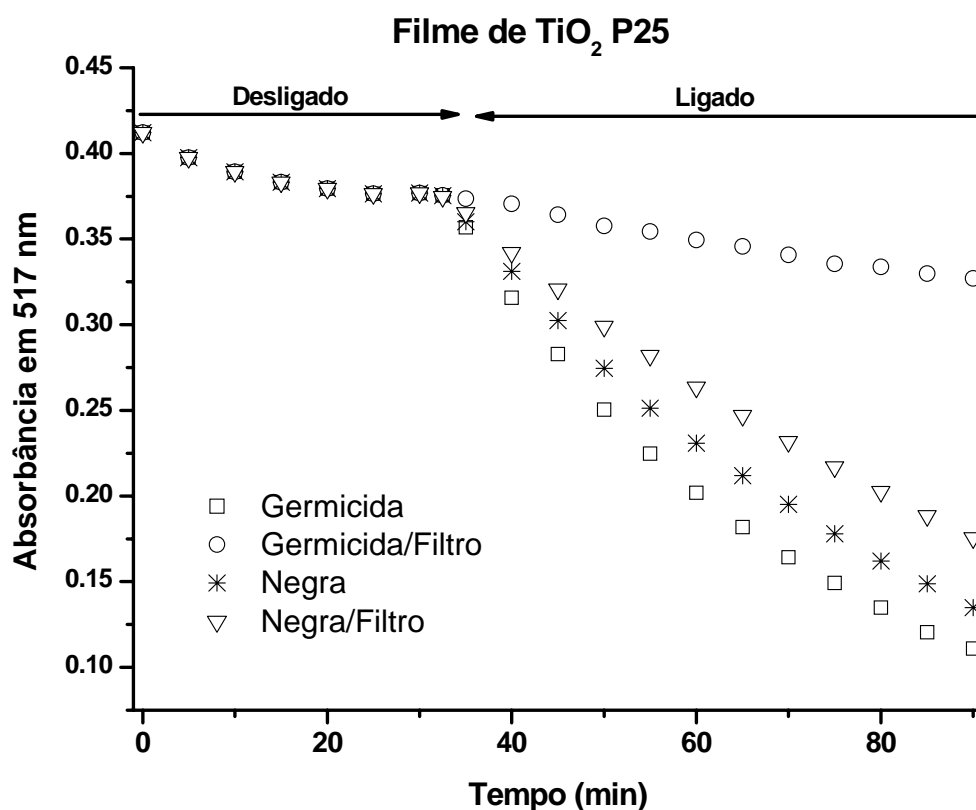


Figura 3: Influencia da adsorção na fotodegradação de eosina.

Entretanto no mesmo sistema quando inserimos o filtro de banda pôde ser observado um perfil para a curva de fotodegradação similar ao perfil para uma constante de velocidade típica para cinéticas de ordem zero. Dessa forma além das constantes de velocidade, em alguns casos terem o caráter condicional, podem ser efetuados julgamentos inadequados relativos aos mecanismos pelos quais estão ocorrendo os processos de fotodegradação. Possivelmente em sistemas onde são observados os dois tipos de efeitos fotoquímicos e fotocatalíticos poderá haver a formação de subprodutos que sejam mais recalcitrantes aos processos de fotodegradação. No caso de sistemas onde também ocorre a adsorção física do substrato no fotocatalisador este pode ser facilmente regenerado sendo irradiado em meio aquoso pela fonte utilizada nos processos de fotodegradação.

Conclusões

O processo de fotocatalise heterogênea pode ocorrer simultaneamente com processos fotoquímicos e com processos de adsorção física do substrato no fotocatalisador. A ocorrência dos processos fotoquímicos depende fundamentalmente da energia da fonte de irradiação empregada e da labilidade do substrato. Quando são utilizadas fontes de irradiação UV com maior energia (comprimentos de onda próximos a 213 e 254 nm) existe uma maior possibilidade de reações fotoquímicas colaterais ao processo de fotocatalise heterogênea. Nestes casos a determinação da constante de velocidade para a cinética da reação representará

a somatória de todos os processos envolvidos na retirada do substrato do meio reacional. Portanto a constante de velocidade determinada será condicional e não representará de forma fiel o mecanismo do processo de fotocatalise heterogênea estudado.

Agradecimentos

A Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo auxílio concedido processo 02/01131-7.

Referências Bibliográficas

1. A.G. Agrios; P. Pichat J. Appl. Electrochem. 2005, 35, 655.
2. G.K. Mor Solar Energy Materials and Solar Cells 2006, 90, 2011.
3. A. Mills; S. LeHunte J. Photochem. Photob. A Chem. 1997, 108, 1.
4. T.L. Thompson; J.T. Yates Top. Catal. 2005, 35, 197.
5. E. Gkika Appl. Catal. B Environ. 2006, 62, 28.
6. J.C.Zhao; C.C. Chen; W.H. Ma Top. Catal. 2005, 35, 269.
7. J.F. Niu; G. Yu; X.T. Liu Progr. Chem. 2005, 17, 938.
8. S. Devipriya; S. Yesodharan Solar Energy Materials and Solar Cells 2005, 86, 309.
9. M. Hincapie Catal. Today 2005, 101, 203.
10. N. Serpone J. Photochem. Photob. A Chem. 2000, 130, 83.
11. J. Yang J. Phys. Chem. B 2005, 109, 21900.
12. N.Serpone; A. Salinaro Pure Appl. Chem. 1999, 71, 303.
13. A.V. Emeline; V.K. Ryabchuk; N. Serpone J. Phys. Chem. B 2005, 109, 18515.
14. S. Zhou; A.K. Ray Ind. Eng. Chem. Research 2003, 42, 6020.
15. M.;Finger; A. Haeger; D. Hesse Chem. Eng. & Tech. 2005, 28, 783.