

INFLUÊNCIA DO TIPO DE ÁCIDO E TEMPO DE ENVELHECIMENTO NA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE FILMES FINOS DE TiO₂

Liana Key Okada Nakamura e Jorge Moreira Vaz*

Centro de Química e Meio Ambiente, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, 05508-000 São Paulo – SP, Brasil.

Recebido em 18/10/10; aceito em 28/1/11; publicado na web em 15/4/11

TYPE OF ACID AND AGEING EFFECT INFLUENCE ON PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF TiO₂ THIN FILMS. TiO₂ thin films were prepared by the sol-gel method using different acids (HCl and HAc), with a parallel evaluation of the gel ageing effects on the film properties. After the thermal treatments, the resulting materials were characterized through gravimetric analysis, UV-VIS spectrophotometry (from which optical parameters such as band gap was derived), XRD, morphological surface analysis (AFM) and photocatalytic activity. The majority of the obtained thin films parameters were similar independent of the acid type and the ageing time of the gel. Nevertheless, a visible effect of the surface morphology properties on the films and their photocatalytic activity was observed.

Keywords: titanium dioxide; sol-gel; photocatalysis.

INTRODUÇÃO

O crescimento industrial e doméstico não sustentável está intrinsecamente ligado ao aumento da emissão de poluentes, o que consiste em um dos mais sérios problemas mundiais da atualidade. Infelizmente, tal condição tende a se agravar gradualmente, uma vez que o descarte dos poluentes no meio ambiente ocorre, em sua grande parte, *in natura*. Além disso, a pequena fração de poluentes submetida a processos de tratamento nem sempre é corretamente eliminada, devido à ineficiência da maioria dos métodos convencionais utilizados. Em virtude deste inconveniente e da crescente conscientização ambiental, órgãos competentes vêm trabalhando e criando normas e legislações cada vez mais rigorosas, de modo a minimizar tal problema.¹⁻⁴

Os tratamentos convencionais baseiam-se na transferência de fase dos poluentes sem, contudo, destruí-los ou convertê-los em substâncias menos nocivas. Um exemplo são as estações de tratamento de esgoto, em que há a geração do lodo em que estão concentrados os poluentes.^{5,6} Por isso, pesquisas nas mais diversas áreas do conhecimento são atualmente realizadas com o objetivo de aperfeiçoar e desenvolver novas tecnologias mais eficazes.

Um processo promissor para o tratamento de poluentes e purificação de água e ar é a fotocatalise heterogênea, a qual integra os processos oxidativos avançados (POA).⁷ Este processo fotocatalítico é baseado na iluminação de um material semicondutor com radiação de energia maior ou igual à sua energia de *band gap*, correspondente à quantidade de energia necessária para excitar um elétron da banda de valência (BV) e promovê-lo para a banda de condução (BC). Com a promoção do elétron para a BC, ocorre a separação de cargas formando o par lacuna/elétron (h⁺/e⁻) com potencial de oxidação e/ou redução suficiente para a degradação dos compostos orgânicos.^{1,8-12}

A grande vantagem da fotocatalise heterogênea sobre os demais métodos de tratamento utilizados atualmente é que consegue promover a mineralização completa dos compostos orgânicos, evi-

tando assim a produção de rejeitos. Isto significa que um composto pode ser mineralizado completamente, obtendo-se como produtos finais dióxido de carbono (CO₂), água (H₂O) e outros produtos não tóxicos.^{9,13,14}

Dentre os diversos semicondutores que são utilizados como fotocatalisadores, o dióxido de titânio é caracterizado por sua grande estabilidade química, ausência de toxicidade, resistência à corrosão, abundância, insolubilidade em água, fotoestabilidade e energia de *band gap* compatível com a radiação solar.^{1,15}

Apesar de apresentar uma elevada eficiência na fotodegradação de compostos orgânicos, a utilização do TiO₂ na forma de pó é comprometida devido à alta dificuldade de remoção do fotocatalisador do meio reacional ao final do processo. Destarte, vários estudos são desenvolvidos com o intuito de se obterem altas eficiências de fotodegradação em sistemas utilizando o TiO₂ imobilizado, como, por exemplo, na forma de filmes finos.⁶

O procedimento mais extensivamente aplicado para a síntese de filmes finos de TiO₂ é o método sol-gel, que apresenta grande versatilidade por propiciar um controle ao nível molecular dos filmes preparados.^{16,17}

O método sol-gel é um processo que visa a obtenção do dióxido de titânio através da hidrólise e condensação de um precursor (no caso, alcóxido de titânio) na presença de um catalisador ácido ou básico. Este método tem muitas vantagens sobre as técnicas convencionais, pois conta com o controle de diversos parâmetros reacionais podendo-se obter materiais com diferentes propriedades morfológicas e óptico-eletrônicas.¹⁶⁻¹⁸

No presente trabalho, filmes finos nanoestruturados de TiO₂ foram preparados em substratos de vidro pelo processo *dip coating*, sendo que a influência do tipo de ácido e do tempo de envelhecimento do gel precursor foi avaliada. A caracterização dos filmes nanoestruturados de TiO₂ foi feita por análise gravimétrica, espectrofotometria molecular na região do UV-Vis, difratometria de raios-X (DRX), microscopia de força atômica (AFM) e determinação da atividade fotocatalítica para a fotodegradação de 4-clorofenol (4CP) com radiação ultravioleta.

*e-mail: jmvaz@ipen.br

PARTE EXPERIMENTAL

Preparação do gel precursor do TiO₂

O TiO₂ foi obtido através do método sol-gel, utilizando-se tetraisopropóxido de titânio(IV) (TTIP, >97%, Sigma-Aldrich) como precursor. As sínteses ocorreram em meio ácido, utilizando-se ácidos clorídrico (HCl)¹⁹⁻²¹ ou acético (HAc)²²⁻²⁵ em isopropanol (iPrOH), conforme o caso. O ácido acético foi escolhido devido à capacidade que o grupo acetato tem em complexar o Ti, o que causa a redução (estabilização) da velocidade de hidrólise do TTIP. O que não ocorre com o ácido clorídrico. Desta forma, as razões molares nas sínteses foram 1,00/0,04/0,24 (TTIP/HCl/H₂O) e 1,00/0,12/0,42 (TTIP/HAc/H₂O) e, em ambos os casos, ajustaram-se os volumes finais a 52 mL com iPrOH. A quantidade selecionada de cada ácido foi determinada para que houvesse uma concentração equivalente de íons H₃O⁺ dissociados no meio reacional, independente da constante de dissociação de ácido utilizado. Além de estudar como o uso de diferentes ácidos afeta as características dos filmes de TiO₂, avaliou-se também a influência do período de envelhecimento do gel (0, 3 e 7 dias) na preparação dos filmes.

Preparação dos filmes finos de TiO₂

Todos os filmes finos foram preparados através da técnica de *dip coating*,²⁶ com velocidade de retirada de 30 cm min⁻¹ em apenas uma das faces de lâminas de vidro (Projecta, tamanho 26 x 76 x 1,1 mm), previamente lavadas e desengorduradas. Esse procedimento foi repetido por 5 vezes para promover a deposição de 5 camadas sendo que, após cada imersão, o filme foi seco com fluxo de ar constante em temperatura ambiente e, em seguida, foi submetido ao tratamento térmico em mufla a 450 °C por 15 min.

Caracterização dos filmes nanoestruturados de TiO₂

As quantidades de TiO₂ depositadas nos filmes foram determinadas gravimetricamente. Os parâmetros ópticos^{7,27} (índice de refração; porosidade), espessura do filme e energia de *band gap*²⁸ foram determinados a partir dos espectros de transmitância obtidos na faixa do UV-Vis (espectrofotômetro Varian Cary 50).

A fase cristalina e os tamanhos de cristalito dos filmes foram determinados por difratometria de raios-X (difratômetro Rigaku MiniFlex II, operando com radiação Cu-K α , $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$). As características morfológicas dos filmes foram avaliadas por microscopia de força atômica (AFM) no modo de contato intermitente, em um microscópio Digital Instruments NanoScope III.^{25,29}

Estudo da atividade fotocatalítica dos filmes nanoestruturados de TiO₂

Utilizou-se um reator tubular de vidro Pyrex[®], com um reservatório de nível constante de 400 mL, com solução aquosa de 4-clorofenol (4CP) de concentração 8,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹. A lâmina de vidro com o filme TiO₂ foi colocada no interior do reator de vidro e a vazão da solução de 4CP foi mantida constante em 10 mL min⁻¹ durante todos os experimentos. Para os processos de irradiação, utilizaram-se duas lâmpadas de mercúrio de baixa pressão, tipo germicida ($\lambda_{\text{max}} \approx 254 \text{ nm}$, 15 W), em formato tubular. Foram retiradas alíquotas de 3,0 mL nos tempos 0, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 420, 1320 e 1440 min. A variação da concentração do 4CP em relação ao tempo de irradiação foi determinada por espectrofotometria molecular na região do UV-Vis, monitorando-se o decréscimo da banda de absorção em $\lambda_{\text{max}} = 225 \text{ nm}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos filmes nanoestruturados de TiO₂

As fases cristalinas foram determinadas a partir dos difratogramas de raios-X obtidos para os filmes finos de TiO₂ preparados após tratamento térmico. Observa-se a presença da fase cristalina anatase caracterizada pela reflexão em $2\theta \approx 25^\circ$ correspondente ao plano cristalino [101] e do halo na região $20^\circ < 2\theta < 40^\circ$ correspondente à parte amorfa do substrato de vidro.²⁷ Observam-se, ainda, reflexões $37^\circ - [004]$; $48^\circ - [200]$; $54^\circ - [105]$ e $55^\circ - [211]$, que também são características da fase cristalina anatase. Conclui-se, portanto, que, nas condições de preparação dos filmes, ocorre a predominância da fase cristalina anatase independentemente do ácido utilizado na síntese e do tempo de envelhecimento do gel.

A partir dos difratogramas obtidos, os tamanhos médios de cristalito foram estimados empregando-se a Equação de Scherrer¹⁹ (Tabela 1). Na preparação em que se empregou o HCl não houve influência do tempo de envelhecimento no tamanho de cristalito estimado, que variou de 29 a 32 nm. Possivelmente isso se deve ao fato da hidrólise do TTIP ocorrer de forma mais rápida e imediata, formando cristalitos que apresentaram pouca variação de tamanho, não sendo afetados pelo tempo de envelhecimento do gel. Entretanto, na preparação em que foi empregado o HAc, quanto maior o tempo de envelhecimento menor foi o tamanho de cristalito observado, sendo que este foi cerca de 50% maior no filme sem envelhecimento do gel. Isso possivelmente se deve à coordenação dos íons acetato com espécies de titânio(IV), o que dificultaria o processo de hidrólise, tornando-o mais lento e acarretando na formação de cristalitos de maior tamanho. Com o envelhecimento, ter-se-ia maior tempo para que a hidrólise fosse completada, além da possibilidade da ocorrência do rearranjo dos cristalitos maiores inicialmente formados levando à diminuição do tamanho do cristalito. Os parâmetros de retículo cristalino (Tabela 1) foram calculados a partir dos difratogramas considerando-se o sistema tetragonal.³⁰ Para os filmes preparados com HCl foi observado um aumento do parâmetro c com o envelhecimento, acarretando numa distorção da estrutura tetragonal esperada para a fase cristalina anatase ($c = 9,51$). O mesmo não ocorreu para os filmes preparados com HAc onde o parâmetro c, calculado, diminuiu com o aumento do tempo de envelhecimento, chegando próximo ao valor esperado para a fase cristalina anatase após 7 dias de envelhecimento.

Os parâmetros ópticos (índice de refração, porosidade) e espessura para os filmes transparentes foram calculados a partir dos espectros de transmitância na região do UV-VIS utilizando o valor para a transmitância mínima (T_{min}) no comprimento de onda (λ) na banda de interferência de primeira ordem ($m = 1$).²⁷

A energia de *band gap* (E_g) para transição direta permitida²⁸ foi calculada a partir da extrapolação de $(\alpha h\nu)^2 = 0$ do gráfico $(\alpha h\nu)^2 \times h\nu$, sendo α e ν obtidos do espectro de transmitância dos filmes finos na região do UV-VIS. Os valores calculados para os parâmetros ópticos e E_g dos filmes feitos a partir de HAc e HCl são apresentados na Tabela 1. De modo geral, os parâmetros ópticos foram pouco afetados pelo tempo de envelhecimento do gel. Já para a E_g pode ser observado que diminui com o tempo de envelhecimento, independente do ácido utilizado na preparação do gel precursor do filme. Entretanto, a queda da E_g foi mais acentuada para os filmes preparados com HAc do que para os filmes preparados com HCl.

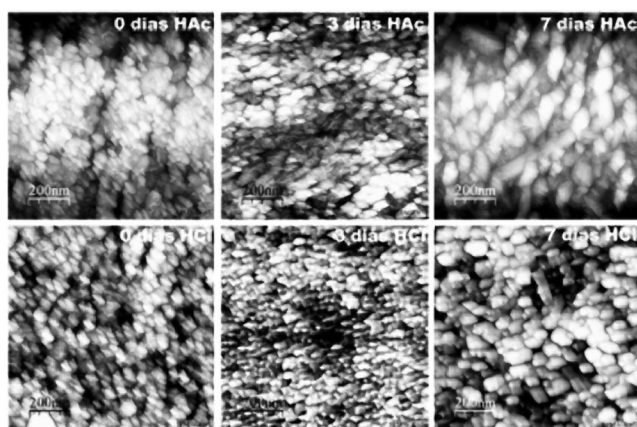
As imagens de AFM dos filmes preparados são apresentadas na Figura 1. Pode ser observado que quanto maior o tempo de envelhecimento para os filmes preparados com HAc maior foi o aumento do tamanho do grão e estes apresentaram uma dispersão mais homogênea sobre o substrato. A melhora da dispersão com o tempo de envelhecimento poderia ser justificada pela pouca dissociação

Tabela 1. Valores referentes aos parâmetros ópticos, tamanhos de cristalito e parâmetro de cela dos filmes preparados

Filmes finos	Tempo de Envelhecimento (dias)	Massa do filme (mg)	Espessura do filme (μm)	Índice de Refração	Band gap (eV)	Porosidade (%)	Tamanho cristalito (nm)	c (Å)
HAc	0	3,0	0,319	2,1602	3,41	32	44	9,5942
	3	2,5	0,243	2,1483	3,35	32	36	9,6198
	7	2,5	*	*	3,21	*	31	9,5019
HCl	0	1,6	0,227	2,1114	3,37	35	29	9,5574
	3	2,5	0,242	2,0189	3,35	43	30	9,6179
	7	2,1	0,244	2,1719	3,33	30	33	9,7147

* Parâmetros não determinados, pois o filme era opaco.

do ácido utilizado, o que acarretaria inicialmente na formação de aglomerados com poucas cargas elétricas superficiais. Com o passar do tempo, estas cargas foram mais bem distribuídas, o que ocasionou maior repulsão entre os aglomerados, melhorando dessa forma seu grau de dispersão.

**Figura 1.** Imagens de AFM dos filmes finos de TiO₂

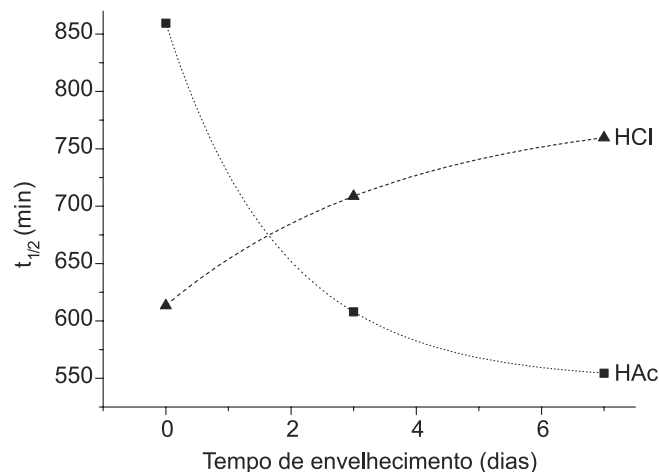
Entretanto, para os filmes preparados com HCl foram observadas apenas mudanças no tamanho do grão com o grau de envelhecimento do filme sem grandes alterações na sua dispersão, pois, nesse caso, o ácido empregado está totalmente dissociado o que favoreceria uma melhor distribuição das cargas elétricas superficiais facilitando a melhor dispersão dos aglomerados formados.

Atividade fotocatalítica dos filmes nanoestruturados de TiO₂

O processo de fotodegradação do 4CP no sistema de irradiação em fluxo, independentemente do filme avaliado, apresentou o comportamento cinético de pseudoprimeira ordem.^{31,32} Dessa forma, foram determinadas as constantes de velocidade aparente (k_{ap}) e o tempo para reduzir pela metade a concentração inicial do 4CP ($t_{1/2}$) pela relação $t_{1/2} = \frac{k_{ap}}{LN(2)}$.

Na Figura 2 apresenta-se a variação do $t_{1/2}$ em relação ao tempo de envelhecimento para os diversos filmes de TiO₂ preparados.

Como pode ser observado na Figura 2, para os filmes preparados com HAc houve uma melhora acentuada na performance fotocatalítica com o envelhecimento do gel precursor em 3 dias. Essa melhora continuou com o envelhecimento em 7 dias, entretanto, de forma mais gradual. Já para os filmes preparados com HCl pode ser constatado que quanto maior tempo de envelhecimento do gel precursor menor foi a performance fotocatalítica do filme. Ao que parece existe uma forte dependência entre a dispersão do TiO₂ nos filmes preparados e sua atividade fotocatalítica. Considerando os

**Figura 2.** Influência do tempo de envelhecimento do gel na atividade fotocatalítica dos filmes de TiO₂

filmes sem envelhecer, pode ser observado que o filme preparado com HAc apresenta grãos muito aglomerados e baixa atividade fotocatalítica (Figuras 1 e 2). Já o filme preparado com HCl, sem envelhecer, apresenta grãos com boa dispersão e melhor atividade fotocatalítica. Dessa forma, a melhora acentuada na atividade do filme preparado com HAc poderia ser atribuída à melhor dispersão dos grãos (Figura 1). Por outro lado, com 7 dias de envelhecimento, há uma tendência a se aumentar o tamanho dos grãos, o que parece prejudicar a atividade fotocatalítica dos filmes preparados. Aparentemente, a melhor dispersão dos grãos de TiO₂ nos filmes tornou os sítios fotocatalíticos mais disponíveis, possivelmente devido ao aumento da área superficial efetiva. Por outro lado, o aumento dos grãos observados após 7 dias de envelhecimento poderia favorecer o aumento do processo de recombinação, diminuindo a quantidade de sítios fotocatalíticos efetivos na superfície do filme.

CONCLUSÃO

As características estruturais e morfológicas dos filmes nanoestruturados de TiO₂ preparados pelo processo sol-gel foram influenciadas pelo tipo de ácido utilizado, bem como pelo tempo de envelhecimento do gel precursor. Aparentemente, a atividade fotocatalítica dos filmes estudados depende acentuadamente do grau de dispersão dos grãos de TiO₂. Filmes que apresentam grãos mais dispersos têm melhor atividade fotocatalítica. Já a dispersão é grandemente influenciada pelo tipo de ácido empregado, sendo que ácidos mais fortes tendem a formar filmes com grãos mais dispersos e maior atividade fotocatalítica, sem necessidade de envelhecimento. Já o processo de envelhecimento parece não ter o mesmo efeito que o grau de dispersão dos grãos de TiO₂ tem na atividade fotocatalítica.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Está disponibilizado em <http://quimicanova.s bq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre. Neste material encontram-se a Figura 1S dos difratogramas de raios-X dos filmes finos de TiO₂ obtidos em presença de ácido acético (HAc) e ácido clorídrico (HCl) em função do tempo de envelhecimento do gel, (A) picos relacionados à fase cristalina anatase; e a Figura 2S do espectro de transmitância típico para os filmes preparados.

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processos 2005/00178-8 e 2002/01131-7. Ao Laboratório de Filmes Finos do Instituto de Física, Universidade de São Paulo, pelas imagens de AFM (FAPESP, processo 1995/05651-0).

REFERÊNCIAS

1. Pascoal, S. A.; Lima, C. A. P.; Sousa, J. T.; Gilvania, G.; Lima, C.; Vieira, F. F.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1082.
2. Cordeiro, A. C. S.; Leite, S. G. F.; Dezotti, M.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 689.
3. Mourão, H. A. J. L.; Mendonça, V. R.; Malagutti, A. R.; Ribeiro, C.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 2181.
4. Merg, J. C.; Rossett, F.; Penha, F. G.; Pergher, S. B. C.; Petkowicz, D. I.; Santos, J. H. Z.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 1525.
5. Ziolli, R. L.; Jardim, W. F.; *Quim. Nova* **1997**, *21*, 319.
6. Malato, S.; Fernández-Ibáñez, P.; Maldonado, M. I.; Blanco, J.; Gernjak, W.; *Catal. Today* **2009**, *147*, 1.
7. Lettmann, C.; Hildenbrand, K.; Kisch, H.; Macyk, W.; Maier, W. F.; *Appl. Catal., B* **2001**, *32*, 215.
8. Gelover, S. P.; Jumenez, A.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2004**, *165*, 241.
9. Litter, M. I.; *Appl. Catal., B* **1999**, *23*, 89.
10. Herrmann, J. M.; *Catal. Today* **1999**, *53*, 115.
11. Arabatzis, I. M.; Antonaraki, S.; Stergiopoulos, T.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E.; Bernard, M. C.; Falaras, P.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2002**, *149*, 237.
12. Vianna, V. B.; Törres, A. R.; Azevedo, E. B.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 1353.
13. Carp, O.; Huisman, C. L.; Reller, A.; *Prog. Solid State Chem.* **2004**, *32*, 33.
14. Gimenez, J.; Curco, D.; Maco, P.; *Water Science and Technology* **1997**, *35*, 207.
15. Keshimiri, M.; Mohseni, M.; Troczynski, T.; *Appl. Catal., B* **2004**, *53*, 209.
16. Stroppa, D. G.; Giralardi, T. R.; Leite, E. R.; Varela, J. A.; Longo, E.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 1706.
17. Airoldi, C.; Farias, R. F.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 84.
18. Ahn, Y. U.; Kim, H. T.; Hahn, S. H.; *Mater. Lett.* **2003**, *57*, 4660.
19. Gelover, S.; Mondragón, P.; Jiménez, A.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2004**, *165*, 241.
20. Novotna, P.; Krysa, J.; Maixner, J.; Kluson, P.; Novak, P.; *Surf. Coat. Technol.* **2010**, *204*, 2570.
21. Jung, K. Y.; Park, S. B.; *J. Photochem. Photobiol., A* **1999**, *127*, 117.
22. Venkatachalam, N.; Palanichamy, M.; Murugesan, V.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *273*, 177.
23. Doeuff, S.; Henry, M.; Sanchez, C.; Livage, J.; *J. Non-Cryst. Solids* **1987**, *89*, 206.
24. Livage, J.; Sanchez, C.; Henry, S.; Doeuff, S.; *Solid State Ionic* **1989**, *32/33*, 633.
25. Choi, H.; Stathatos, E.; Dionysiou, D. D.; *Appl. Catal., B* **2006**, *63*, 60.
26. Brinker, C. J.; Hurd, A. J.; Schunk, P. R.; Frye, G. C.; Ashley, C. S.; *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, *147-148*, 424.
27. Sreemany, M.; Sen, S.; *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *83*, 169.
28. Kumar, V.; Sharma, S. K.; Sharma, T. P.; Singh, V.; *Optical Materials* **1999**, *12*, 15.
29. Manera, M. G.; Leo, G.; Curri, M. L.; Comparelli, R.; Rella, R.; Agostiano, A.; Vasanelli, L.; *Sens. Actuators, B* **2006**, *115*, 365.
30. Pecharsky, V. K.; Zavalij, P. Y.; *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Springer: New York, 2005.
31. Esperson, J. H.; *Chemical kinetics and reaction mechanisms*, McGraw-Hill Book Company: New York, 1981.
32. Prestes, T. H.; Gibbon, D. O.; Lansarin, M. A.; Moro, C. C.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 798.

INFLUÊNCIA DO TIPO DE ÁCIDO E TEMPO DE ENVELHECIMENTO NA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE FILMES FINOS DE TiO₂

Liana Key Okada Nakamura e Jorge Moreira Vaz*

Centro de Química e Meio Ambiente, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, 05508-000 São Paulo – SP, Brasil.

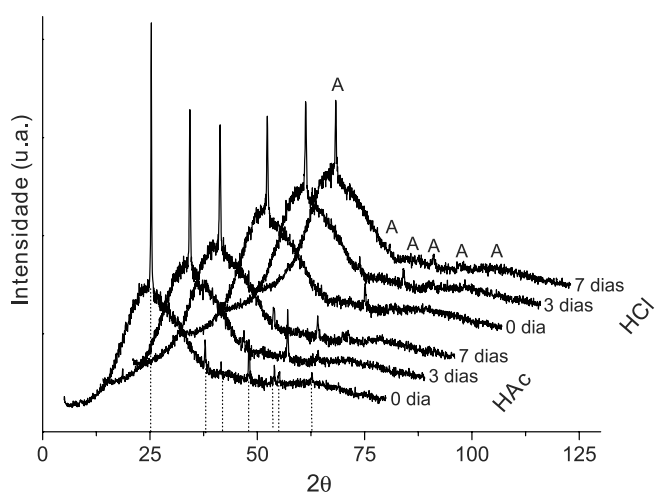


Figura 1S. Difratogramas de raios-X dos filmes finos de TiO₂ obtidos em presença de ácido acético (HAc) e ácido clorídrico (HCl) em função do tempo de envelhecimento do gel, (A) picos relacionados à fase cristalina anatase

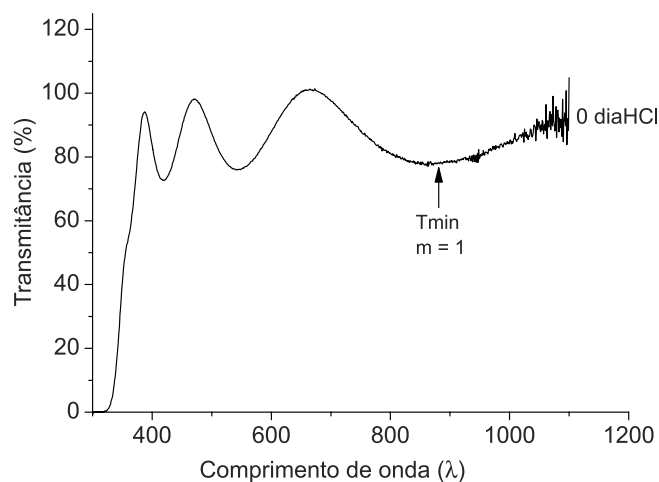


Figura 2S. Espectro de transmitância típico para os filmes preparados