



TiO₂ suportado em vidro como fotocatalisador para degradação de laranja de metila

Siara Silvestri¹, Fernanda C. Drumm², Patrícia Grassi³, Edson L. Foletto⁴

^{1,2,3,4} Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria

¹ (siarasilvestri@gmail.com)

² (fernandacarolinedrumm@hotmail.com)

³ (engpatriciagrassi@gmail.com)

⁴ (efoletto@gmail.com)

Resumo

No presente estudo o TiO₂ foi fixado em uma placa de Petri (P.TiO₂), usada como suporte rígido. A deposição na placa foi realizada por fina camada de solução aquosa de TiO₂ seguida de calcinação a 550 °C, temperatura próxima a de fusão do vidro. A P.TiO₂ foi caracterizada por DRX e o *band gap* determinado via espectros de reflectância UV-vis. A P.TiO₂ foi testada quanto à degradação fotocatalítica do corante laranja de metila (LM) sob radiação solar. Ensaio variando a intensidade da radiação solar mostraram que o TiO₂ suportado é capaz de degradar o corante mesmo em baixa intensidade de radiação solar, além de apresentar similar eficiência de degradação para soluções com diferentes concentrações e volumes. A eficiência fotocatalítica se manteve acima de 90% por 5 ciclos, sem perda de material, indicando que o TiO₂ está bem aderido à superfície vítrea. Contudo, a placa de vidro com TiO₂ suportado tem grande potencial para ser utilizada industrialmente, pois sua produção é rápida, simples e sua atividade fotocatalítica se manteve ótima após os ciclos de reuso, dispensando métodos de separação.

Palavras-chave: TiO₂ suportado. Radiação solar. Reuso.

Área Temática: Tecnologias Ambientais.

TiO₂ supported in glass as photocatalyst for degradation of methyl orange

Abstract

In the present study TiO₂ was fixed in a Petri dish (P.TiO₂), used as a rigid support. The deposition on the plate was performed by thin layer of aqueous solution of TiO₂ followed by calcination at 550 °C, near the glass melting temperature. P.TiO₂ was characterized by XRD and the band gap determined by UV-vis reflectance spectra. P.TiO₂ was tested for photocatalytic degradation of methylene orange dye (LM) under solar radiation. Assays varying the intensity of the solar radiation showed that the supported TiO₂ is able to degrade the dye even in low intensity of solar radiation, besides presenting similar efficiency of degradation for solutions with different concentrations and volumes. The photocatalytic efficiency remained above 90% for 5 cycles, without loss of material, indicating that TiO₂ is well adhered to the glass surface. However, the glass plate with TiO₂ supported has great potential to be used industrially, because its production is fast, simple and its photocatalytic activity remained optimum after the reuse cycles, dispensing separation methods.

Keywords: TiO₂ supported. Solar radiation. Reuse.

Theme Area: Environmental Technologies.



1 Introdução

O TiO_2 é largamente conhecido como um ótimo fotocatalisador frente à poluentes ambientais. Sua maior utilização ocorre na forma de pó, pois disperso na solução do poluente é altamente eficaz, devido à maior área superficial específica. Por ser um pó fino, o TiO_2 dispersa-se com facilidade, dificultando sua recuperação e reuso, por necessitar de técnicas de separação como centrifugação e filtração (BARAN; MAKOWSKI; WARDAS, 2005; STYLIDI; KONDAKIDES; VERYKIOS, 2003).

Alguns trabalhos têm utilizado o TiO_2 suportado em materiais na forma de pó, ou como filme fino em suportes rígidos para a fotocatalise de pesticidas (GUO *et al.*, 2009; PHANIKRISHNA SHARMA; DURGA KUMARI; SUBRAHMANYAM, 2008; UZUNOVA-BUJNOVA *et al.*, 2010), microorganismos (DITTA *et al.*, 2008; SILVESTRI *et al.*, 2016), corantes e medicamentos (BELVER; BEDIA; RODRIGUEZ, 2017; GONZÁLEZ-BAHAMÓN *et al.*, 2011; KIM; KAN, 2016; MASCOLO *et al.*, 2007; SINGH, S.; MAHALINGAM; SINGH, P. K., 2013).

Fernández e colaboradores (FERNÁNDEZ *et al.*, 1995) usaram quartzo e vidro como suporte para o TiO_2 , através da deposição por eletroforese, para uso como fotocatalisador do ácido málico sob radiação UV artificial.

Usando uma suspensão ácida de TiO_2 e *dip coating* para imobilizar o fotocatalisador em um substrato de vidro, seguido de calcinação à 500 °C por 2h, Bouarioua e colaboradores testaram o material frente a degradação do corante laranja de metila sob irradiação de uma lâmpada UV. Três camadas de filme ficaram aderidas à superfície do vidro e houve perda de material após ciclos de reutilização (BOUARIOUA; ZERDAOUI, 2017).

Khataee e colaboradores (KHATAEE; PONS; ZAHRAA, 2009) suportaram TiO_2 em retângulos de vidro usando uma suspensão aquosa seguida de lavagem ácida, calcinação à 475 °C e lavagem básica. A eficiência fotocatalítica foi avaliada para a degradação de três corantes azo sob radiação de uma lâmpada UV, obtendo eficiência de 94 % entre 130 e 210 min.

Utilizando o método de deposição por vapor, alcóxidos de titânio foram suportados em miçangas de vidro, seguidos de lavagens ácidas e básicas e testado na degradação de clorofenol (SERPONE *et al.*, 1986).

Estudos relatam que uma boa adesão do TiO_2 ao vidro requer tratamento térmico (FERNÁNDEZ *et al.*, 1995). Estes tratamentos térmicos são necessários para uma boa coesão da camada de titânia e boa aderência no suporte. Durante o tratamento térmico a interface não permanece inativa, pois induz a difusão dos íons presentes no vidro (SERPONE *et al.*, 1986).

O diferencial deste trabalho é a fácil, rápida, simples e eficaz fixação do TiO_2 em um suporte rígido, podendo ser reaproveitado em outros ciclos de fotocatalise, sem perda de material ao longo do uso. Bem como a redução de tempo e materiais para fazer a recuperação, por não necessitar de centrifugação ou filtração. Pesquisas afirmam que o TiO_2 quando fixado, reduz sua eficiência fotocatalítica, por reduzir sua área superficial exposta (HENDERSON, 2011). Sendo assim, outro diferencial é a alta eficiência do TiO_2 suportado sob radiação solar. A radiação solar é gratuita, limpa, abundante e intensa, e por abranger amplo espectro é mais eficaz em reações de fotocatalise que lâmpadas comerciais.

2 Materiais e métodos

2.1 Preparação do TiO_2 suportado

Uma suspensão aquosa (2 mL) de TiO_2 (Sigma Aldrich) (0,3 g) foi preparada e gotejada sobre uma placa de Petri (PP) ($\varnothing = 10$ cm). Usando *spin coating* com 300 rpm por 30 segundos, formou-se uma camada fina e homogênea da suspensão sobre o vidro. A amostra foi calcinada a 550 °C por 5h, com taxa de aquecimento de 5 °C por minuto. O tratamento



térmico da amostra (P.TiO₂) foi realizado em um ponto próximo ao ponto de fusão do vidro (FERNÁNDEZ *et al.*, 1995) e da transição da fase anatase para rutilo do TiO₂ (HANAOR; SORRELL, 2011). Após calcinação, a placa foi lavada em água corrente para retirar o excesso de TiO₂ que não aderiu ao vidro.

A massa de TiO₂ suportado na placa foi aferida, pesando-se a placa de Petri (PP) antes da aplicação da suspensão e após a remoção do TiO₂ excedente posteriormente a calcinação.

2.2 Caracterização

A P.TiO₂ foi submetida a análise de difração de raios-X (DRX) (difratômetro Rigaku Miniflex 300), usando radiação Cu-K α a 30 kV e 10 mA, com passos (2 θ) de 0,03° e um tempo de contagem de 0,3 s por passo. Os padrões foram registrados dentro do intervalo 2 θ = 10 - 100°. O tamanho médio de cristalito do material foi calculado a partir da equação de Scherrer: $D = K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos \theta)$, onde D é o tamanho do cristalito, K é a constante Scherrer (0,94), λ é o comprimento de onda do raio-X a radiação (1.54056 Å para Cu-K α), β é a largura do pico a meia altura e, θ corresponde à posição do pico (neste estudo, 2 θ = 25,38°) (PATTERSON, 1939).

O espectrômetro UV-Visível (UV-2600 Plus, Shimadzu) foi utilizado para registrar espectros de reflectância difusa, a fim de determinar a energia do intervalo de banda do material. Para estimar a diferença de banda, utilizou-se a função Kubelka-Munk, $F(R) = (1-R)^2/2R$. A energia de intervalo de banda (*band gap*, eV) é definida pela extrapolação da parte ascendente para o eixo x (λ , nm) e calculada por $E_g = 1240/\lambda$ (NOBBS, 1985).

2.3 Atividade fotocatalítica

Soluções de corante laranja de metila (LM) foram preparadas nas concentrações de 10 e 20 ppm. Testes de fotoatividade foram realizados com 10 e 20 mL de solução de corante LM sobre a P.TiO₂, com área superficial de aproximadamente 314 cm².

O sistema (P.TiO₂ + solução de corante) foi mantido no escuro por 30 min para equilíbrio de adsorção. Após atingido o equilíbrio, o sistema foi exposto à radiação solar nos dias 11, 12 de novembro de 2017 entre às 10:00 e 13:00 e no dia 13 de novembro de 2017, entre às 8:00 e 10:00 h na cidade de Santa Maria – RS (29° 41' 03" S e 53° 48' 25" W).

Os valores da intensidade da radiação solar em cada dia e horário foram obtidos a partir de registros disponíveis no sistema eletrônico do INMET (Instituto Nacional de Meteorologia). Alíquotas (3 mL) foram retiradas a cada 5 minutos para a medição da absorbância usando um espectrofotômetro (BEL photonics 1105). A eficiência de descoloração (ξ) do corante LM foi calculada usando a Eq. 1:

$$\xi (\%) = \frac{A_o - A_f}{A_o} \times 100$$

onde A_o é a absorbância inicial e A_f é a absorbância após exposição à radiação, a $\lambda_{\text{máx}} = 484$ nm. Mediu-se o pH a cada retirada de alíquota.

- Reuso: para testes de reuso, aferiu-se a massa da placa de Petri com o TiO₂ suportado antes de cada ensaio. Ao final de cada ensaio, a P.TiO₂ foi lavada e seca em estufa a 100 °C, antes do início de um novo ciclo de reuso. Foram realizados 5 ciclos.

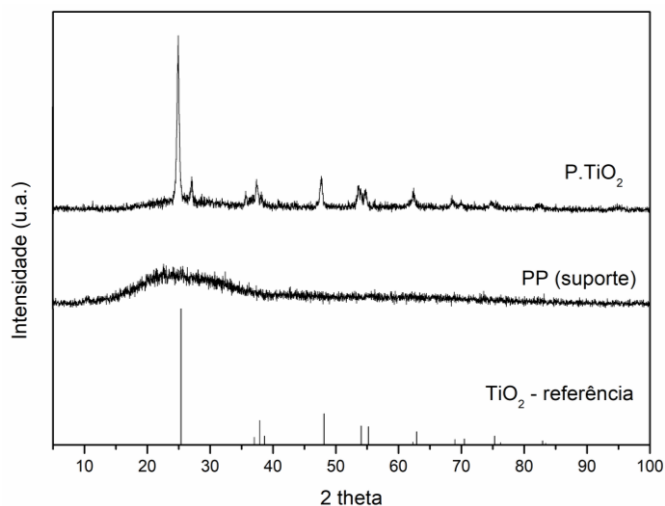
3 Resultados e discussão



O TiO_2 suportado foi identificado como sendo fase anatase (Fig. 1), conforme ficha catalográfica 01-073-1764 da base de dados JCPDS. O vidro da PP usado como suporte mostrou-se amorfo e não apresentou interferência na fase cristalográfica do TiO_2 .

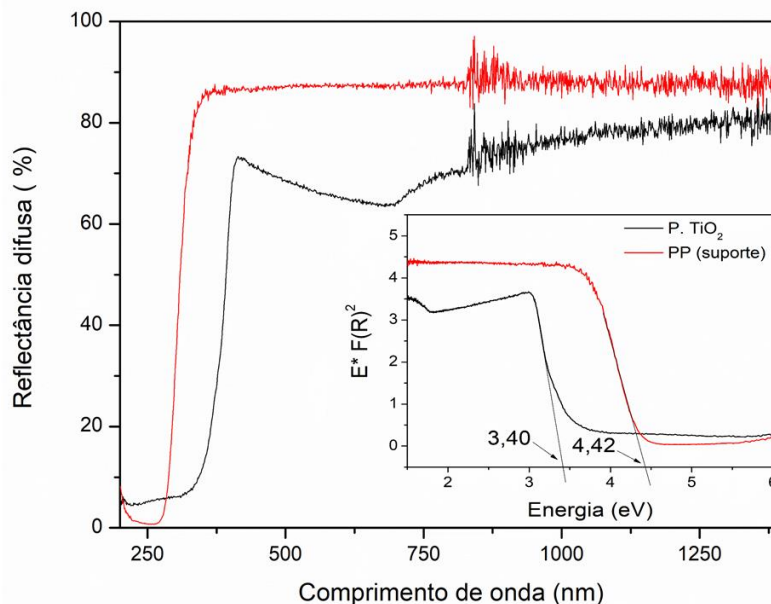
O tamanho médio de cristalito do material encontrado pela Equação de Sherrer foi de 19.08 nm.

Figura 1: Difratoograma da placa de Petri (PP - vidro) e da placa com o TiO_2 suportado (P. TiO_2 .)



De acordo com a função de Kubelka-Munk (Valencia et al., 2010), com base nos espectros de refletância difusa UV-Vis (Fig. 2), os valores de *band gap* (eV) do vidro e do TiO_2 suportado, foram 3,40 e 4,42 respectivamente. Esses valores indicam que o TiO_2 suportado apresenta o mesmo valor encontrado para o *band gap* do TiO_2 na forma de pó, logo, a fixação do mesmo no vidro não está interferindo na energia necessária para a transição do elétron da banda de valência para a banda de condução.

Figura 2: Espectros de refletância difusa e *band gap* para a placa de Petri (PP-vidro) e para P. TiO_2 .



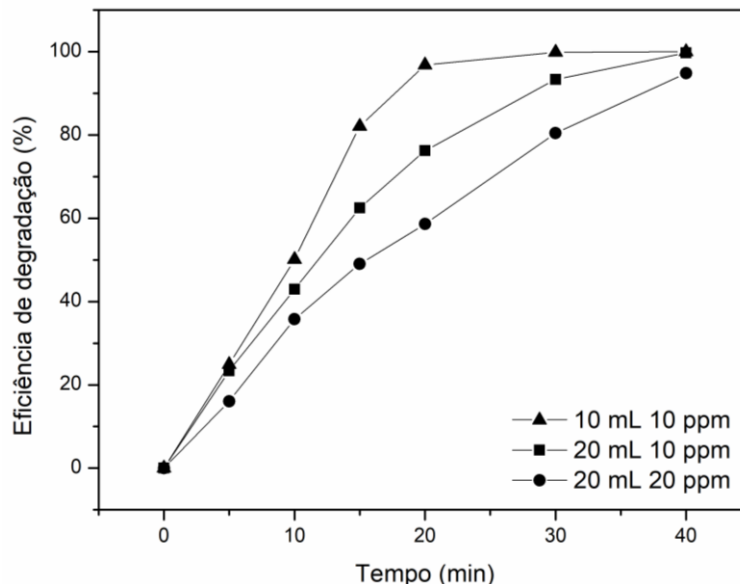
Após a calcinação da placa, lavou-se para retirar o excesso de TiO_2 não suportado. A massa de TiO_2 suportado foi verificada através de pesagem, descontando a massa da placa de Petri. Das 0,03 g de TiO_2 adicionado via suspensão aquosa, 0,025 g ficaram suportados na superfície vítrea. Após cada ensaio, a placa foi lavada, seca e novamente pesada. Não houve



alteração da massa de TiO_2 suportado, indicando que não houve lixiviação durante o processo de fotocatalise.

De acordo com a Fig. 3, é possível observar que o TiO_2 possui eficiência de degradação muito próxima para soluções com diferentes volumes e diferentes concentrações do corante LM.

Figura 3: Eficiência de degradação do corante LM com variação da concentração e volume de solução.

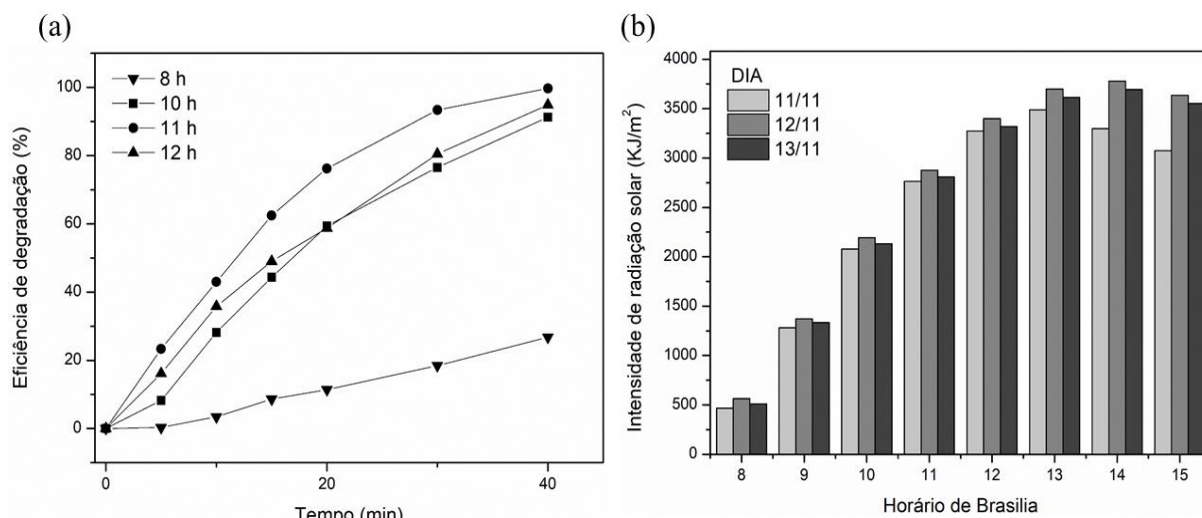


Aferiu-se o pH a cada retirada de alíquota e o valor de 6.3 manteve-se o mesmo a cada aferição. Esta informação indica que a solução está em equilíbrio iônico, não interferindo na reação de fotocatalise.

Todos os resíduos aquosos gerados nos experimentos foram descoloridos usando a placa desenvolvida neste trabalho sob a luz solar, até que todas as soluções fossem incolores, evitando assim qualquer descarga de materiais tóxicos.

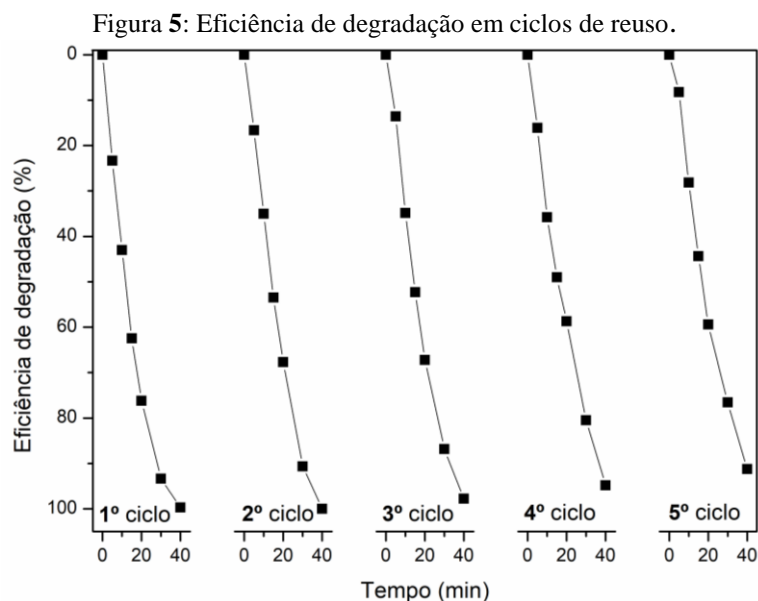
De acordo com a Fig. 4, quanto mais intensa a radiação solar (Fig. 5), mais rapidamente a P.TiO_2 descolore a solução de LM. A solução ficou incolor após 40 min de exposição à radiação. O TiO_2 suportado é capaz de degradar o LM mesmo em horários de baixa intensidade de radiação solar. A descoloração foi completa após 110 min, quando a intensidade de radiação estava entre 510 (8 h – início do ensaio) e 2133 KJ/m^2 (9:50 h – fim do ensaio).

Figura 4: (a) Eficiência de degradação do corante LM com variação do horário de exposição à radiação solar.
(b): Intensidade da radiação solar pela variação do horário em 3 dias do mês de Novembro de 2017.



Fonte: (b) INMET Nov-2017.

Na Fig. 5 são apresentados os ciclos de reuso da $P.TiO_2$. Infelizmente, nem todos os ciclos puderam ser testados sob a mesma radiação solar, pois esta é variável conforme o dia. Porém, mesmo com essa variação na intensidade da radiação solar, a $P.TiO_2$ mostrou eficiência acima de 90 % ainda no 5º ciclo, com descoloração da solução em 40 min.



4 Conclusão

TiO_2 foi suportado em placa de Petri via suspensão aquosa seguido de calcinação. A temperatura de calcinação provocou um amolecimento na superfície do vidro da placa de Petri, tornando a adesão do TiO_2 efetiva, pois nenhum desprendimento de titânia foi observado durante os testes fotocatalíticos. Esta é uma característica importante para um potencial uso como catalisador imobilizado em fotorreatores de lote ou fluxo com a vantagem fundamental, do ponto de vista da aplicação, de eliminar a filtração final de partículas finas de TiO_2 em suspensão. Tal filtração geralmente é considerada impossível na engenharia química.

A eficiência fotocatalítica do TiO_2 foi superior em radiação solar mais intensa, ou seja, quando exposta à radiação próxima das 12:00 h (horário de Brasília – BR) e se manteve praticamente constante ao longo dos 5 ciclos de reuso (acima de 90%).



A partir deste estudo, as placas de vidro são um suporte apropriado para uma eficiência catalítica ótima de titânia depositada.

5 Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem a CAPES pelo suporte financeiro.

Referências

BARAN, W.; MAKOWSKI, A.; WARDAS, W. The separation of catalyst after photocatalytic reactions conducted in the presence of TiO₂/FeCl₃/UV. **Chemosphere**, 2005. v. 59, n. 6, p. 853–859.

BELVER, C.; BEDIA, J.; RODRIGUEZ, J. J. Zr-doped TiO₂ supported on delaminated clay materials for solar photocatalytic treatment of emerging pollutants. **Journal of Hazardous Materials**, 2017. v. 322, p. 233–242.

BOUARIOUA, A.; ZERDAOUI, M. Photocatalytic activities of TiO₂ layers immobilized on glass substrates by dip-coating technique toward the decolorization of methyl orange as a model organic pollutant. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2017. v. 5, n. 2, p. 1565–1574.

DITTA, I. B. *et al.* Photocatalytic antimicrobial activity of thin surface films of TiO₂, CuO and TiO₂/CuO dual layers on Escherichia coli and bacteriophage T4. **Applied Microbiology and Biotechnology**, 2008. v. 79, n. 1, p. 127–133.

FERNÁNDEZ, A. *et al.* Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification. **Applied Catalysis B, Environmental**, 1995. v. 7, n. 1–2, p. 49–63.

GONZÁLEZ-BAHAMÓN, L. F. *et al.* Photo-Fenton degradation of resorcinol mediated by catalysts based on iron species supported on polymers. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 2011. v. 217, n. 1, p. 201–206.

GUO, G. *et al.* Synthesis and photocatalytic applications of Ag/TiO₂-nanotubes. **Talanta**, 2009. v. 79, n. 3, p. 570–575.

HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, 2011. v. 46, p. 855–874.

HENDERSON, M. A. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. **Surface Science Reports**, 2011. v. 66, n. 6–7, p. 185–297.

KHATAEE, A. R.; PONS, M. N.; ZAHRAA, O. Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO₂ nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure. **Journal of Hazardous Materials**, 2009. v. 168, n. 1, p. 451–457.

KIM, J. R.; KAN, E. Heterogeneous photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in water



using a biochar-supported TiO_2 photocatalyst. **Journal of Environmental Management**, 2016. v. 180, p. 94–101.

MASCOLO, G. *et al.* Photocatalytic degradation of methyl red by TiO_2 : Comparison of the efficiency of immobilized nanoparticles versus conventional suspended catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, 2007. v. 142, n. 1–2, p. 130–137.

NOBBS, J. H. Kubelka—Munk Theory and the Prediction of Reflectance. **Review of Progress in Coloration and Related Topics**, 1985. v. 15, n. 1, p. 66–75.

PATTERSON, A. L. The scherrer formula for X-ray particle size determination. **Physical Review**, 1939. v. 56, n. 10, p. 978–982.

PHANIKRISHNA SHARMA, M. V.; DURGA KUMARI, V.; SUBRAHMANYAM, M. TiO_2 supported over SBA-15: An efficient photocatalyst for the pesticide degradation using solar light. **Chemosphere**, 2008. v. 73, n. 9, p. 1562–1569.

SERPONE, N. *et al.* Photocatalysis over TiO_2 supported on a glass substrate. **Solar Energy Materials**, 1986. v. 14, p. 121–127.

SILVESTRI, S. *et al.* Photocatalytic efficiency of TiO_2 biotemplates form in the decoloration of organic dye and inhibition of E.Coli growth. **Journal of Advances in Chemistry**, 2016. v. 12, n. 3, p. 4247–4255.

SINGH, S.; MAHALINGAM, H.; SINGH, P. K. Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review. **Applied Catalysis A: General**, 2013. v. 462–463, p. 178–195.

STYLIDI, M.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO_2 suspensions. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2003. v. 40, n. 4, p. 271–286.

UZUNOVA-BUJNOVA, M. *et al.* Crystal structure, morphology and photocatalytic activity of modified TiO_2 and of spray-deposited TiO_2 films. **Catalysis Today**, 2010. v. 151, n. 1–2, p. 14–20.