

59º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA



“ Química, Energia e
Sustentabilidade. ”

JOÃO PESSOA / PB
5 A 8 DE NOVEMBRO DE
2019

Centro de Eventos do Tambaú Hotel

Menu

AVALIAÇÃO DO EFEITO DA MORFOLOGIA E DA ESPESSURA DE FILMES DE TiO₂ NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE ALARANJADO DE METILA

ISBN 978-85-85905-25-5

Área

Ambiental

Autores

Bento, R.T. (IPEN) ; Correa, O.V. (IPEN) ; Cotinho, S.P. (IPEN) ; dos Santos, T.F. (IPEN) ; Pillis, M.F. (IPEN)

Resumo

Filmes de TiO₂ com diferentes espessuras foram crescidos por MOCVD sobre vidro borossilicato a 400°C. Os efeitos das características morfológicas e da espessura dos filmes sobre sua atividade fotocatalítica foram avaliados a partir da degradação do corante alaranjado de metila sob luz UVA. Os resultados apontaram a existência de um valor ideal de espessura, no qual o catalisador exibe o melhor desempenho fotocatalítico. O filme de TiO₂ com espessura de 470 nm exibiu o melhor comportamento, com uma eficiência de 65,3 % em 5 horas de uso. O filme apresentou uma elevada estabilidade fotocatalítica, após diversos ciclos de utilização, o que permite a sua aplicação prática no tratamento de água a partir de um método verde, e com alta durabilidade e eficiência

Palavras chaves

dióxido de titânio; MOCVD; fotocatalise

Introdução

O tratamento e purificação de águas residuais é de grande importância na proteção ambiental. Entre os diferentes tipos de contaminantes presentes nessas águas, os corantes sintéticos são encontrados em grande quantidade, devido ao volume gerado na produção industrial, bem como à sua lenta degradação (KHAOULANI et al., 2015). Aproximadamente 50-70% da produção industrial de corantes é formada por corantes azo, e cerca de 10-20% são perdidos durante o processo industrial, sendo liberados como efluentes (DELEGAN et al., 2018). Estes resíduos podem gerar subprodutos perigosos resultantes da oxidação, hidrólise ou outras reações químicas (ABDEL-MAKSOUUD et al., 2018). Devido à alta estabilidade química destes corantes, o tratamento convencionalmente empregado para sua mineralização é ineficiente (HASSAN et al., 2016). Recentemente, o processo de fotocatalise heterogênea tem sido proposto como uma alternativa verde para o tratamento de água (REZA et al., 2017; BENTO et al., 2019). Este processo oxidativo é baseado na formação de radicais livres, tais como hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e o superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$), altamente oxidantes. Devido à sua alta reatividade ($E^0 = 2,8 \text{ V}$) (GUZ et al., 2017), eles são capazes de oxidar uma ampla gama de poluentes de maneira rápida e não seletiva. Sua principal característica é a possibilidade de promover a completa degradação dos compostos orgânicos com o uso combinado de luz solar e catalisador (SACCO et al., 2018). O dióxido de titânio é o material catalisador mais utilizado em processos oxidativos (KHAOULANI et al., 2015). Possui propriedades físicas e químicas que permitem sua aplicação em diversos campos da ciência e engenharia (BENTO et al., 2017; APPAVU et al., 2018). É um material quimicamente inerte, não tóxico, exibe fotoestabilidade, resistência à corrosão (GARDECKA et al., 2018) e atividade fotocatalítica significativamente alta (ATHALATHIL et al., 2015). O processo de fotocatalise heterogênea, a partir do uso de filmes de TiO_2 , ocorre por meio das etapas de difusão dos reagentes para a superfície do catalisador, adsorção dos reagentes na superfície, reação, dessorção dos produtos e difusão dos produtos da superfície. Sua eficiência fotodegradativa é limitada pela recombinação dos pares elétron (e^-)/buraco (h^+), espalhamento de fótons e propriedades físicas intrínsecas do TiO_2 . Estudos recentes têm abordado os parâmetros que influenciam uma reação fotocatalítica, tais como propriedades do catalisador, o pH do meio reacional, a concentração inicial e o tipo de poluente, a concentração e o tipo de catalisador, a área superficial específica do catalisador, o projeto do reator, a temperatura de reação, a intensidade luminosa da fonte de radiação e o tempo de irradiação (SHAO et al., 2013; HASSAN et al., 2016; REZA et al., 2017). Em particular, a atividade fotocatalítica dos filmes de TiO_2 varia com as diferentes características morfológicas e espessuras dos filmes, o que pode afetar o comportamento de adsorção das moléculas poluentes, o tempo de vida do catalisador e a velocidade de recombinação dos pares elétron (e^-)/buraco (h^+) (REZA et al., 2017; BENTO e PILLIS, 2018). Nesse sentido, a fim de garantir uma atividade fotocatalítica eficiente, esse trabalho teve como objetivo avaliar a influência das características morfológicas e da espessura dos filmes de TiO_2 na sua atividade fotocatalítica. Os filmes de TiO_2 foram crescidos pela técnica de deposição química de organometálicos em fase vapor (MOCVD) a $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Os efeitos da variação das condições das características dos catalisadores foram observados a partir da degradação do azo corante alaranjado de metila sob luz ultravioleta (UV).

Material e métodos

Crescimento dos filmes: Os filmes de TiO_2 com espessura de 350, 470 e 670 nm, foram crescidos pela técnica MOCVD durante 30, 40 e 60 min, respectivamente. Os filmes foram crescidos sobre substratos de vidro borossilicato (25x76x1 mm) previamente limpos em uma solução aquosa 5 % H_2SO_4 , lavados abundantemente em água deionizada, secos em nitrogênio e imediatamente inseridos em um reator horizontal convencional, conforme descrito por Bento et al. (2017). Os filmes foram crescidos a 400 °C sob pressão de 50 mbar. Isopropóxido de titânio (99,999 %, Sigma-Aldrich Co.) foi usado como fonte de titânio e de oxigênio. N_2 foi utilizado como gás vetor e de arraste. O fluxo dos gases foi fixado em 0,5 slm. Caracterização: As características morfológicas dos filmes de TiO_2 foram observadas por microscopia de força atômica (AFM) no modo de contato intermitente (SPM Bruker NanoScope IIIA). A frequência de varredura utilizada foi de 0,9 Hz, em uma área de 5 μm x 5 μm . As medidas de espessura dos filmes crescidos sobre vidro borossilicato foram estimadas a partir das imagens de seção transversal obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG, JEOL JSM-6701F). A estrutura das amostras foi analisada por difração de raios X (DRX), em um equipamento Rigaku Multiflex com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54148 \text{ \AA}$), na faixa angular 2θ de 10° a 80°, com passo de 0,02°, no modo rasante. Experimentos fotocatalíticos: O comportamento fotocatalítico dos filmes foi investigado utilizando um reator fotocatalítico previamente descrito por BENTO et al. (2017). Empregou-se o azo corante alaranjado de metila como poluente-modelo, com concentração de 0,005 g.L^{-1} e $\text{pH} = 2$. Estudos sugerem que os catalisadores de TiO_2 apresentam melhor atividade fotocatalítica em soluções ácidas (MARCELLO, 2015). Duas lâmpadas tubulares de luz negra (SankyoDenki CO., LTD.; 15 W; $\lambda = 352 \text{ nm}$) foram empregadas como fonte de radiação UV-A. Os experimentos foram realizados durante um tempo total de 5 horas, com temperatura controlada na faixa de 19-20 °C. As alterações na concentração de corante foram examinadas utilizando um espectrofotômetro UV-Vis (Global Trade Technology). Testes de durabilidade dos filmes para vários ciclos fotocatalíticos também foram realizados.

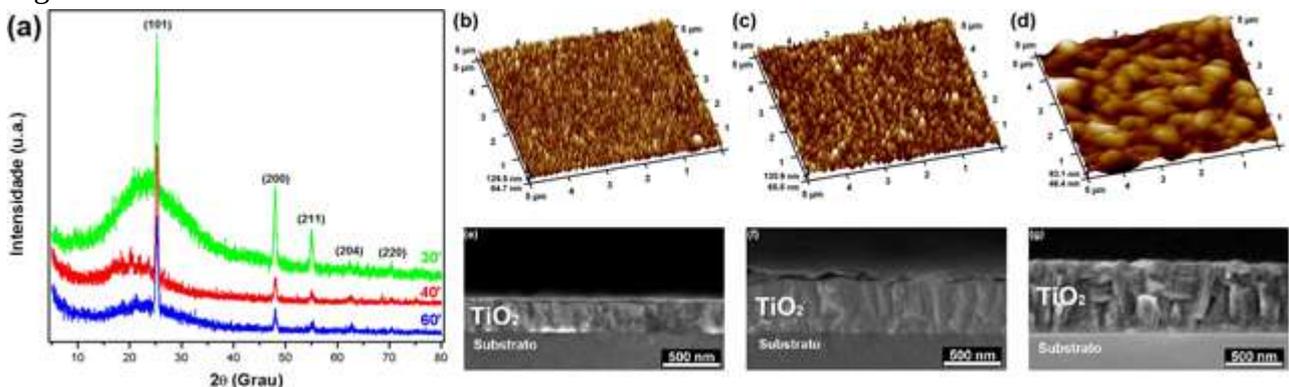
Resultado e discussão

Caracterização estrutural e morfológica dos filmes: A Fig. 1a apresenta os difratogramas de raios X dos filmes de TiO_2 crescidos a 400 °C por MOCVD em diferentes tempos. Os espectros indicam a presença de picos correspondentes aos ângulos 2θ de 25,3°, 47,9°, 55,1°, 62,7° e 70,3°, respectivamente equivalentes aos planos cristalográficos (101), (200), (211), (204) e (220) (BENTO et al., 2019). Os resultados de DRX sugerem que os filmes são compostos predominantemente pela fase cristalina anatase (BABELON et al., 1998; ZHANG et al., 2015), e estão devidamente indexados conforme a ficha catalográfica JCPDS 21-1272. A morfologia, o tamanho de grão e a rugosidade têm influência sobre a eficiência fotocatalítica dos filmes de TiO_2 (DAI et al., 2014; GUAN et al., 2016). As imagens de AFM da superfície dos filmes crescidos por MOCVD mostram que os filmes são compostos por grãos regulares bem definidos, de morfologia arredondada, uniformemente distribuídos na superfície do substrato, sem evidências de trincas ou poros. O tamanho médio de grão foi determinado pelo diâmetro de Feret das partículas. Os valores encontrados foram de 123 nm, 217 nm e 296 nm, respectivamente, para os filmes de TiO_2 crescidos nos tempos de 30 (Fig. 1b), 40 (Fig. 1c) e 60 min (Fig. 1d). A rugosidade da superfície dos filmes é de 18,9 nm, 16,4 nm e 15,1 nm, respectivamente – medidas consideradas favoráveis para aplicações

fotocatalíticas, uma vez que aumenta a área superficial específica do catalisador e facilita o contato das substâncias poluentes adsorvidas com o filme (CARP et al., 2004; BENTO e PILLIS, 2018). A espessura dos filmes foi determinada a partir da seção transversal analisada em MEV-FEG. Observa-se a formação de filmes de aspecto denso e estrutura colunar, característica dos filmes de TiO_2 crescidos por MOCVD (BENTO et al., 2017; GARDECKA et al., 2018). Os filmes crescem perpendicularmente à superfície do substrato e exibem boa uniformidade de espessura e boa adesão ao substrato. Avaliando-se as imagens, foi estimada a espessura do filme em 350 nm para o filme com tempo de crescimento de 30 minutos (Fig. 1e), 470 nm para o filme de 40 minutos (Fig. 1f), e 670 nm para o filme crescido por 60 minutos (Fig. 1g). A velocidade de crescimento dos filmes é linear, e foi determinada a partir dos valores de espessura estimados, dividido pelo tempo de crescimento dos filmes. Os resultados mostraram que o aumento do tempo de crescimento provocou um aumento da espessura do filme e do tamanho médio de grãos, comportamento similar ao apresentado por Antunes et al. (2013). Resultados apresentados por Krumdieck et al. (2017) mostraram que o aumento da espessura dos filmes causou a diminuição da rugosidade, tendência semelhante foi obtida nesta pesquisa. Atividade fotocatalítica e durabilidade dos filmes: A Fig. 2a mostra o gráfico C/C_0 de degradação fotocatalítica do corante alaranjado de metila em função do tempo de exposição à radiação UV-A, com tempo total de ensaio de 300 minutos. A curva de fotólise mostra que, sem a presença do filme de TiO_2 , não houve degradação do corante apenas sob exposição à luz, durante todo o período de ensaio, estando de acordo com os resultados apresentados por Praveen Kumar et al. (2016) e Zhang et al. (2016). Observa-se que o filme com espessura de 470 nm, com tempo de crescimento de 40 min, apresentou o melhor resultado de atividade fotocatalítica, com 65,3 % de degradação do corante em 300 minutos de ensaio sob radiação UV-A. As amostras obtidas nos tempos de 30 e 60 minutos, respectivamente com espessuras de 350 e 670 nm, exibiram menor eficiência de degradação, com 27,3 % e 35,1 %, respectivamente, nas mesmas condições. Os resultados sugerem um valor ideal de espessura dos filmes de TiO_2 para aplicações fotocatalíticas. Os estudos apresentados por Marcello (2015) e Wu et al. (2013) demonstraram um comportamento semelhante. Os valores encontrados na presente pesquisa para os filmes crescidos a 400°C via MOCVD também apontam a existência de uma espessura ótima, na qual o catalisador apresenta melhor desempenho degradativo. Filmes muito finos apresentam uma maior velocidade de recombinação das cargas fotogeradas, em virtude da dificuldade de transferência do par elétron (e^-)/buraco (h^+), o que prejudica o seu comportamento fotocatalítico (MALAGUTTI et al., 2009). Por outro lado, o aumento da espessura dificulta a mobilidade eletrônica, limitando a difração da luz pelo catalisador e a consequente difusão dos portadores de carga (JUNG et al., 2005). Esse efeito faz com que os fótons percorram uma distância maior, dada a profundidade de penetração da luz necessária para ativar o TiO_2 e produzir os radicais $\bullet\text{OH}$ (REZA et al., 2017). A possibilidade de reutilização dos materiais catalisadores é um dos principais requisitos para o uso prático dos filmes de TiO_2 no tratamento e purificação de água. Desta maneira, o filme crescido a 400°C por 40 min foi utilizado durante cinco ciclos de 300 minutos cada, sob radiação UV-A, a fim de testar sua durabilidade. Após finalizado cada ciclo fotocatalítico, o filme foi lavado com álcool etílico absoluto (99,7%), sob agitação por 10 minutos em um equipamento ultrassom, enxaguados em água deionizada e, posteriormente, secos com N_2 . A Fig. 2b exibe os resultados dos experimentos de reutilização do filme na degradação do alaranjado de metila. Observa-se que o filme apresentou uma elevada estabilidade fotocatalítica, sem demonstrar qualquer perda significativa de eficiência depois de 25 horas sob radiação UV-A. Os

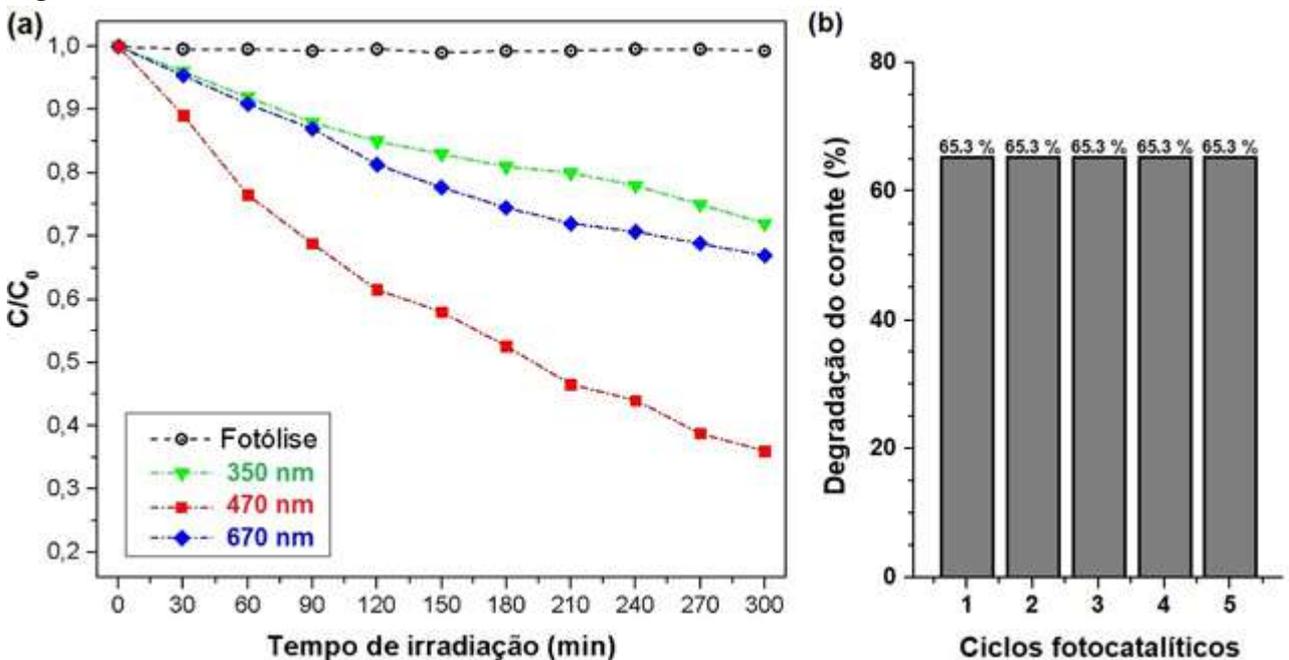
resultados atingidos apontaram a possibilidade de reutilização desses filmes, o que consequentemente permite a sua aplicação prática no tratamento de água a partir de um método verde, e com alta eficiência.

Figura 1:



(a) Espectros de DRX dos filmes de TiO₂ crescidos por MOCVD nos tempos de 30, 40 e 60 min. (b-d) Imagens de AFM e (e-g) MEV-FEG da secção transversal

Figura 2:



(a) Gráfico de degradação do corante exposto aos filmes de TiO₂ e à radiação UVA. (b) Teste de durabilidade fotocatalítica dos filmes.

Conclusões

Nesse trabalho foi avaliada a influência das características morfológicas, estruturais e espessura dos filmes de TiO₂ crescidos por MOCVD sobre a eficiência na degradação do corante alaranjado de metila. Os resultados permitem concluir que a técnica MOCVD apresentou-se como um método eficiente para o crescimento dos filmes de TiO₂ aderentes e de espessura constante, compostos por grãos de morfologia arredondada. Os filmes são formados pela fase anatase, apresentam estrutura colunar densa, e crescem em direção perpendicular ao substrato. A análise sistemática da influência da espessura dos filmes sobre sua atividade fotocatalítica indicou que a eficiência na degradação do corante alaranjado de metila melhora com o aumento da espessura do filme até um determinado limite. O filme com espessura de 470 nm exibiu o melhor comportamento, com uma eficiência de 65,3 % em 5 horas de uso em luz UV-A. Os resultados dos testes de durabilidade fotocatalítica

apontaram a possibilidade de reutilização desses filmes por diversos ciclos, e com elevada fotoestabilidade.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e Fapesp (Proc.05/55861-4)

Referências

- ABDEL-MAKSOU, Y. K.; IMAM, E.; RAMADAN, A. R. Sand supported TiO₂ photocatalyst in a tray photo-reactor for the removal of emerging contaminants in wastewater. *Catalysis Today* 313, 55-62, 2018. ÂNGELO, J.; MAGALHÃES, P.; ANDRADE, L.; MENDES, A. Characterization of TiO₂-based semiconductors for photocatalysis by electrochemical impedance spectroscopy. *Applied Surface Science*, 387, 183-189, 2016. ANTUNES, R. A.; OLIVEIRA, M. C. L.; PILLIS, M. F. Effect of the Deposition Temperature on the Corrosion Stability of TiO₂ Films Prepared by Metal Organic Chemical Vapor Deposition, *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 1487-1500, 2013. APPAVU, B.; THIRIPURANTHAGAN, S.; RANGANATHAN, S.; ERUSAPPAN, E.; KANNAN, K. BiVO₄/N-rGO nano composites as highly efficient visible active photocatalyst for the degradation of dyes and antibiotics in eco system. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 151, 118-126, 2018. ATHALATHIL, S.; ERJAVEC, B.; KAPLAN, R.; STUBER, F.; BENGUA, C.; FONT, J.; FORTUNY, A.; PINTAR, A.; Fabregat, A. TiO₂ -sludge carbon enhanced catalytic oxidative reaction in environmental wastewaters applications. *Journal of Hazardous Materials*, 300, 406-414, 2015. BABELON, P.; DEQUIEDT, A. S.; MOSTÉFA-SBA, H.; BOURGEOIS, S.; SIBILLOT, P.; SACIOTT, M. SEM and XPS studies of titanium dioxide thin films grown by MOCVD, *Thin Solid Films*, 332,63–67, 1998. BENTO, R. T.; CORREA, O. V.; PILLIS, M. F. Photocatalytic activity of undoped and sulfur-doped TiO₂ films grown by MOCVD for water treatment under visible light. *Journal of the European Ceramic Society*, 39(12), 3498-3504, 2019. BENTO, R. T.; FERRUS FILHO, A.; PILLIS, M. F. Caracterização microestrutural de filmes finos de TiO₂: uma revisão. *Revista Brasileira de Inovação Tecnológica em Saúde*, 7, 4-17, 2017. BENTO, R. T.; PILLIS, M. F. Titanium Dioxide Films for Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Dye. In: *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*. 1ed. London: InTech, p. 211-226, 2018. CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry*, 32, 33-177, 2004. DAI, Y. Q.; DAI, J. M.; TANG, X. W.; ZHANG, K. J.; ZHU, X. B.; YANG, J.; SUN, Y. P. Thickness effect on the properties of BaTiO₃-CoFe₂O₄ multilayer thin films prepared by chemical solution deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 587, 681-687, 2014. DELEGAN, N.; PANDIYAN, R.; KOMTCHOU, S.; DIRANY, A.; DROGUI, P. In-situ co-doping of sputter-deposited TiO₂:WN films for the development of photoanodes intended for visible-light electro-photocatalytic degradation of emerging pollutants. *Journal of Applied Physics*, 123, 1-20, 2018. GARDECKA, A. J.; BISHOP, C.; LEE, D.; CORBY, S.; PARKIN, I. P.; KAFIZAS, A.; KRUMDIECK, S. High efficiency water splitting photoanodes composed of nanostructured anatase-rutile TiO₂ heterojunctions by pulsed-pressure MOCVD. *Applied Catalysis B: Environmental*, 224, 904-911, 2018.

GUAN, S.; HAO, L.; YOSHIDA, H.; ITOI, T.; ASANUMA, H.; PAN, F.; LU, Y. Fabrication and characterization of photocatalyst composite coatings of TiO₂/TiC-Ti using Ti and TiC powders, *Surface & Coatings Technology*, 307, 627-632, 2016.

GUZ, R.; MOURA, C.; CUNHA, M. A. A. Factorial design application in photocatalytic wastewater degradation from TNT industry-red water. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 6055-6060, 2017.

HASSAN, M.; ZHAO, Y.; XIE, B. Employing TiO₂ photocatalysis to deal with landfill leachate: Current status and development. *Chemical Engineering Journal*, 285, 264-275, 2016.

KHAOULANI, S.; CHAKER, H.; CADET, C.; BYCHKOV, E.; CHERIF, L.; BENGUEDDACH, A.; FOURMENTIN, S. Wastewater treatment by cyclodextrin polymers and noble metal/mesoporous TiO₂ photocatalysts. *Comptes Rendus Chimie*, 18, 23-31, 2015.

KRUMDIECK, S.; GORTHY, R.; GARDECKA, A. J.; LEE, D.; MIYA, S. S.; TALWAR, S. D.; POLSON, M. I. J.; BISHOP, C. Characterization of photocatalytic, wetting and optical properties of TiO₂ thin films and demonstration of uniform coating on a 3-D surface in the mass transport controlled regime. *Surface & Coatings Technology*, v. 326, p. 402-410, 2017.

MALAGUTTI, A. R.; MOURÃO, HENRIQUE A. J. L.; GARBIN, J. R.; RIBEIRO, C. Deposition of TiO₂ and Ag:TiO₂ thin films by the polymeric precursor method and their application in the photodegradation of textile dyes, *Applied Catalysis B, Environmental*, 90, 205-212, 2009.

MARCELLO, B. A. Caracterização microestrutural, morfológica e fotocatalítica de filmes finos de TiO₂ obtidos por deposição química de organometálicos em fase vapor. 2015. 99 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

PRAVEEN KUMAR, D.; LAKSHMANA REDDY, N.; KARTHIKEYAN, M.; CHINNAIAH, N.; BRAMHAIHAH, V.; DURGA KUMARI, V.; SHANKAR, M. V. Synergistic effect of nanocavities in anatase TiO₂ nanobelts for photocatalytic degradation of methyl orange dye in aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 477, 201-208, 2016.

REZA, K. M.; KURNY, A. S. W.; GULSHAN, F. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review. *Applied Water Science*, 7, 1569-1578, 2017.

SACCO, O.; VAIANO, V.; RIZZO, L.; SANNINO, D. Photocatalytic activity of a visible light active structured photocatalyst developed for municipal wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production*, 175, 38-49, 2018.

SHAO, C.; ZHOU, G.; LI, Z.; WU, Y.; XU, D.; SUN, B. Fabrication of largediameter tube-like mesoporous TiO₂ via homogeneous precipitation and photocatalytic decomposition of papermaking wastewater. *Chemical Engineering Journal*, v. 230, p. 227-235, 2013.

WU, C.-Y.; LEE, Y.-L.; LO, Y.-S.; LIN, C.-J.; WU, C.-H. Thickness-dependent photocatalytic performance of nanocrystalline TiO₂ thin films prepared by sol-gel spin coating. *Applied Surface*

Science, v. 280, p. 737-744, 2013.

ZHANG, X.; SHAO, C.; LI, X.; MIAO, F.; WANG, K.; LU, N.; LIU, Y. 3D MoS₂ nanosheet/TiO₂ nanofiber heterostructures with enhanced photocatalytic activity under UV irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*, 686, 137-144, 2016.

ZHANG, F.; WANG, M.; ZHU, X.; HONG, B.; WANG, W.; QI, Z.; XIE, W.; DING, J.; BAO, J.; SUN, S.; GAO, C. Effect of surface modification with H₂S and NH₃ on TiO₂ for adsorption and photocatalytic degradation of gaseous toluene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 170-171, 215-224, 2015.