

RELATÓRIO FINAL

AVALIAÇÃO DO PAPEL DA DISSOLUÇÃO DE O₂ NA DEGRADAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO DE AZUL DE METILENO EXPOSTA À RADIAÇÃO UV

Julio César Sagás¹, Stheany Selhorst², Dianclen do Rosário Irala³.

Palavra-chave: filmes finos de óxidos de titânio, oxigênio, fotocatalise

RESUMO: Neste trabalho, foi realizada a avaliação da influência do oxigênio molecular dissolvido na solução sobre a degradação de azul de metileno. Em experimentos de fotólise, testes mostraram um aumento de aproximadamente 30% na degradação de soluções constantemente oxigenadas quando comparada a soluções não oxigenadas.

1. Introdução

Filmes finos de óxidos de titânio (TiO_x) têm diversas aplicações devido suas propriedades autolimpantes e bactericidas [1]. Para cada aplicação, determinadas propriedades são mais relevantes, o que pode ser controlado pela variação das condições de formação e composição do filme. Dentre as características dos filmes é possível destacar sua capacidade fotocatalítica capaz de mineralizar compostos orgânicos gerando água, dióxido de carbono e sais inorgânicos. A técnica de deposição utilizada no Laboratório de Plasmas, Filmes e Superfícies do CCT-UDESC é denominada Triodo *Magnetron Sputtering*, na qual íons gerados em um plasma magneticamente confinado são acelerados contra a superfície do catodo, neste caso um alvo de titânio. Dentre as consequências do impacto iônico está o "arrancamento" de átomos (*sputtering*). Esses átomos se depositam no substrato, de aço inoxidável neste trabalho, onde reagem com o gás oxigênio contido no reator formando o filme de TiO_x. Variações na temperatura e na quantidade de oxigênio dentro do reator geram filmes com características diferentes que podem influenciar a aplicação do filme e seu desempenho, ou seja, no caso deste estudo, a capacidade que o filme tem de degradar material orgânico quando exposto à radiação.

Nesse estudo durante o processo de deposição do filme foi introduzido uma concentração menor de gás oxigênio (O₂) da qual é utilizada na deposição de filmes de TiO₂, formando assim um filme de TiO_x, onde $x < 2$. A atividade fotocatalítica faz parte dos Processos Oxidativos Avançados (POA), sendo um sistema heterogêneo constituído de filme de TiO_x, solução a ser degradada (analito) e luz ultravioleta (UV). A solução escolhida foi o azul de metileno largamente estudado em processos fotocatalíticos sendo um reagente de baixo custo, facilmente encontrado e de simples descarte. Além de se tratar de um indicador redox e ser estável na faixa de pH 5,0 – 9,0 e com potencial de transição de azul para incolor de +0,53V [2]. Outro processo estudado foi a fotólise, onde a degradação do composto orgânico acontece sem a presença do catalisador. Segundo a referência [3] catálise é o fenômeno em que uma quantidade relativamente pequena de um material estranho à estequiometria - o catalisador – aumenta a velocidade de uma reação química sem ser consumido no processo. A utilização do TiO₂ como catalisador no processo de fotocatalise do azul de metileno apresenta diversas vantagens como robustez, ser facilmente separado da mistura de reação e baixa seletividade reagindo tanto com o oxigênio molecular dissolvido em

¹ Orientador, Professor do Departamento de Física do Centro de Ciências Tecnológicas – julio.sagas@udesc.com.

² Acadêmico (a) do Curso de Licenciatura em Química – Centro de Ciências Tecnológicas - UDESC, bolsista de iniciação científica PIVIC/UDESC.

³ Participante, professor do Centro Universitário - Católica de Santa Catarina em Joinville

RELATÓRIO FINAL

água quanto com a própria água da solução para a formação dos radicais livres que são espécies reativas altamente oxidantes que irão reagir com a molécula orgânica para a degradação. Para a referência [4] a importância atual dos catalisadores é tão grande que, nos países altamente industrializados, estima-se que mais de 80% dos produtos comercializados passam numa de suas fases de produção por processos catalíticos.

A figura 1, mostra a fotoativação do catalisador que se dá a partir da incidência da luz UV, no comprimento de onda de 253,51 nm, sobre o filme, excitando elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Quando o elétron encontra-se na BC pode reagir com o oxigênio molecular O_2 , dissolvido na solução reduzindo-o e gerando o superóxido O_2^- . A excitação do elétron gera uma lacuna na BV, essa lacuna pode reagir tanto com a água da solução quanto com os íons hidroxilas oxidando-os gerando radicais livres, tais radicais poderão reagir com o azul de metileno o degradando.

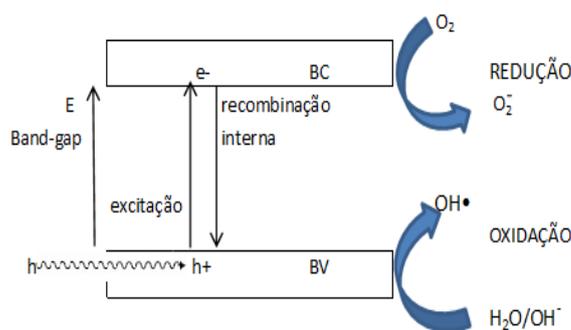
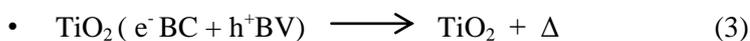
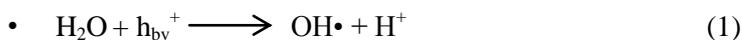


Figura 1: esquema da fotoativação do catalisador.

As reações que ocorrem para a geração dos radicais livres [5] estão descritas abaixo, onde (h_{bv}^+) simboliza a lacuna, ($e^- BC + h^+ BV$) simboliza o par elétron/lacuna, ($OH\bullet$) simboliza o radical hidroxila e (Δ) simboliza energia.

Reações com a lacuna da BV



Reações com o elétron da BC



Outras reações



As reações (1) e (2) referem-se à formação do radical hidroxila a partir da reação da água com a lacuna (1) e do íon hidroxila com a lacuna (2) respectivamente. A reação (3)

RELATÓRIO FINAL

descreve a recombinação interna onde nenhuma nova substância é formada. Já a reação (4) mostra a reação do oxigênio molecular, dissolvido na solução, com o elétron da banda de condução gerando o superóxido. As reações (5) e (6) são possíveis reações que podem ocorrer com o superóxido.

2. Metodologia

Para o estudo da atividade fotocatalítica do TiO_x usado como catalisador no processo de degradação do azul de metileno em solução aquosa (em água destilada e concentração de 2mg/L $\text{pH} = 7,5$) os experimentos foram realizados no reator esquematizado na Figura 2, que apresenta os seus componentes e seu funcionamento. Portanto um reservatório com capacidade de 350 mL e duas lâmpadas de mercúrio ($254\text{ nm} / 8\text{ W}$) posicionadas a distância de $5,0\text{ cm}$ da superfície do filme. A mostra possui uma área de 32 cm^2 . Para a oxigenação da solução se fez uso de uma bomba de ar a qual, quando ligada, mantinha um alto nível de oxigênio dissolvido em água.

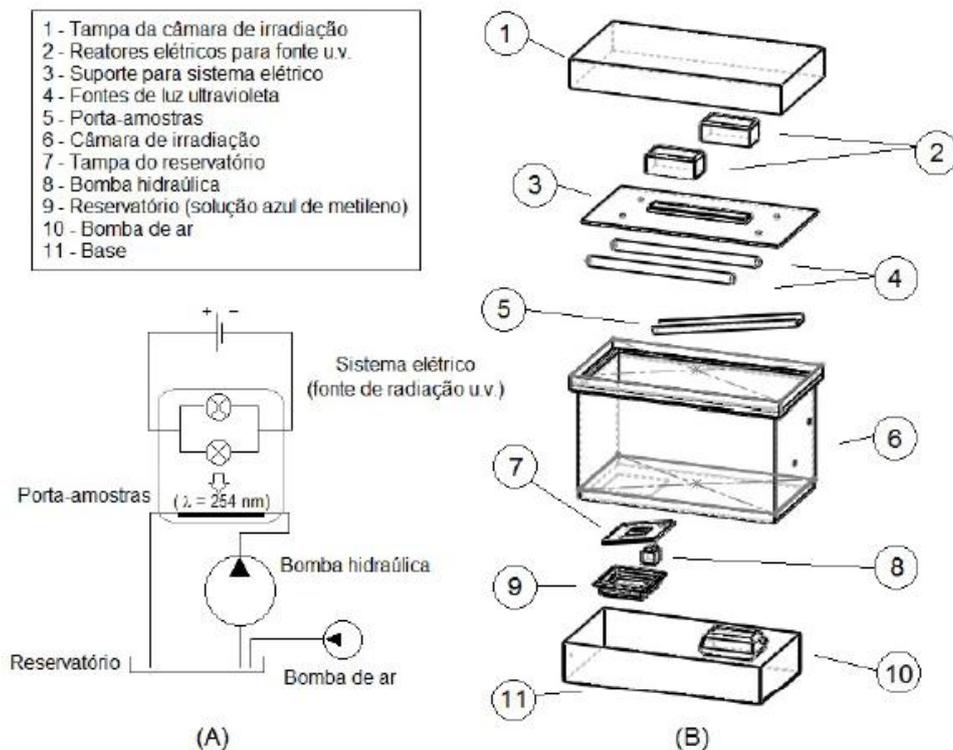


Figura 2 – (A) diagrama esquemático do reator para avaliação da fotocatalise heterogênea do corante azul de metileno; (B) Diagrama expandido dos componentes do sistema. Figure retirada da referência [1].

Para a análise da degradação fez-se uso de um Espectrofotômetro, Logen Scientific modelo SF325nm, que tem seu funcionamento baseado no princípio da lei de Beer-Lambert, onde a concentração de uma substância é proporcional a sua absorbância. Após a solução de azul de metileno ser devidamente homogênea sua concentração inicial era medida no comprimento de onda de 661 nm , por ser o maior valor de absorbância obtendo assim o máximo de sensibilidade. Após ligar o reator, em determinados espaços de tempo, uma alíquota da solução de azul de metileno era retirada do reator com uma pipeta de Pasteur e transferida para uma cubeta de $3,6\text{ mL}$ de vidro e analisada pelo sinal de sua absorbância construindo assim uma curva a partir do decréscimo da concentração do analito em comparação a sua concentração inicial.

RELATÓRIO FINAL

Para avaliar a influência do oxigênio na atividade fotocatalítica fez-se necessário uma gama de testes variando o conjunto de parâmetros que poderiam interferir nos resultados.

A tabela 1 abaixo mostra a relação das variáveis utilizada na elaboração dos testes. No total trabalhou-se com cinco variáveis, sendo elas luz ultravioleta, fluxo da solução de azul de metileno, oxidação da solução por uma bomba de ar, presença do substrato e o filme do TiO_x .

Quantidade de testes	Luz ultravioleta	Fluxo da solução	Bomba de ar (O_2)	Substrato	Amostra de TiO_x	Medida
3	X	X	X	X	X	A
2	X	X	X			B
2	X	X				C
2		X				D
2	X	X	X			E
2	X	X	X	X		F

Tabela 1: conjunto de parâmetros utilizados nos testes de fotocatalise e fotólise.

Teste A: reator com todas as variáveis juntas, para estimar a capacidade fotocatalítica do filme de TiO_x na presença do oxigênio dissolvido em solução gerado pela bomba de ar.

Teste B: Reator funcionando com todas as variáveis, exceto o filme de TiO_x e substrato, para se determinar o quanto a fotólise consegue degradar o azul de metileno na presença do oxigênio dissolvido em solução gerado pela bomba de ar.

Teste C: Reator funcionando com todas as variáveis, com exceção do filme de TiO_x , do substrato e da bomba de ar, para se determinar o quanto a fotólise com a solução não oxigenada consegue degradar o azul de metileno.

Teste D: Apenas o fluxo da solução ligado para verificar a estabilidade da solução de azul de metileno.

Teste E: Solução em repouso para verificar a estabilidade da solução de azul de metileno.

Teste F: Reator com todas as variáveis juntas, exceto o filme de TiO_x , no lugar uma amostra de aço inoxidável utilizada como substrato. O objetivo desse teste é a identificação de uma possível influência do substrato nos resultados da fotólise.

3. Resultados e Discussão

Os resultados serão discutidos de acordo com a ordem dos testes:

Teste A: os resultados obtidos após pela fotocatalise oxigenada gerou a figura 3. Pela revisão bibliográfica esperava que o gráfico gerasse uma exponencial e não reta [1] possivelmente essa distorção está relacionada com a velocidade que a reação ocorre no experimento realizado com o filme de TiO_x onde a quantidade de oxigênio do filme é menor que filmes comuns de TiO_2 . Durante a realização dos experimentos observou a diminuição da quantidade de solução de azul possivelmente devido ao calor gerado pelas lâmpadas de UV, para os gráficos os valores finais foram corrigidos.

RELATÓRIO FINAL

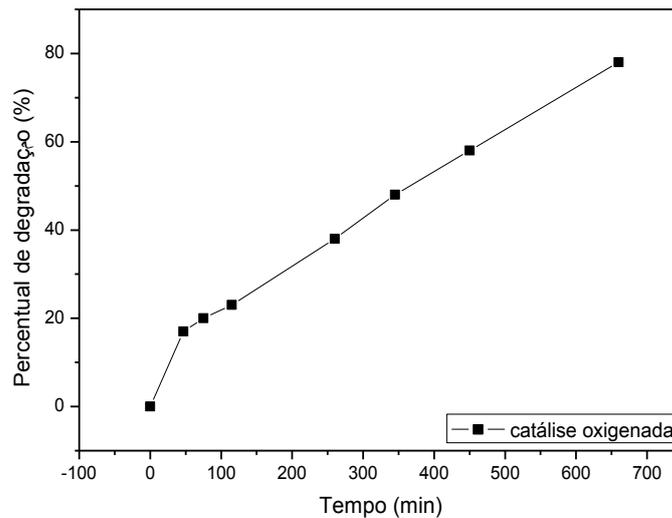


Figura 3: fotocatalise com oxigenação contínua.

Teste B: Os resultados gerados pelos testes de fotólise com a oxigenação da solução de azul de metileno (figura 4) geraram testes estatisticamente iguais, conseguindo diminuir em aproximadamente 50% o sinal do analíto em 250 min, comparando esse resultado com valores encontrados em outros trabalhos [1] que na presença do catalisador se perde aproximadamente 90% do sinal em 180 min de reação, a fotólise tem a capacidade de degradação relevante e sua influência em teste que comparam diferentes catalisadores deve ser levada em consideração.

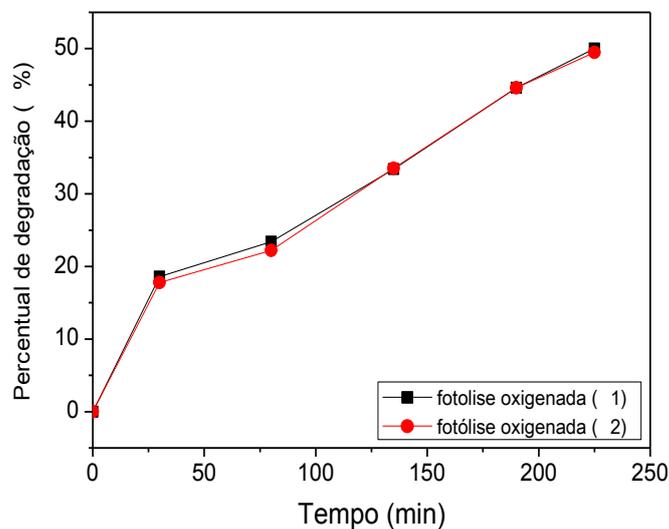


Figura 4: Comparação de testes da fotólise com oxigenação contínua.

Teste C: A figura 5 mostra a comparação entre a fotólise com oxigenação (preto) e sem oxigenação (azul e vermelho). Através do gráfico é possível notar a influência da oxigenação da solução para a degradação do azul de metileno, com a oxigenação obtém-se um valor aproximadamente 30,8% maior comparada com a degradação da solução não oxigenada.

RELATÓRIO FINAL

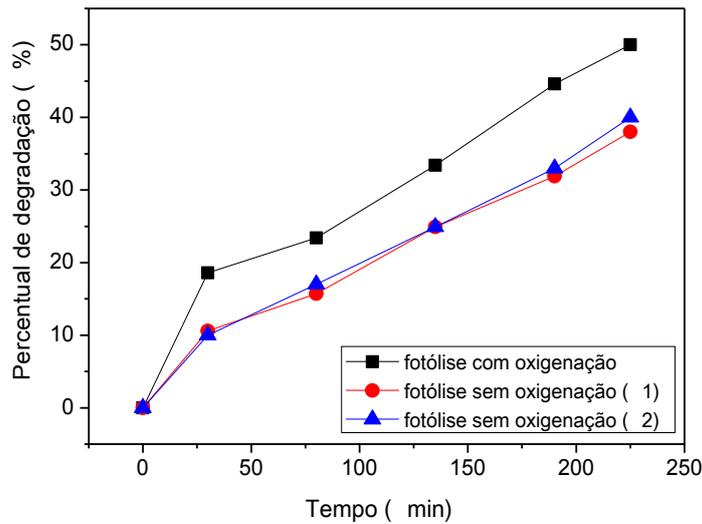


Figura 5: Comparação entre a fotólise oxigenada e da fotólise não oxigenada.

Teste D: Com apenas o fluxo da solução ligado não houve mudança no sinal do azul de metileno

Teste E: A solução em repouso se mostrou estável.

Teste F: No teste sem o filme de TiO_x e em seu lugar o substrato, não houve mudança na capacidade de fotólise. Portanto o substrato de aço inoxidável não altera os valores anteriormente obtidos sem o filme

Após os testes é possível verificar a importância do oxigênio nos processos de degradação do azul de metileno. A figura 6 faz uma comparação entre os valores obtidos da fotólise e da fotocatalise ambas oxigenadas. Nesta comparação a fotólise sem o TiO_x se mostrou mais eficiente.

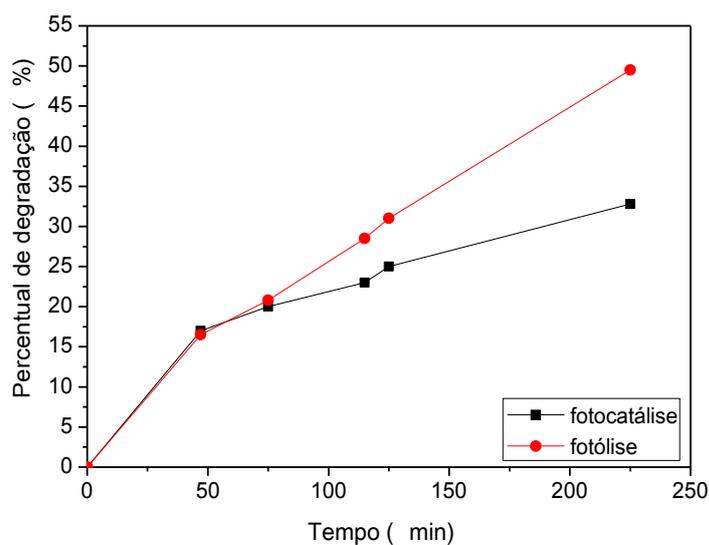


Figura 6: Comparação entre a fotocatalise e a fotólise ambas oxigenadas.

RELATÓRIO FINAL

4. Conclusão

Para que ocorra a degradação do azul de metileno primeiramente é preciso a formação de radicais livres que são gerados através da reação direta da água ou da hidroxila com a lacuna. Para tanto é necessário que o elétron que fora excitado na banda de valência para a banda de condução não faça recombinação interna retornando para a banda de valência. O oxigênio molecular desempenha, portanto, papel fundamental, pois ele age capturando os elétrons da banda de condução formando o superóxido e evitando a recombinação interna, facilitando a formação dos radicais livres. O superóxido formado pode sofrer reações gerando novos radicais contribuindo assim novamente para a degradação do analito. A fotólise em soluções não oxigenadas perderam em média 30% a capacidade de degradação em comparação com uma solução oxigenada continuamente.

O oxigênio mostra-se importante também na formação do filme, pois comparando os resultados do filme de TiO_x , com $x < 2$, com os resultados encontrados na literatura [1, 5] nossa amostra levou mais tempo para degradar o mesmo percentual de uma solução de azul de metileno do que uma solução na presença do filme de TiO_2 .

Referencias bibliográficas

1. IRALA, Dianclen do Rosário. **Obtenção de Filmes de TiO_2 com propriedades fotoinduzidas sobre aço AISI 1015 utilizando tecnologias de plasma.** 2010. 122 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Física, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São Paulo, 2013.
2. SKOOG. **Fundamentos de Química Analítica.** 8. ed. A: Thomson, 2006.
3. IUPAC. **Catalysis.** Disponível em: <http://www.iupac.org/nc/search.html> Acesso em: outubro de 2015
4. CIOLA, Remolo. **Fundamentos da Catálise.** São Paulo: Editora Moderna, 1981.
5. TEIXEIRA, Cláudia Poli de Almeida Barêa; JARDIM, Wilson Figueiredo. **Processos Oxidativos Avançados: Conceitos Teóricos.** Campinas, 2004. 3 v.