

FOTOELETRORDEGRADAÇÃO DO CORANTE AO7 UTILIZANDO FILMES DE NANOCOMPÓSITOS DE ZnO-TiO₂

Tânia Frade, Anabela Gomes* e Maria Isabel da Silva Pereira

Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 1749-016 Lisboa, Portugal

Ana Lopes e Lurdes Ciríaco

Departamento de Química, Universidade da Beira Interior, 6201-001 Covilhã, Portugal

Recebido em 27/11/10; aceito em 18/5/11; publicado na web em 8/7/11

PHOTOELECTRODEGRADATION OF AO7 DYE BY ZnO-TiO₂ NANOCOMPOSITE FILMS. The Zn-TiO₂ nanocomposite films were prepared by electrodeposition, using an acidic zinc sulphate solution with TiO₂ nanoparticles in suspension. The as-deposited samples have been heated in air at 450 °C for 6 h. The XRD and SEM analyses pointed out to the metal matrix conversion from Zn to ZnO and a rich morphology of needles-shaped grains. These materials were used on the photoelectrochemical degradation of AO7, which was efficiently degraded, with 40% of color removal, after 2 h period at 1.0 V, under white light irradiation. The apparent first order rate constant of the photoelectrodegradation reaction was $4.12 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Keywords: ZnO-TiO₂ nanocomposite films; AO7 dye; photoelectrodegradation.

INTRODUÇÃO

Atualmente, os corantes utilizados na indústria têxtil exigem especial atenção, uma vez que a sua persistência no meio hídrico após o tratamento dos efluentes tem provocado problemas ambientais a nível mundial.¹⁻³ Assim, o desenvolvimento de tecnologias eficazes para o tratamento de efluentes tem sido alvo de muita investigação. Existem vários métodos que permitem a remoção de cor e carga orgânica de efluentes que contenham corantes. No entanto, muitos destes métodos têm a desvantagem de serem de elevado custo, o que impossibilita a sua aplicação em larga escala na indústria têxtil.⁴

Os processos oxidativos avançados (POAs) mostram-se muito promissores no tratamento de efluentes, uma vez que demonstraram ser eficazes na degradação de poluentes orgânicos em águas e solos, sendo possível uma degradação quase total dos compostos.⁵ Os POAs utilizam o radical hidroxila (HO•), que tem um elevado poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes num tempo relativamente reduzido. De modo geral, estes processos, envolvem oxidação química,⁶⁻⁸ eletroquímica,⁹ fotocatalítica^{10,11} e/ou fotoeletrocatalítica.^{12,13}

Os processos de oxidação fotoeletrocatalítica têm sido a grande aposta por parte dos investigadores, pois têm demonstrado ser eficientes, económicos e “amigos” do ambiente em várias aplicações industriais,¹⁴ incluindo a mineralização de poluentes orgânicos,¹⁵⁻¹⁷ purificação de água¹⁸ e ar,¹⁹ assim como na produção de combustíveis^{20,21} e eletricidade.²² Este tipo de processo baseia-se, de modo geral, na irradiação de um material semiconductor por fótons, suficientemente energéticos, que permitam a passagem de elétrons da banda de valência para a banda de condução (e^-_{BC}), criando lacunas carregadas positivamente (h^+_{BV}) na banda de valência.²³⁻²⁵ Desta forma, os compostos orgânicos poderão ser degradados pelos radicais hidroxila formados através da reação da lacuna fotogerada com a água adsorvida à superfície do semiconductor²⁶ e/ou da reação dos elétrons fotoinjectados com o O₂ que formará um ânion radical superóxido, que irá sofrer reações sucessivas até a formação de radicais hidroxila.^{24,27} A aplicação de uma densidade de corrente ou de um potencial anódico constante ao fotoânodo, através de um circuito externo, irá

permitir a fotogeração de elétrons que serão continuamente extraídos do fotoânodo, melhorando a eficiência do processo.²³

Os semicondutores TiO₂ e ZnO têm sido extensivamente estudados como fotocatalisadores^{15-19,28} e fotoeletrocatalisadores²⁹⁻³¹ na degradação de poluentes orgânicos, devido ao seu baixo custo, alta eficiência, baixa toxicidade e alta estabilidade em meio aquoso. O problema da recombinação do par e^-_{BC}/h^+_{BV} gerado durante os processos fotocatalíticos é ultrapassado nos processos fotoeletrocatalíticos, pois aqui se induz o aumento do tempo de vida do par e^-_{BC}/h^+_{BV} , com o consequente aumento da eficiência.³² Com o objetivo de ultrapassar este problema e expandir a região de absorção da luz, melhorando a eficiência dos processos, têm sido estudadas diferentes formas de preparar nanocompósitos de ZnO-TiO₂.³³

Existem vários métodos de preparação de nanocompósitos de ZnO-TiO₂, referenciados na literatura, sendo de salientar a oxidação térmica da matriz metálica por ser um método simples e económico, permitindo produzir óxidos metálicos nanoestruturados e com dimensões diversas, mediante as condições de aquecimento.³⁴

Neste trabalho prepararam-se, através de oxidação térmica, nanocompósitos de ZnO-TiO₂, modificando a matriz metálica de Zn em ZnO, de modo a serem aplicados em fotoeletrocatalise.

O corante Acid Orange 7, AO7, foi escolhido como modelo por ser uma molécula simples e amplamente utilizado para coloração na indústria do papel e têxtil.³⁵

PARTE EXPERIMENTAL

Preparação dos nanocompósitos de Zn-TiO₂ e tratamento térmico

A solução eletrolítica era composta por 0,1 mol dm⁻³ ZnSO₄·7H₂O (Sigma-Aldrich, 99%), 0,2 mol dm⁻³ MgSO₄·7H₂O (Sigma-Aldrich, ≥ 99%), 0,15 mol dm⁻³ H₃BO₃ (Panreac, 99.8%) e 10 g dm⁻³ de partículas de TiO₂ (Aeroxide® P25), sendo acidificada a pH 4 pela adição de H₂SO₄ diluído. Todas as soluções foram preparadas diariamente sem purificação prévia, sendo desaeradas com fluxo de nitrogênio antes e durante a eletrodeposição.

Usou-se uma célula de vidro de dois compartimentos, com uma placa de Zn como eletrodo secundário e um eletrodo de Ag/AgCl

*e-mail: abmg@fc.ul.pt

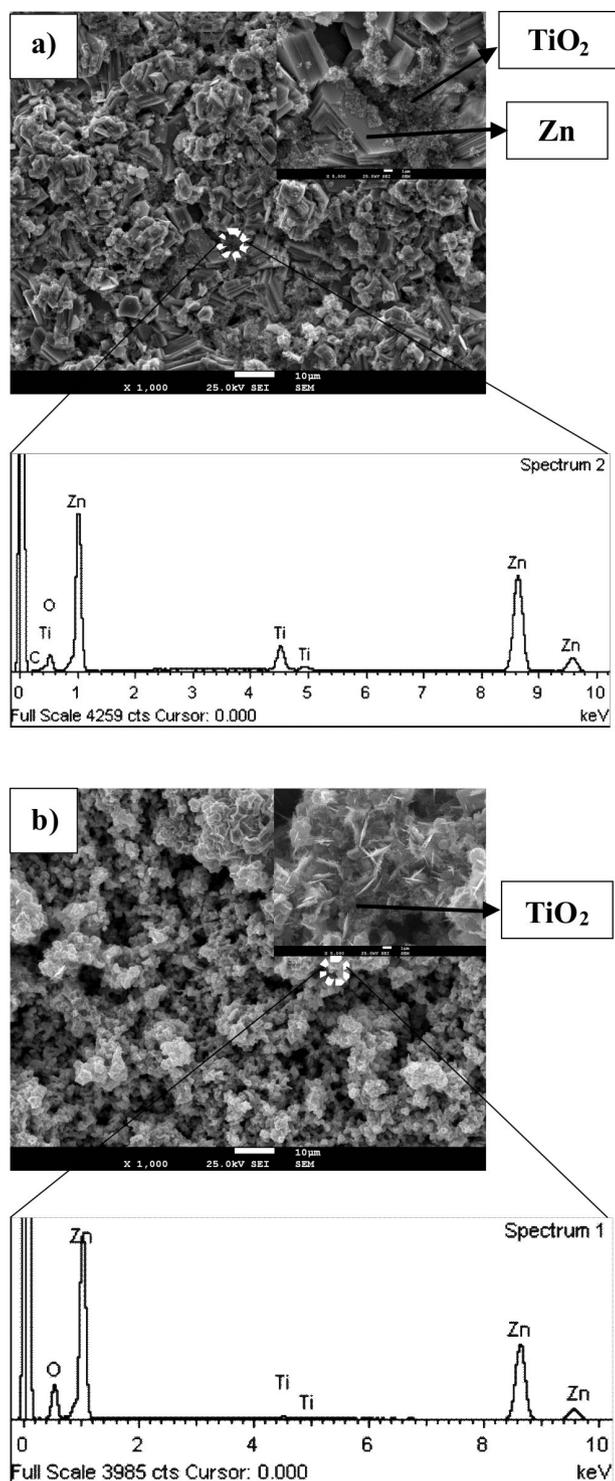


Figura 2. Micrografias e análise pontual por microanálise por energia dispersiva (EDS) dos nanocompósitos de Zn-TiO₂, antes (a) e depois (b) do tratamento térmico. Ampliações: imagens de SEM demonstrando a presença das partículas de TiO₂ antes e depois do aquecimento

crystallográfica do Zn e velocidade de oxidação que favorecem o crescimento na direção axial e a inibição nas direções restantes.^{34,42-44}

Eletrodegradação fotoassistida do AO7

A Figura 3 mostra a evolução dos espectros de UV-Vis durante os processos de fotoeletrodegradação realizados a potencial constante

igual a 0,8 V vs Ag/AgCl, utilizando como fotoânodo um nanocompósito de ZnO-TiO₂ obtido por oxidação térmica, iluminado com luz monocromática $\lambda = 365$ nm (Figura 3a) e luz branca (Figura 3b).

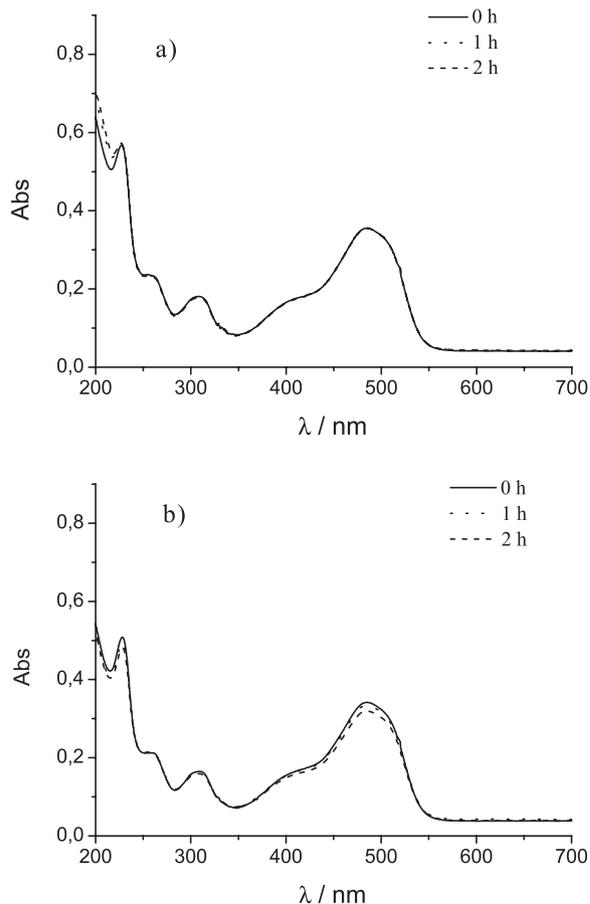


Figura 3. Evolução dos espectros de UV-Vis com o tempo de irradiação para uma solução de 5 ppm de AO7 em 0,035 mol dm⁻³ de Na₂SO₄, para um potencial aplicado de 0,8 V vs Ag/AgCl. a) $\lambda = 365$ nm e b) luz branca

A Figura 3a mostra que não ocorre degradação significativa do corante AO7, pois não se observa a diminuição das bandas de absorção a 485, 310 e 228 nm, características deste corante. No entanto, quando o fotoânodo é irradiado com luz branca, verifica-se uma ligeira diminuição das bandas de absorção a 485 e 228 nm. Este resultado permite afirmar que ocorreu uma pequena degradação do corante. Para se obter a degradação total, seria necessário aumentar o tempo de irradiação mantendo o mesmo valor de potencial aplicado ou aplicar um potencial mais positivo.

Na Figura 4 está representada a evolução do espectro de UV-Vis da solução eletrolítica contendo AO7, quando se aplica um potencial de 1,0 V vs Ag/AgCl sob irradiação de luz branca. Como se pode verificar, ocorreu uma diminuição considerável das bandas de absorção características do corante, ao longo do tempo, comprovando a sua degradação parcial. A diminuição da banda de absorção a 485 nm corresponde à quebra da ligação azo (-N=N-) do corante. Estes resultados estão de acordo com os publicados para a degradação eletroquímica e fotoeletroquímica do AO7, usando eletrodos de diamante dopado com boro (BDD) e filmes mesoporosos de TiO₂, respectivamente.^{35,45}

A partir do valor de absorvância da banda a 485 nm foram calculadas as concentrações das amostras de AO7 ao longo do tempo de eletrólise, a partir da lei de Lambert-Beer.⁴⁶ Através destes resultados foi possível calcular a percentagem de remoção de cor do corante, em

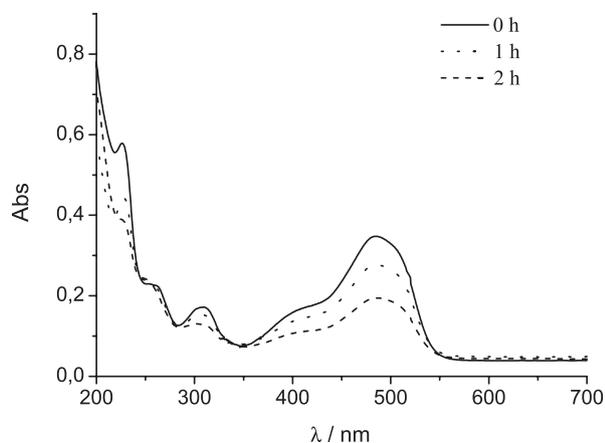


Figura 4. Evolução dos espectros de UV-Vis com o tempo de irradiação para uma solução inicial de 5 ppm de AO7 em $0,035 \text{ mol dm}^{-3}$ de Na_2SO_4 , para um potencial aplicado de 1,0 V vs Ag/AgCl e irradiação de luz branca

solução, ao longo da fotoeletrodegradação, Figura 5. Observa-se que ao fim de 2 h de ensaio, a percentagem de remoção de cor é aproximadamente 40%. Hou *et al.*⁴⁷ realizaram um estudo semelhante utilizando nanotubos de TiO_2 na fotoeletrodegradação do AO7, obtendo 78% de degradação em 3 h para uma área geométrica de fotoânodo de 8 cm^2 . Considerando que a área geométrica dos filmes nanocompósitos é 10 vezes menor, pode-se concluir que a eletrodegradação fotoassistida do corante AO7 foi bem sucedida para o tipo de material estudado. A variação de $\ln(c/c_0)$ com o tempo de fotoeletrodegradação (t) é linear. A constante aparente de velocidade de primeira ordem da reação de degradação pode ser estimada a partir da Equação 2:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k t \quad (2)$$

em que c é a concentração de AO7 remanescente na solução no instante t e c_0 é a concentração de corante inicial a $t=0$.

O valor obtido para k é de $4,12 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($0,247 \text{ h}^{-1}$), valor muito próximo ao obtido por Hou *et al.*⁴⁷ para a degradação deste corante utilizando filmes de TiO_2 .

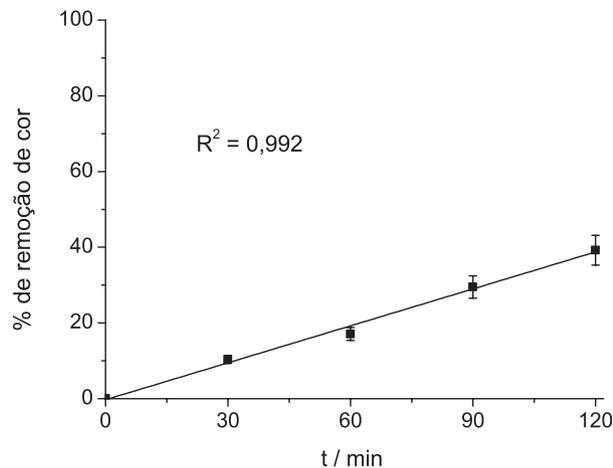


Figura 5. Variação da percentagem de remoção de cor de uma solução de 5 ppm de corante AO7 ao longo do tempo de fotoeletrodegradação

CONCLUSÃO

A preparação e utilização pela primeira vez de nanocompósitos de Zn-TiO_2 na eletrodegradação fotoassistida do corante AO7 foi

realizada com sucesso. A análise de DRX dos nanocompósitos de Zn-TiO_2 confirma a conversão da matriz metálica de Zn para ZnO após o tratamento térmico, e os resultados de SEM indicam que os filmes apresentam uma elevada área com uma morfologia rica em nanoagulhas de ZnO.

Os testes de fotoeletrodegradação realizados ao potencial de 1,0 V vs Ag/AgCl, em $0,035 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2SO_4 , com 5 ppm de AO7, sob irradiação de luz branca, durante 2 h, demonstraram que os eletrodos utilizados são eficazes, tendo sido removida 40% da cor, sendo a constante aparente de velocidade de primeira ordem da reação de fotoeletrodegradação de $4,12 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

AGRADECIMENTOS

Ao financiamento da Fundação para a Ciência e Tecnologia (Portugal), sob o projeto de investigação PTDC/CTM/64856/2006.

REFERÊNCIAS

- Hassemer, M. E. N.; Sens, M. L.; *Engenharia Sanitária e Ambiental* **2002**, 7, 30.
- Oliveira, L. C. A.; Gonçalves, M.; Oliveira, D. Q. L.; Guerreiro, M. C.; Guilherme, L. R. G.; Dallago, R. M.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, 141, 344.
- Méndez-Paz, D.; Omil, F.; Lema, J. M.; *Enzyme Microb. Technol.* **2005**, 36, 264.
- Kunz, A.; Zamora-Peralta, P.; Moraes, S. G.; Durán, N.; *Quim. Nova* **2002**, 25, 78.
- Anotai, J.; Lu, M.-C.; Chewpreecha, P.; *Water Res.* **2006**, 40, 1841.
- Huber, M. M.; Canonica, S.; Park, G.-Y.; Gunten, U. V.; *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37, 1016.
- Saritha, P.; Aparna, C.; Himabindu, V.; Anjaneyulu, Y.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, 149, 609.
- Neyens, E.; Baeyens, J.; *J. Hazard. Mater.* **2003**, 98, 33.
- Rajkumar, D.; Palanivelu, K.; *J. Hazard. Mater.* **2004**, B113, 123.
- Méndez-Arriaga, F.; Esplugas, S.; Giménez, J.; *Water Res.* **2010**, 44, 589.
- Klauson, D.; Babkina, J.; Stepanova, K.; Krichevskaya, M.; Preis, S.; *Catal. Today* **2010**, 15, 139.
- Waldner, G.; Pourmodjib, M.; Bauer, R.; Neumann-Spallart, M.; *Chemosphere* **2003**, 50, 989.
- Zhao, X.; Qu, J.; Liu, H.; Qiang, Z.; Liu, R.; Hu, C.; *Appl. Catal., B* **2009**, 91, 539.
- Antoniadou, M.; Kondarides, D. I.; Labou, D.; Neophytides, S.; Lianos, P.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, 94, 592.
- Mills, A.; Le Hunte, S.; *J. Photochem. Photobiol., A* **1997**, 108, 1.
- Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D. A.; *J. Hydrog. Ener.* **2007**, 31, 2664.
- Herrmann, J. M.; *Catal. Today* **1999**, 53, 115.
- Bahnmann, D.; *Sol. Energy* **2004**, 77, 445.
- Zhao, J.; Yang, X. D.; *Build. Environ.* **2003**, 38, 645.
- Khaselev, O.; Turner, J. A.; *Science* **1998**, 280, 425.
- Kondarides, D. I.; Daskalaki, V. M.; Patsoura, A.; Verykios, X. E.; *Catal. Lett.* **2008**, 122, 26.
- Graetzel, M.; *Nature* **2001**, 414, 338.
- Martínez-Huitle, C. A.; Brillas, E.; *Appl. Catal., B* **2009**, 87, 105.
- Rauf, M. A.; Ashraf, S. S.; *Chem. Eng. J.* **2009**, 151, 10.
- Pelton, R.; Geng, X.; Brook, M.; *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, 127, 43.
- Mahmoodi, N. M.; Arami, M.; Limae, N. Y.; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 295, 159.
- Yue, B.; Zhou, Y.; Xu, J.; Wu, Z.; Zhang, X.; Zou, Y.; Jin, S.; *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 1325.
- Yassitepe, E.; Yatmaz, H. C.; Öztürk, C.; Duran, C.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2008**, 198, 1.

29. Li, X. Z.; He, C.; Graham, N.; Ziong, Y.; *J. Appl. Electrochem.* **2005**, *35*, 741.
30. Cheng, S. T.; Chenthamarakshan, C. R.; Tacconi, N. R. de; Rajeshwar, K.; *Res. Chem. Intermed.* **2007**, *33*, 225.
31. Tacconi, N. R. de; Boyles, C. A.; Rajeshwar, K.; *Langmuir* **2000**, *16*, 5665.
32. Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W. Y.; Bahnemann, D. W.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69.
33. Liu, R.; Ye, H.; Xiong, X.; Liu, H.; *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *121*, 432.
34. Yuvaraj, D.; Rao, K. N.; *Mater. Sci. Eng., B* **2009**, *164*, 195.
35. Fernandes, A.; Morão, A.; Magrinho, M.; Lopes, A.; Gonçalves, I.; *Dyes Pigm.* **2004**, *61*, 287.
36. JCPDS-ICDD International Center for Diffraction Data; *Powder Diffraction File Alphabetical Index*, Swathmore: PA, 1988, File 4-0831.
37. Em ref. 36, File 36-1451.
38. Frade, T.; Bouzón, V.; Gomes, A.; Silva Pereira, M. I. da; *Surf. Coat. Technol.* **2010**, *204*, 3592.
39. Deguchi, T.; Imai, K.; Iwasaki, M.; Tada, H.; Ito, S.; *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 2263.
40. Lin, C. S.; Lee, C. Y.; Chang, C. F.; Chang, C. H.; *Surf. Coat. Technol.* **2006**, *200*, 3690.
41. Aal, A. A.; Mahmoud, S. A.; Aboul-Gheit, A. K.; *Mater. Sci. Eng., C* **2009**, *29*, 831.
42. Yu, W.; Pan, C.; *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *115*, 74.
43. Yuvaraj, D.; Rao, K. N.; *Mater. Sci. Eng., B* **2009**, *164*, 195.
44. Yan, H.; Hou, J.; Fu, Z.; Yang, B.; Yang, P.; Liu, K.; Wen, M.; Chen, Y.; Fu, S.; Li, F.; *Mater. Res. Bull.* **2009**, *44*, 1954.
45. Carneiro, P. A.; Osugi, M. E.; Sene, J. J.; Anderson, M. A.; Zanoni, M. V. B.; *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 3807.
46. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R.; *Principles of instrumental analysis*, Brooks/Cole: New York, 2006.
47. Hou, Y.; Li, X.; Liu, P.; Zou, X.; Chen, G.; Yue, P.-L.; *Sep. Purif. Technol.* **2009**, *67*, 135.