

ENERGIA DE GAP ASSOCIADA À ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO NANOCOMPÓSITO TiO₂-NTCPM

Silvana Da Dalt^{1,2*}, Juliano Schorne Pinto¹, Silvana Kimura Nunes², Annelise Kopp Alves¹, Carlos Pérez Bergmann¹

¹Departamento de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS – Cep 90035-190

²Centro de Engenharias, Universidade Federal de Pelotas – UFPel – Cep 96010-300

*E-mail: silvana.da.dalt@ufrgs.br

RESUMO

A associação de nanotubos de carbono (NTC) ao dióxido de titânio (TiO₂) é capaz de fornecer possibilidades diversificadas de aplicação. Dentre elas a degradação fotocatalítica de poluentes em meio aquoso. Quando um semicondutor é irradiado por uma onda eletromagnética com energia superior a sua energia de gap, elétrons são promovidos para banda de condução, formando o par elétron-lacuna. A recombinação deste par é indesejável, pois impossibilita a fotocatalise. A produção dos nanocompósitos consistiu dos seguintes precursores: tetra propóxido de titânio, precursor de TiO₂, dióxido de titânio comercial e nanotubos de carbono de parede múltipla preparados pelo método sol-gel modificado. A atividade fotocatalítica foi avaliada pela decomposição do corante alaranjado de metila sob luz UV. Espectroscopia Raman e espectroscopia de refletância difusa foram empregadas na caracterização estrutural e determinação da energia de gap, respectivamente. A fotocatalise apresentou-se relativamente eficaz na redução da concentração do corante, e foi associada aos valores da energia de gap medida.

Palavras-chaves: TiO₂-NTCPM; nanocompósito; atividade fotocatalítica; energia de gap

INTRODUÇÃO

Felizmente, a fotocatalise pode ser considerada um método eficaz para a decomposição de contaminação orgânica em águas⁽¹⁾. Até o momento, uma estratégia eficiente e sustentável para o tratamento desses poluentes em águas naturais é limitada. Métodos ambientalmente amigáveis, sem a introdução de poluentes supérfluos na água, requerem ainda um maior grau de desenvolvimento. Devido a não-toxicidade, baixo custo, estabilidade termodinâmica, e notáveis propriedades químicas e físicas, o TiO₂ é considerado um dos mais eficientes fotocatalisadores e tem sido extensivamente estudado para reduzir contaminações ao meio-ambiente (por exemplo, água e purificação do ar)⁽²⁻⁴⁾.

Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) podem ser considerados bons suportes para materiais com propriedades fotocatalíticas, por suas propriedades mecânicas, elevada área superficial específica, estabilidade química e pela presença de mesoporos, que favorecem a difusão das espécies reagentes^(5,6). Assim, o nanocompósito NTCPM-TiO₂ apresenta um potencial bastante interessante para aplicações em fotocatalise, ainda não muito explorado.

No desenvolvimento de propriedades em nanocompósitos NTCPM-TiO₂ focadas em aplicações relacionadas à degradação de espécies químicas impactantes ao meio-ambiente, é de fundamental importância obter informações consistentes da relação entre o processo de obtenção, a nanoestrutura e a atividade fotocatalítica resultante. É nesse contexto que se insere este trabalho investigativo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os seguintes materiais precursores foram empregados para o desenvolvimento deste trabalho: tetra propóxido de titânio Ti(OPr)₄, fornecido por Sigma-Aldrich, como alcóxido precursor de TiO₂; ácido nítrico P.A., produzido por Synth; álcool isopropílico e água deionizada, e nanotubos de carbono de paredes múltiplas fornecidos por BAYER®.

A produção das amostras dividiu-se basicamente em dois sistemas: (i) empregando um precursor de TiO₂ (tetra propóxido de titânio - Ti(OPr)₄, denominado *TTP*); e (ii) empregando o TiO₂ comercial- P25®. Sequencialmente, NTCPM foi adicionado às soluções, e estas ainda permaneceram sob agitação por 1h. Após esse período, antes de iniciar o processo de gelificação, o sistema ainda líquido foi filtrado e o material retido foi levado à estufa a 100 °C por 24h.

As amostras do sistema (i) foram submetidas a tratamento térmico a 400 °C, 500 °C, 600 °C e 700 °C por 1h, em um forno elétrico tipo mufla da marca Sanchis, no intuito de obter a fase TiO₂. Para o sistema (ii) não houve necessidade de tratamento térmico, pois nestas foi utilizado um TiO₂ comercial.

Atividade Fotocatalítica

Para determinação da atividade fotocatalítica dos nanocompósitos pela decomposição do corante alaranjado de metila (AM) sob luz UV foi utilizado um sistema composto por 12 lâmpadas de 8 W. A concentração de corante foi estabelecida em $1,0 \times 10^{-5}$ mol / L. A quantidade dos nanocompósitos em suspensão foi de 0,05 g para 125 ml da solução de AM. Após dispersão em ultrassom, a

mistura NTCPM-TiO₂-AM foi mantida no escuro por 1h, permitindo alcançar um equilíbrio de adsorção e dessorção. Após, este período, a solução foi irradiada com UV. As amostras foram retiradas periodicamente do reator a cada 10 min durante o intervalo de tempo de 80 min. Para determinar a concentração do corante foi utilizada a técnica de espectrofotometria (Bioespectro SP 200). A eficiência da atividade fotocatalítica relacionada ao tempo de exposição ao UV foi medida a partir da transmitância e, calculada de acordo com a concentração do corante (C) no sistema líquido *versus* a concentração inicial de corante em solução (C_0).

Grau de grafitação dos NTCs

O grau de grafitação dos NTCPMs utilizados foi investigado por espectroscopia Raman. Os espectros Raman foram obtidos a temperatura ambiente utilizando um espectrômetro Renishaw InVia, equipado com laser de He-Ne ($\lambda = 632$ nm). O deslocamento Raman ocorreu entre 100 e 3200 cm⁻¹.

Espectroscopia por Refletância Difusa

Para as medidas de espectroscopia de refletância difusa (*DRS*), para determinação da energia do *gap* óptico foi utilizado um espectrofotômetro Cary 5000 UV-Vis-NIR, com esfera integradora modelo DRA-1800. A coleta de dados ocorreu em luz visível na faixa espectral de 200 a 800 nm.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A partir da Figura 1, observa-se que a amostra T5 degradou 38% do corante, sendo a mais ativa entre as amostras preparadas a partir do *TTP*. Este resultado poderia estar associado a sua área de superfície específica e também às fases e estrutura do TiO₂, enquanto a amostra P0, obtida a partir do TiO₂ comercial – P25, sob mesma concentração (0,4 g/L) degradou 78% do corante, mostrando-se nesta a mais ativa dentre todos os nanocompósitos obtidos. No entanto, comparada à amostra P25, a qual degrada o corante em 50min, a amostra P0 apresenta-se menos ativa. Dentre os nanocompósito a menor taxa de degradação foi observada para a amostra T6, obtida a partir do *TTP* e tratada termicamente a 600°C.

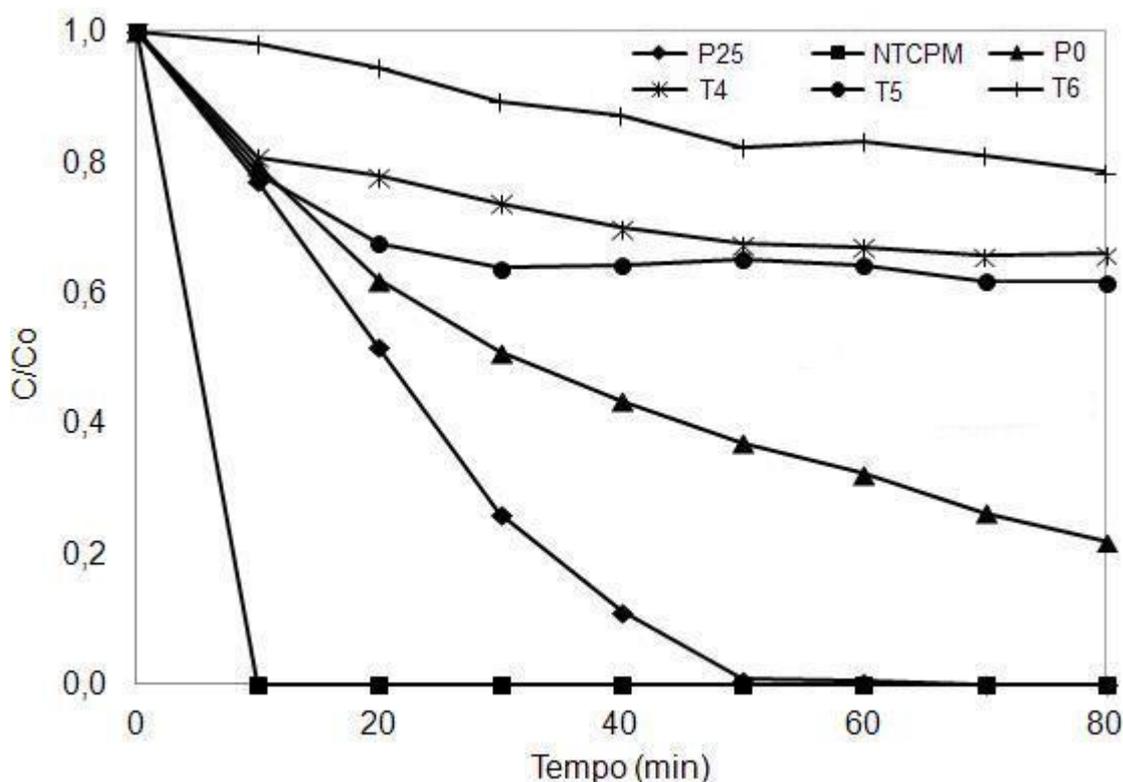


Figura 1 – Atividade fotocatalítica dos nanocompósitos obtidos a partir do *TTP* e do P25, amostras de NTCPM e P25, na quantidade de 0,05 g em solução de AM sob pH 7.

Alguns autores consideram que a interação entre NTCPMs e TiO_2 em materiais nanocompósitos depende não somente da carga de TiO_2 , também de alguns aspectos, tais como o tamanho das partículas de TiO_2 , composição da fase cristalina do TiO_2 e a química da superfície do nanocompósito⁽⁷⁾. Pode-se acrescentar que a concentração de corante em solução e a quantidade de fotocatalisador utilizado pode ser objeto de ajustes, buscando uma melhor relação entre as massas presentes, tanto de um como de outro.

Os espectros Raman das amostras P25, NTCPMs, P0, T4, T5 e T6 são apresentados na Figura 2. Os modos vibracionais *D* e *G*, relacionados à estrutura de NTC, podem ser observados nos espectros Raman. A banda *G* é comum a todas as formas de carbono com ligações sp^2 , enquanto a banda *D* sugere a presença de defeitos provenientes da ligação sp^3 ⁽⁸⁾.

A ligação entre as nanopartículas de TiO_2 e NTCs pode diminuir a intensidade relativa da banda *D*, quando comparada ao espectro do NTCPM puro, as amostras P0 e T4 apresentam suave diferença conforme pode ser observado. Contudo, o

aumento da largura à meia altura do pico G em estruturas gráficas está relacionado ao grau de desordem das ligações sp^2 ⁽⁹⁾. Tal aumento de largura pode ser observada para a amostra T5, T4 e P0, e possivelmente está associado ao resultado observado na atividade fotocatalítica da amostra T5. Além disso, segundo Yu *et al.*⁽¹⁰⁾ os nanocompósitos NTCPM-TiO₂ podem apresentar o pico próximo à 1600cm⁻¹, atribuído a banda G, dividido em dois outros picos entre 1582cm⁻¹ e 1612cm⁻¹, aproximadamente, e isto também pode ter influência sobre a fotocatalise.

A amostra T6 não apresenta as bandas D e G, pois nesta amostra provavelmente os nanotubos tenham sido decompostos, em sua maior proporção de massa, devido a temperatura do tratamento térmico.

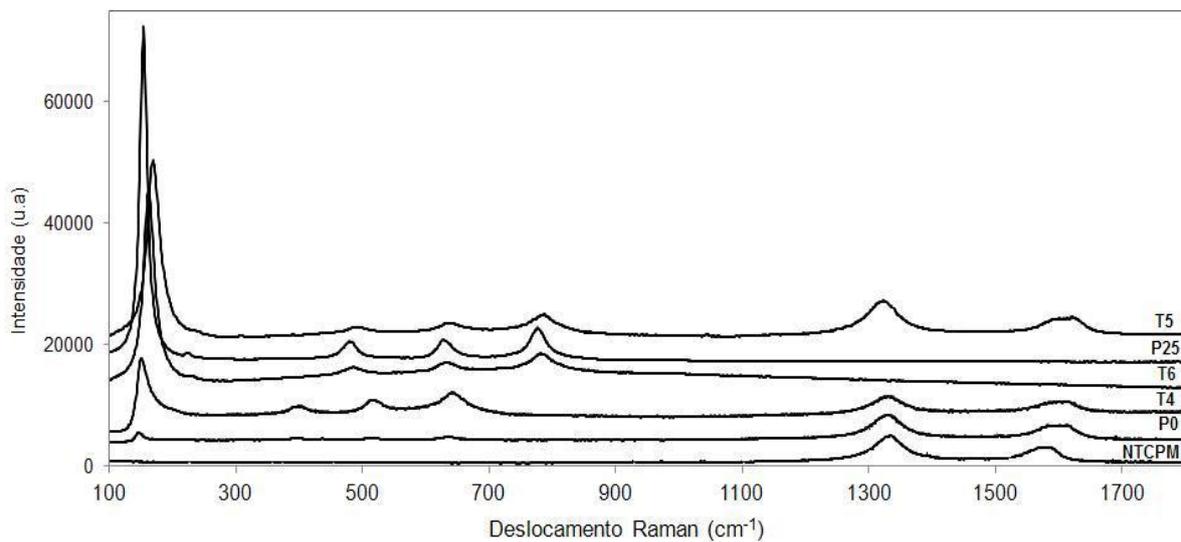


Figura 2 – Espectro Raman dos nanocompósitos NTCPMs-TiO₂, obtidos a partir do P25 (amostra P0), e nanocompósitos obtidos com *TTP* (amostras T4, T5 e T6), tratadas termicamente.

Modos vibracionais *RBM*, localizados entre 100 cm⁻¹ e 300 cm⁻¹, são imperceptíveis nos espectros analisados, devido possivelmente ao grande diâmetro e número de tubos concêntricos que formam os NTCPM utilizados neste trabalho. Os modos de vibração da fase anatase são observados em 144 cm⁻¹, 397 cm⁻¹, 520 cm⁻¹ e 638 cm⁻¹, que estão de acordo com os valores reportados por Morales *et al.*⁽¹¹⁾, para esta fase do TiO₂.

A Figura 3 apresenta os resultados da determinação da energia do *gap* óptico das amostras investigadas por espectroscopia de refletância difusa (*DRS*). A energia do *gap* foi obtida a partir do gráfico da absorbância $(\alpha/S)^2 \times h\nu$. Esta função é

caracterizada por uma região de comportamento linear, a partir da qual é feito o ajuste matemático de uma reta. A extrapolação desta reta com o eixo $h\nu$ fornece o valor da E_G do material, conforme Figura 3. Os dados de absorção podem ser calculado a partir da função de Kubelka-Munk⁽¹²⁾.

O espectro de refletância difusa dos NTCPM (Figura 3a) apresenta absorção em todo o espectro medido, devido sua coloração escura e, portanto, a medida de transição eletrônica torna-se inviável com este método. O espectro da amostra P25 (Figura 3b) é caracterizado por uma queda abrupta na refletância em torno de 351 nm, devido à absorção da radiação pela amostra. Esse fenômeno está associado à transição (*gap*) de um elétron da banda de valência para a banda de condução em um semicondutor. Ou seja, a energia necessária para produzir atividade fotocatalítica em um composto.

Entre as amostras analisadas, a T6 apresentou maior energia do *gap*: 3,55 eV ($\lambda=352$ nm), indicando que apresenta absorção de luz somente na região UV, não absorvendo luz visível (acima de 351 nm), ao contrário dos NTCPM que absorvem em todo espectro de luz visível e parte do UV.

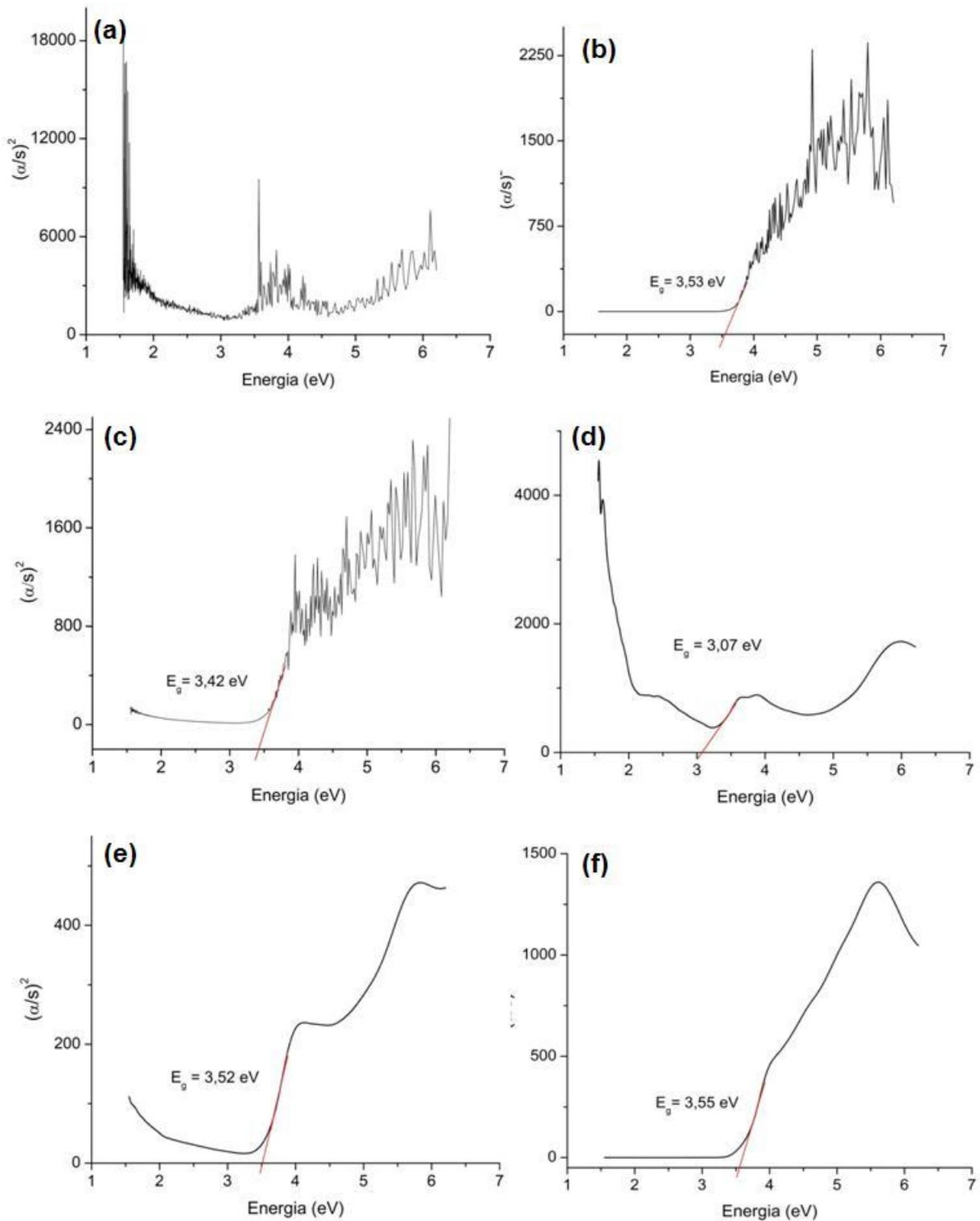


Figura 3 – Espectros de reflexão difusa para estimação da energia do *gap* das amostras NTCPM (a), P25 (b), P0 (c), T4 (d), T5 (e), T6 (f).

Devido à energia associada à radiação UV empregada na fotocatalise (3,39 eV) estar abaixo do valor de energia necessária para iniciar o processo de transição

eletrônica, a interação entre a superfície do nanotubo e do TiO₂ parece não ser o único fator responsável pela baixa atividade na amostra T6.

Na amostra T4 há uma região de absorção no infravermelho, em aproximadamente 1,5 eV e na região UV, em torno de 5,5 eV que pode ser atribuída à presença de material orgânico remanescente, devido à baixa temperatura do tratamento térmico, insuficiente para sua eliminação. Este resultado concorreria para a reduzida atividade fotocatalítica apresentada por essa amostra, pois para haver atividade fotocatalítica é necessário a absorção UV pelo TiO₂ cristalino.

Os valores de E_g , e seus respectivos comprimentos de onda λ_g , apresentados na Tabela 1 foram calculados a partir da Equação (A).

$$E_g = h\nu_g = h \frac{c}{\lambda_g} = \frac{1240}{\lambda_g} \quad (A)$$

Observa-se que estes valores estão situados entre 3,07 eV e 3,55 eV. A amostra T6 apresenta o valor mais alto (3,55 eV), enquanto a amostra T4 apresentou o menor valor (3,07 eV).

Tabela 1 – Valores de energia do *gap* (E_g) das amostras NTCPM-TiO₂, NTCPM e P25, e seus correspondentes comprimentos de onda e região de emissão espectral.

Amostra	λ_g (nm)	E_g (eV)	Região da emissão espectral
NTCPM	---	---	---
T4	403,91	3,07	Visível
T5	352,27	3,52	UV
T6	349,29	3,55	UV
P0	362,57	3,42	UV
P25	351,27	3,53	UV

A amostra T5 (Figura 3e) pode apresentar duas energias de transição, uma em 3,20 eV e outra em 3,84 eV, isso resulta possivelmente da coexistência de mais de uma forma de arranjo dos NTCPM e do TiO₂ no mesmo nanocompósito, com propriedades ópticas diferentes mas interligadas entre si. Este resultado pode ter corroborado a atividade fotocatalítica neste amostra. Entretanto, a segunda energia

de transição em 3,84 eV pode estar associada à absorção de partículas menores de TiO_2 , ou a criação de novos estados na banda de condução⁽¹³⁾. As demais amostras apresentam uma única banda, indicando que há somente um tipo de transição eletrônica. Os valores do *gap* aumentaram com o aumento da ordem estrutural do material, advinda do tratamento térmico. Desta forma, os valores do *gap* óptico estão diretamente relacionados ao grau de ordem e desordem estrutural do material.

CONCLUSÕES

Os nanocompósitos obtidos mostraram-se relativamente eficazes na redução da concentração do corante alaranjado de metila. Os nanocompósitos P0 (P25 + NTCPMs) e T5 (TiO_2 sintetizado a partir de *TTP* + NTCPM com tratamento térmico a 500°C) apresentaram atividade fotocatalítica mais elevada, sendo que a amostra P0 atingiu uma atividade fotocatalítica similar a do P25 comercial. A espectroscopia Raman permitiu avaliar a estrutura do nanocompósito NTC- TiO_2 . A determinação da energia do *gap*, por espectroscopia de refletância difusa permitiu associar as amostras que apresentaram baixa atividade fotocatalítica com uma energia do *gap* acima da energia da radiação UV utilizada nos ensaios de fotocatalise. Assim, a energia fornecida pela radiação UV não era suficiente para o início do transporte de cargas nos compósitos NTCPM- TiO_2 , isso explicaria a reduzida atividade fotocatalítica da amostra T6 (TiO_2 sintetizado a partir de *TTP* + NTCPM, tratada termicamente a 600 °C).

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Marcelo Pereira do Laboratório Laser & Óptica do Instituto de Física da UFRGS pela colaboração nas medidas de espectroscopia difusa.

REFERÊNCIAS

- (1) Chong, M.N.; Jin, B.; Chow, C.W.K.; Saint, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Res.*, vol.44, p. 2997–3027, 2010.
- (2) Hoffmann, Y.R.; Martin, S.T.; Choi, W.; Bahnemann, D.W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.*, vol.95, p. 69–96, 1995.
- (3) Woan, K.; Pyrgiotakis, G.; Sigmund, W. Photocatalytic Carbon-Nanotube–TiO₂ Composites. *Adv. Mater.*, vol. 21, p. 2233–2239, 2009.
- (4) Zhang, J.; Huang, Z-H.; Xu, Y.; Kang, F-Y. Carbon-coated TiO₂ composites for the photocatalytic degradation of low concentration benzene. *New Carbon Materials*, vol. 26, n.1, p. 63-70, 2011.
- (5) Oh, W.C.; Chen, M.L. Synthesis and Characterization of CNT/TiO₂ Composites Thermally Derived from MWCNT and Titanium(IV) n-Butoxide. Synthesis and Characterization of CNT/TiO₂ Composites Thermally Derived. *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol.29, n.1, p. 159 – 164, 2008.
- (6) Chen, M-L.; Zhang, F-J.; Oh, W-C. Synthesis, characterization, and photocatalytic analysis of CNT/TiO₂ composites derived from MWCNTs and titanium sources. *New Carbon Materials*, vol. 24, n.2, p. 159-166, 2009.
- (7) Zhang, K.; Meng, Z.; Oh, W. Degradation of Rhodamine B by Fe-Carbon Nanotubes/TiO₂ Composites under UV Light in Aerated Solution. *Chin. J. Catal.*, vol.31, p. 751–758, 2010.
- (8) Wang, F.; Zhang, K. Reduced grapheme oxide-TiO₂ nanocomposite with high photocatalytic activity for the degradation of rhodamine B. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 345, p. 101-107, 2011.
- (9) Balzaretto, N. M. Caracterização de nanoestruturas de carbono através de espectroscopia Raman. *Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia. II Mostra CNANO – UFRGS*, 2008.
- (10) Yu, Y. *et al.* Enhancement of photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ by using carbon nanotubes. *Applied Catalysis A: General*, vol. 289, p.186–196, 2005.
- (11) Morales, E. R.; Mathews, N.R.; Reyes-Coronado D., Magana C. R., Acosta D.R., Alonso-Nunez G., Martinez O. S., Mathew X. Physical properties of the CNT-TiO₂ thin films prepared by sol–gel dip coating. *Solar Energy* 86, p. 1037-1044, 2012.

(¹²) Kubelka, P.; and Munk ,F. 'Ein Beitrag Zur Optik der Farbanstriche', Zeitschrift fur technische Physik 12, p.593-601, 1931.

(¹³) Fan, H.J. Mechanistic pathways differences between P25-TiO₂ and Pt-TiO₂ mediated CV photodegradation. Journal of Hazardous Materials 185, p.227–235, 2011.

ENERGY GAP ACTIVITY ASSOCIATED WITH THE PHOTOCATALYTIC TiO₂ - NTC NANOCOMPOSITE

ABSTRACT

The combination of carbon nanotubes (CNT) and titanium dioxide (TiO₂) is able to provide diverse application possibilities . Among them, the photocatalytic degradation of pollutants in aqueous media. When a semiconductor is irradiated by an electromagnetic wave with energy greater than its band gap , electrons are promoted to the conduction band , forming the electron -hole pair . The recombination of this pair is undesirable because it prevents the photocatalysis. The production of nanocomposites consisted of the following precursors: titanium tetra propoxide , precursor of TiO₂, commercial titanium dioxide and and multi-wall carbon nanotubes prepared by sol-gel method modified . The photocatalytic activity was evaluated by the decomposition of methyl orange dye under UV light. Raman spectroscopy and diffuse reflectance spectroscopy were used in the structural characterization and determination of the energy gap , respectively. The photocatalysis showed relatively effective in reducing the concentration of the dye, and was associated with values of the energy gap.

Key-words: MWCNT-TiO₂; nanocomposite; photocatalytic activity; energy gap