

RELEVANT PARAMETERS FOR THE DESIGN OF A PHOTOCATALYTIC REACTOR

Sthefany Selhorst, Julio César Sagás

Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC
Departamento de Física, Campus Universitário – Joinville - SC
thety_selos@hotmail.com, julio.sagas@udesc.com,

Abstract. *In this work, the influence of three parameters in the photolysis and photocatalysis was analyzed. This analysis has as objective to propose the design of an accurate and sensitive photocatalytic reactor to measure modifications in the photocatalytic properties of thin films due to changes in structure and/or composition.*

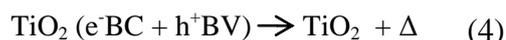
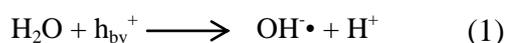
Palavras-chave: Fotólise, oxigênio, atividade fotocatalítica

1. INTRODUÇÃO

Alguns materiais agem como catalisadores na presença de luz, apresentando o que chamamos de atividade fotocatalítica. Tal propriedade pode ser utilizada para a decomposição de matéria orgânica [1]. A atividade fotocatalítica apresentada por materiais como o dióxido de titânio (TiO₂) é devida ao seu caráter semiconductor. Quando radiação com energia igual ou superior a energia da banda proibida incide sobre o material, há a promoção de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) formando um par elétron-lacuna. A lacuna pode promover reações com moléculas de H₂O e OH⁻ presentes na solução aquosa, que são reduzidas formando radicais livres (reações 1 e 2), enquanto os elétrons que se encontram na banda de condução podem reagir com o oxigênio molecular (O₂) e formar o radical superóxido (reação 3). Além disto, pode ocorrer a recombinação interna, onde nenhuma nova substância é formada

apenas há a liberação de energia (Δ), como pode se ver na reação (4).

Reações com a lacuna da BV e com o elétron da BC [1]



Os radicais formados poderão reagir com a matéria orgânica mineralizando-a, gerando água, dióxido de carbono e sais. Mesmo na ausência de um material fotocatalisador, ocorre a fotólise, quando a matéria orgânica é decomposta através da incidência direta da luz sobre a molécula. Os materiais fotocatalíticos costumam ser utilizados na forma de pó ou na forma de filme fino [2,3], As vantagens da utilização dos filmes finos como catalisadores está não apenas na sua total reutilização, mas principalmente na separação do filme da solução a ser mineralizada, facilitando as análises por espectrofotometria. Apesar de se tratar de um mecanismo simples, há sutilezas no processo que necessitam ser parametrizadas a fim de possibilitar uma comparação da atividade fotocatalítica de diferentes filmes finos, que apresentam pequenas mudanças na estrutura ou na composição devido ao processo de deposição.

Dentre as variáveis que geram interferência sobre a fotocatalise, destacam-se [1]: a temperatura, o pH da

solução, o oxigênio molecular dissolvido na solução e a concentração da matéria orgânica. Neste trabalho, analisamos a influência dos três primeiros parâmetros utilizando um reator de atividade fotocatalítica previamente desenvolvido [4]. O objetivo é determinar como estas variáveis afetam a medida da atividade fotocatalítica, para então propor uma nova montagem que apresente maior sensibilidade para realizar tais medições.

2. METODOLOGIA

Para o estudo foi utilizado o reator esquematizado na Fig. 1 que apresenta o seu funcionamento e seus componentes [4]. O reator é constituído de um reservatório com capacidade de 350 mL e duas lâmpadas de mercúrio (253 nm / 8 W) posicionadas a distância de 5,0 cm da superfície do filme. A amostra possui área de 32 cm². Para a oxigenação da solução se fez uso de uma bomba de ar a qual mantinha um alto nível de oxigênio dissolvido em água. A solução aquosa utilizada era de azul de metileno (em água destilada e concentração de 2 mg/L pH = 7,5)

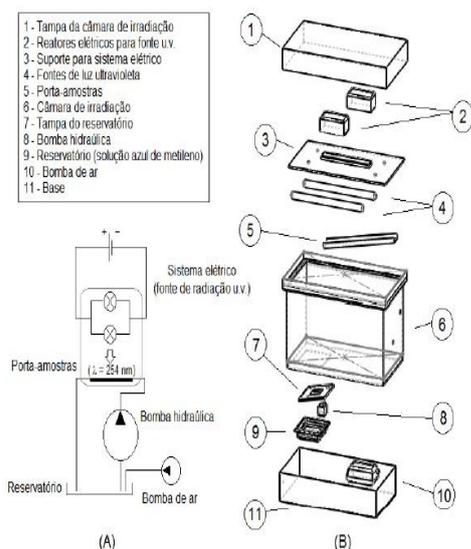


Figura 1: (A) diagrama esquemático do reator para avaliação da fotocatalise heterogenea do corante azul de metileno; (B) Diagrama expandido dos componentes do sistema. Figura retirada da Ref. [4].

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 (equação 1), onde a concentração de uma substância é proporcional a sua absorbância.

$$Abs = \epsilon bc \quad (1)$$

Na equação acima (1), *Abs* é a absorbância, ϵ é a absortividade molar, que é uma constante e significa quanta luz é absorvida em um comprimento de onda particular, *b* é uma constante relacionada às dimensões da cubeta e *c* é a concentração em mol/L. Após a solução de azul de metileno ser devidamente homogeneizada, sua concentração inicial era medida no comprimento de onda de 663 nm, por ser o maior valor de absorbância obtendo assim o máximo de sensibilidade como mostra a Fig. 2.

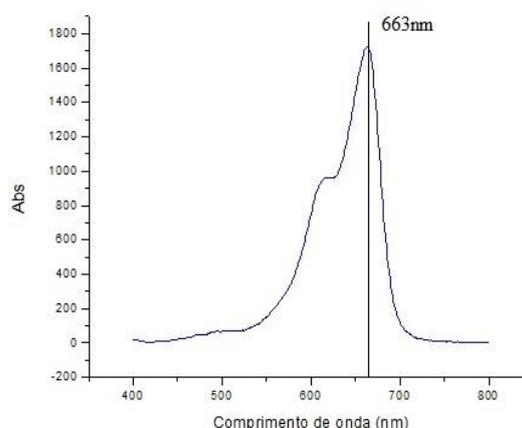


Figura 2: Banda de absorção do azul de metileno.

Após ligar o reator, em determinados intervalos de tempo, uma alíquota era transferida para uma cubeta de 3,6 ml de vidro e analisada pelo sinal de sua absorbância construindo assim uma curva a partir do decréscimo da concentração do analito em relação à sua concentração inicial.

Para avaliar a influência do oxigênio na atividade fotocatalítica

realizaram-se testes com e sem a oxigenação da solução. Para o estudo da estabilidade do azul de metileno foram feitas medidas com um pHmetro. Para verificar a influência da temperatura, se fez necessário medidas com um termômetro durante a utilização do reator.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Avaliação da influência do oxigênio

A figura 3 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 comparado com a degradação da solução não oxigenada.

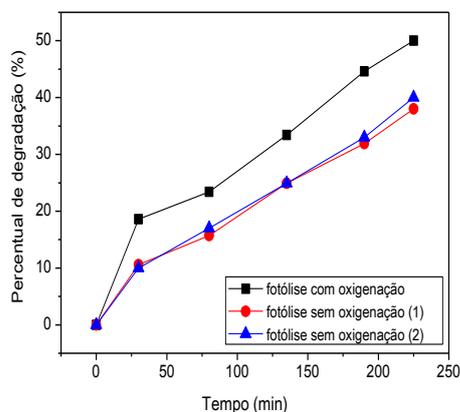


Figura 3: Comparação entre a fotólise oxigenada e da fotólise não oxigenada.

Os resultados gerados pelos testes de fotólise com a oxigenação da solução de azul de metileno (figura 3) geraram testes estatisticamente iguais, conseguindo diminuir em aproximadamente 50% o sinal do analito em 225 min. Comparando esse resultado com valores encontrados em outros trabalhos [4] que na presença do catalisador se perde aproximadamente 90% do sinal, em 180 min de reação, a fotólise apresenta capacidade de degradação relevante e sua influência em testes que

comparam diferentes catalisadores deve ser levada em consideração.

O oxigênio molecular desempenha papel fundamental na fotocatalise, pois ele age capturando os elétrons da banda de condução, formando o superóxido e evitando a recombinação interna, facilitando a formação dos radicais livres (reação 3). Seu papel na fotólise, no entanto, ainda precisa ser melhor estudado.

3.2 Avaliação da influência do pH

A solução de azul de metileno é um indicador redox estável na faixa de pH 5,0 – 9,0 nesta faixa o indicador tem coloração azul e para outros valores de pH se torna incolor. As medidas feitas antes de iniciar os processos foram em torno do pH 7,00 e após, próximas ao pH 8,00. Portanto a descoloração do azul de metileno observada no espectrofotômetro foi decorrente de sua degradação, pois seu pH se encontrava dentro da faixa para a coloração azul. A pequena mudança no pH provavelmente é resultado da reações de degradação, embora não possamos definir o mecanismo exato.

3.3 Temperatura

A temperatura da solução pode interferir na adsorção das moléculas de H_2O , de OH^- e de O_2 na superfície do catalisador, pois por se tratar de um processo exotérmico o aumento da temperatura, em pressão constante, desloca o equilíbrio desfavorecendo a adsorção das moléculas. O reator estudado apresentou pequena variação de temperatura ($10\text{ }^\circ\text{C}$), portanto não acarreta interferência no equilíbrio. Porém, há evaporação da solução gerando erros no valor de degradação que precisam ser corrigidos após medir o volume final da solução degradada. As medidas de volume geram incertezas, devido ao erro instrumental, geralmente de $0,01\text{ mL}$. A correção da concentração final da solução corrige apenas o último ponto do gráfico, pois não

se sabe a taxa de evaporação da solução. Manter a solução em temperatura baixa garantiria a uniformidade dos dados.

3.4 Estudo dos materiais que podem ser empregados no reator de fotocatalise

Após pesquisa bibliográfica acerca dos materiais empregados em trabalhos no qual o foco era a análise da atividade fotocatalítica [2,3,5], notou-se a falta de discussões que levaram à escolha dos componentes dos reatores e até mesmo a descrição dos elementos que o constituíam tornando difícil a quantificação exata do papel da fotocatalise.

Para a confecção do reator de fotocatalise é necessário levar em consideração as interações dos materiais escolhidos com a radiação eletromagnética e com os radicais livres, pois se faz necessário garantir o mínimo de interferência nos dados, mesmo sabendo-se que tais erros seriam do tipo sistêmicos, e se manteriam de forma constante em testes feitos com os mesmos parâmetros. A mudança do conjunto de variáveis inviabilizaria, portanto, comparações de diferentes análises. Dos metais estudados apenas a platina não tem a emissão de elétrons com a incidência de radiação no comprimento de onda de 253 nm, no entanto, pelo seu alto preço, estudos com o vidro e cerâmicas estão em andamento. Dos polímeros sabe-se que o polietileno (PE) e o policloreto de vinila (PVC) são degradados pela fotocatalise [5], outros polímeros estão sendo estudados para possível aplicação.

4. CONCLUSÃO

Aspectos como a temperatura, o pH, a concentração da matéria orgânica, o oxigênio molecular dissolvido na solução e os materiais que compõem o reator geram interferências nas análises de atividade fotocatalítica, sendo portanto indispensável o estudo de tais parâmetros para se produzir um equipamento que forneça

medidas confiáveis. Portanto, um reator de atividade fotocatalítica deve ter sua temperatura estável sendo necessário um sistema de resfriamento da solução. Além disto, deve conter um recipiente no qual possam ser coletadas amostras sem que o sistema de geração de fótons seja desligado, evitando a descontinuidade da reação. É desejável também ter acesso continuo a solução para análise do pH e da temperatura e oxigenação em tempo integral, além de ser de fácil manutenção e limpeza para evitar contaminação entre as amostras.

5. REFERÊNCIAS

- [1] TEIXEIRA, Cláudia Poli de Almeida Barêa; JARDIM, Wilson Figueiredo. Processos Oxidativos Avançados: Conceitos Teóricos. Campinas, 2004. 3 v.
- [2] PAZ, D. S. Síntese e caracterização do composto TiO_2 dopado com nitrogênio e estudo de sua atividade fotocatalítica sob a luz visível e irradiação solar. 2012. UFSM, Santa Maria, 2012.
- [3] NOGUEIRA, Marcelo V. Fotocatalisadores a base de dióxido de titânio modificados com nióbio para redução de gás carbônico a metanol. 2014. Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.
- [4] IRALA, Dianclen do Rosário. Obtenção de Filmes de TiO_2 com propriedades fotoinduzidas sobre aço AISI 1015 utilizando tecnologias de plasma. 2010. ITA, São Paulo, 2013.
- [5] NAKAMURA, Liana K. O. Atividade fotocatalítica de filmes nanoestruturados de dióxido de titânio incorporados com partículas de metais nobres. 2012. Autarqui Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.