

Fotodegradação heterogênea mediada por TiO₂ na presença de nanopartículas de Ag sob radiação UV/visível e visível

Michele L. de Souza¹ (PG), Katherine Lupo¹ (IC), Paola Corio¹ (PQ)*

paola@iq.usp.br

¹ Laboratório de Espectroscopia Molecular - Instituto de Química - Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.Palavras Chave: TiO₂, nanopartículas de prata, plasmon, fotocatalise, vermelho do Congo.

Introdução

Nanocompósitos tipo metal-semicondutor têm sido empregados em sistemas fotocatalíticos, e seus fundamentos e características estudados com o intuito de superar duas principais limitações físico-químicas de semicondutores em prol do aumento de sua eficiência fotocatalítica. São elas: i) a alta taxa de recombinação do par elétron/buraco fotogerado (e^-/b^+) e ii) a alta energia requerida para a geração do par e^-/b^+ (região UV).

TiO₂ modificado por nanopartículas de Ag, Au e Pt tem demonstrado maior eficiência fotocatalítica sob radiação UV, efeito atribuído à diminuição da recombinação do par e^-/b^+ pelo equilíbrio do nível de Fermi.¹ Assim como também apresenta extensão da região de absorção do TiO₂ para o visível, devido ao efeito de ressonância de plasmons de superfície localizados (sigla em inglês LSPR).²

Diversos métodos de imobilização de NPs ao TiO₂ têm sido apresentados na literatura, contudo o estudo sistemático da comparação entre sistemas fotocatalíticos sob irradiação UV-visível (UV/vis) e visível (vis) pode auxiliar na compreensão de ambos efeitos, contribuindo de maneira significativa para a compreensão de complexos mecanismos envolvidos nos processos de catálise por sistemas híbridos entre semicondutores e NP metálicas. No presente trabalho, a caracterização e eficiência fotocatalítica de TiO₂ contendo NPs Ag fotorreduzidas foram verificadas na degradação do corante vermelho do Congo (VC, fig. 1A).

Resultados e Discussão

TiO₂ Degussa (P25) e acetato de prata (P25/Ag 0,1% m/m) em suspensão aquosa foi mantida sob agitação protegido da luz por 30 min,³ e irradiada por uma lâmpada de Hg 125 W (s/ bulbo, UV/vis) por 3 horas. O P25+Ag fotorreduzida foi filtrado, lavado abundantemente e seco sob vácuo. A Ag⁰ foi quantificada por ICP-AES. O P25+NPs Ag fotorred. apresentou coloração rósea com LSPR em 471 nm além da absorção abaixo de 380 nm referente ao TiO₂ (reflectância difusa, RD, fig. 1B). NPs Ag apresentaram diâmetro comparável às NPs de P25 (50 nm, MET fig. 1B).

A variação da banda de absorção do VC em 498 nm foi monitorada por espectroscopia UV-VIS de

acordo com o tempo de fotodegradação, catalisador e de acordo com a fonte de radiação UV/vis e vis (ultravioleta/visível e visível) (fig. 1C e 1D).

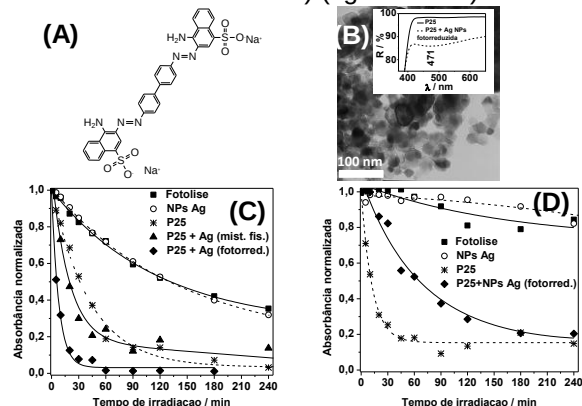


Figura 1. (A) Fórmula estrutural do VC; (B) MET P25+Ag NPs fotorred. e RD dos fotocatalisadores; Absorbância normalizada do VC em função do fotocatalisador e do tempo (C) UV/vis e (D) vis.

Deslocamentos e alargamentos de banda em espectros UV-VIS em fotodegradação podem indicar a geração de subprodutos. A degradação mediada por P25 apresentou tal comportamento sob UV/vis e vis, contudo ausente em P25+NPs Ag fotorred., indicando diferentes mecanismos de degradação. Atividade fotocatalítica significativa na degradação do VC foi observada sob UV/vis para o P25+NPs Ag fotorred., enquanto que P25+NPs Ag mistura física não apresentou aumento considerável em sua atividade em comparação ao P25.

Conclusões

Através de espectroscopia UV-VIS houve indício da geração de subprodutos em função do catalisador, tal comportamento será estudado futuramente através de outras técnicas. O compósito P25+NPs Ag fotorreduz. apresentou aumento de eficiência e pode ser atribuído à diminuição da recombinação do par e^-/b^+ , não observado na mistura física. O efeito do plasmon não foi observado, porém um estudo sistemático em maiores quantidades e formas de NPs Ag deve ser realizado para melhor observação.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fapesp, CNPq e Capes.

¹ Subramanian V., Kamat P.V. e col., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4943.

² Kowalska E., Ohtani B. e col., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 2344.

³ Wodka D., Kumakiri I. e col., *ACS Appl. Mat. & Interf.* **2010**, 7, 1945.