

## ESTUDO DA EFETIVIDADE DA UTILIZAÇÃO DE FIBRAS NANOESTRUTURADAS DE TiO<sub>2</sub> COMO FOTOCATALISADORES PARA A GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

L. G. Soares, C. Wuttke, C. P. Bergmann, A. K. Alves

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Laboratório de Materiais  
Cerâmicos

Av. Osvaldo Aranha 99 sala 705, Porto Alegre- RS, Brasil, 90035-190

[lugoes.soares@gmail.com](mailto:lugoes.soares@gmail.com)

### RESUMO

*A fotocatalise amplamente empregada no tratamento de efluentes, descontaminação ambiental, degradação de poluentes e purificação de água residuária, vem surgindo também como uma alternativa para a geração de hidrogênio, como fonte de energia limpa. A utilização de fontes renováveis para a geração de energia adquire relevância pela possibilidade de obter-se energia renovável, inesgotável, com redução dos impactos ambientais, e que não polui o meio ambiente. Neste trabalho fibras nanoestruturadas de TiO<sub>2</sub> obtidas por electrospinning, foram tratadas termicamente a 650, 700, 750 e 800 °C, e sua atividade fotocatalítica foi avaliada. A técnica de difração de raios X (DRX) foi empregada na determinação da estrutura cristalina formada e tamanho de cristalito e a morfologia das fibras foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET). Os resultados obtidos indicam que as fibras sintetizadas, contendo a fase anatase possuem atividade fotocatalítica e podem ser aplicadas na produção de hidrogênio.*

Palavras Chave: Energia, Fotocatálise, *Electrospinning*.

### INTRODUÇÃO

A fotocatalise faz parte dos processos oxidativos avançados, onde uma reação química é acelerada na presença de um catalisador que é ativado na presença de luz <sup>(1,2)</sup>. Vem surgindo como uma opção para a degradação/mineralização de poluentes orgânicos. Pode ser aplicada a uma

série de reações, que são: reações gasosas, fases orgânicas líquidas puras ou soluções aquosas<sup>(2,3)</sup>.

Durante a fotocatalise radiais hidroxila são gerados através da excitação de semicondutores constantemente expostos a luz solar ou artificial, no qual o TiO<sub>2</sub> utilizado como catalisador, está sob constante irradiação UV e o oxigênio funciona como agente oxidante do sistema<sup>(1,2,3)</sup>.

Dentre os vários semicondutores empregados como fotocatalisadores, o mais comumente utilizado na degradação/mineralização de poluentes orgânicos é o TiO<sub>2</sub>, devido as sua alta atividade, grande área de superfície, baixo peso e baixa tendência de aglomeração. Assim, neste trabalho fibras nanoestruturadas de dióxido de titânio foram utilizadas como catalisador, onde pretende-se avaliar a atividade fotocatalítica das mesmas, tratadas termicamente em diferentes temperaturas e relacionar estas propriedade à sua composição e às suas características morfológicas.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 1 mostra o fluxograma das etapas necessárias para a síntese, avaliação da atividade fotocatalítica e caracterização das fibras nanoestruturadas de TiO<sub>2</sub>. Neste trabalho fibras nanoestruturadas de TiO<sub>2</sub> foram sintetizadas pelo método de *electrospinning* utilizando uma solução precursora que consiste de ácido acético, propóxido de titânio (Tip) e uma solução alcoólica contendo 10%p/v de polivinil pirrolidona (PVP). Estas fibras foram submetidas ao tratamento térmico de 650, 700, 750 e 800° C para remoção do veículo polimérico e formação do óxido de titânio. E, avaliadas quanto a sua atividade fotocatalítica através da degradação do alaranjado de metila.

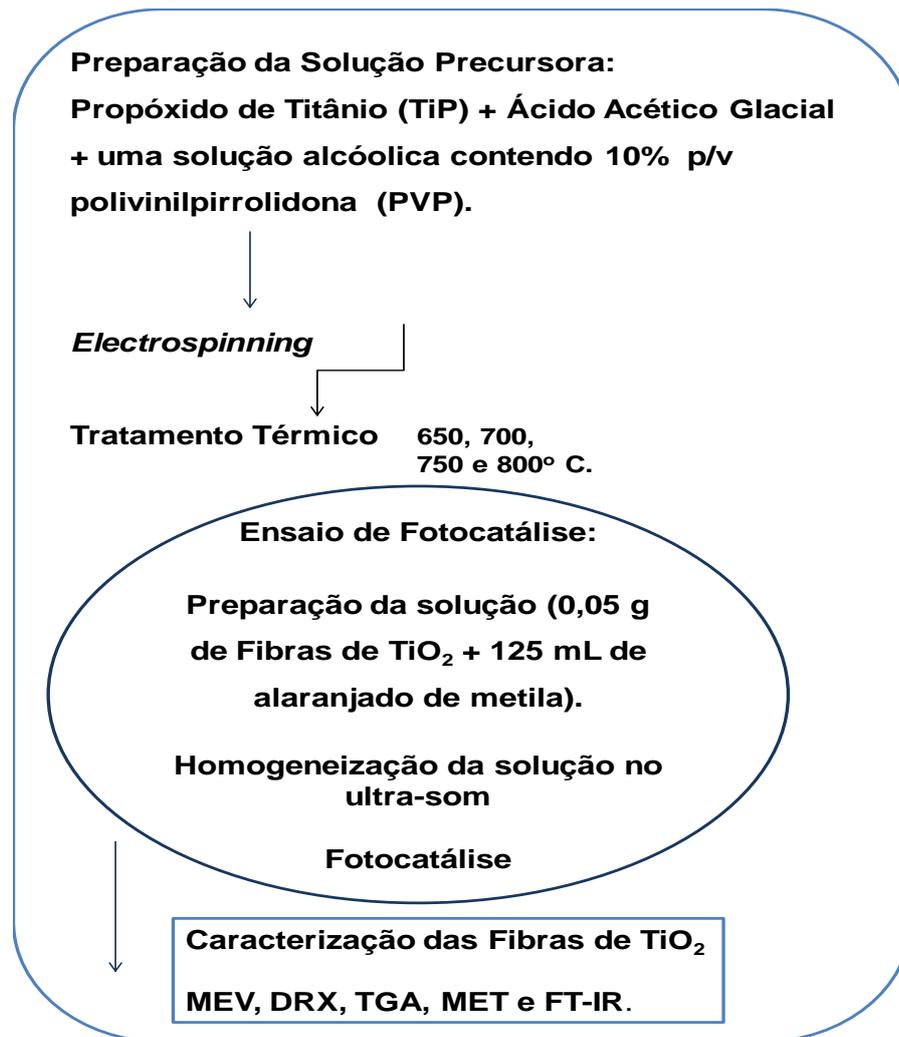


Figura 1. Esquema em forma de fluxograma das etapas envolvidas na realização do presente trabalho.

### Electrospinning

O equipamento utilizado no processo de *electrospinning* é mostrado na Figura 2 e, consiste basicamente de três componentes: uma fonte de alta tensão (entre 5 a 50 KV), um coletor e um dispositivo de controle de fluxo. Durante o processo de *electrospinning* a combinação de forças de repulsão e tensão superficial forma um cone de Taylor que ejeta o fluido que formará fibras de diâmetro reduzido no coletor<sup>(4,5)</sup>.

Para produção das fibras, primeiramente foi feita uma solução precursora contendo 2,5 ml de propóxido de titânio (TIP), 2,0 ml de ácido acético glacial e 5 ml de uma solução alcoólica contendo 10% em peso de polivinilpirrolidona (PVP). Em seguida uma seringa plástica de 5 mL, conectada

a uma agulha hipodérmica de aço inox, foi preenchida com esta solução precursora. A agulha foi conectada à fonte de alta tensão. A distância entre a ponta da agulha e do coletor cilíndrico foi de 12 cm. Aplicou-se uma tensão de 13,5 kV. Uma bomba de fusão controlou o fluxo da solução precursora (1,8 mL/h). As fibras foram coletadas por 30 minutos.

A solução precursora foi obtida através de uma solução alcoólica contendo 10% de polivinil pirrolidona (PVP) que foi preparada através da adição, aos poucos, de 10 g do polímero em um béquer contendo 100 ml de álcool etílico, sem aquecimento e sob constante agitação magnética, até que todo o polímero estivesse completamente dissolvido [4,5].

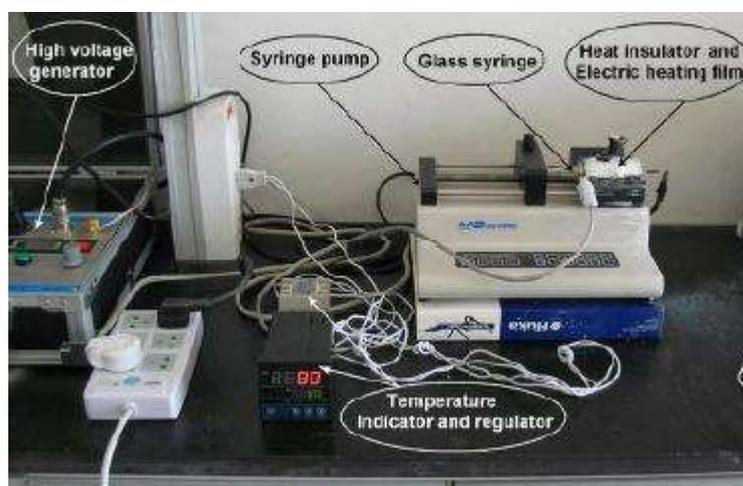


Figura 2: Equipamentos para montagem de um sistema de *electrospinning*.

### Tratamento Térmico

As fibras obtidas foram submetidas a temperaturas de 650, 700, 750 e 800 °C, visando a remoção do veículo polimérico e a formação do óxido de TiO<sub>2</sub>. Para isto foi utilizado um forno elétrico, tipo mufla, com patamar de 1 hora. A taxa de aquecimento utilizada foi de 1,4 °C/h.

### Métodos de Caracterização

As fibras obtidas foram caracterizadas através de difração de raios X para determinação das fases presentes e tamanho de cristalito, a técnica de

microscopia eletrônica de varredura e transmissão foi utilizada para a detecção da morfologia das fibras e, a atividade fotocatalítica foi avaliada através de ensaios de degradação de uma solução 20 ppm de alaranjado de metila, sob iluminação UV.

As análises de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro da marca PHILIPS, modelo X'PERT, com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , operando com uma tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, velocidade de 0,05 °/min e com um passo de 1 seg em uma faixa de 5 a 75 °.

A morfologia das fibras foi observada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e da microscopia eletrônica de transmissão. O microscópio eletrônico de varredura utilizado é um JEOL JSM 6060, que opera numa tensão de 0,1 a 30 kV, podendo ser utilizado em observações convencionais de imagem em elétrons secundários (SEI). O microscópio eletrônico de transmissão (MET) utilizado na análise das amostras é um JEOL JEM 1200Exll. Ele opera numa tensão entre 80 Kv e 100 Kv, munido de uma câmera CCD, possui resolução para imagem no ponto de 0,45 nm e para resolução de linha de 0,20 nm. A faixa de magnificação de 50x a 500.000x. As amostras foram preparadas através da dispersão das fibras de  $\text{TiO}_2$  em acetona, com o auxílio do ultrassom.

Os ensaios de fotocatalise foram realizados em um reator fotocatalítico, onde a radiação foi obtida através de 12 lâmpadas UV-A de 8W marca (Xelux F8T5/BLB - *black light*), um agitador magnético, um sistema de aeração e um banho termostático<sup>(4,5)</sup>.

Para a realização do experimento foi preparada uma mistura de 50 mg de fibras nanoestruturadas de dióxido de titânio adicionadas de 125 ml da solução de alaranjado de metila (20 ppm). A mistura foi colocada em um ultra-som, em um local escuro, por 15 minutos para homogeneização. A seguir, foi coletada uma amostra de 4 mL desta solução. A solução foi então colocada no reator, sob constante agitação e temperatura (30 °C). Fez-se borbulhar ar durante a exposição à luz UV. A cada 5 minutos amostras de 4 mL foram coletadas, filtradas e colocadas em cuvetas para posteriormente serem analisadas por espectrofotometria.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

De acordo com a Figura 3 a e b é possível identificar que a imagem de microscopia eletrônica de varredura das fibras sem calcinação (a) estão aleatoriamente dispersas e possuem diâmetros maiores ( $0,41 \mu\text{m}$ ) e a imagem de fibras tratadas termicamente a  $800^\circ\text{C}$  (b) apresentam diâmetros reduzidos ( $0,25 \mu\text{m}$ ) e uma tendência à uniformidade.

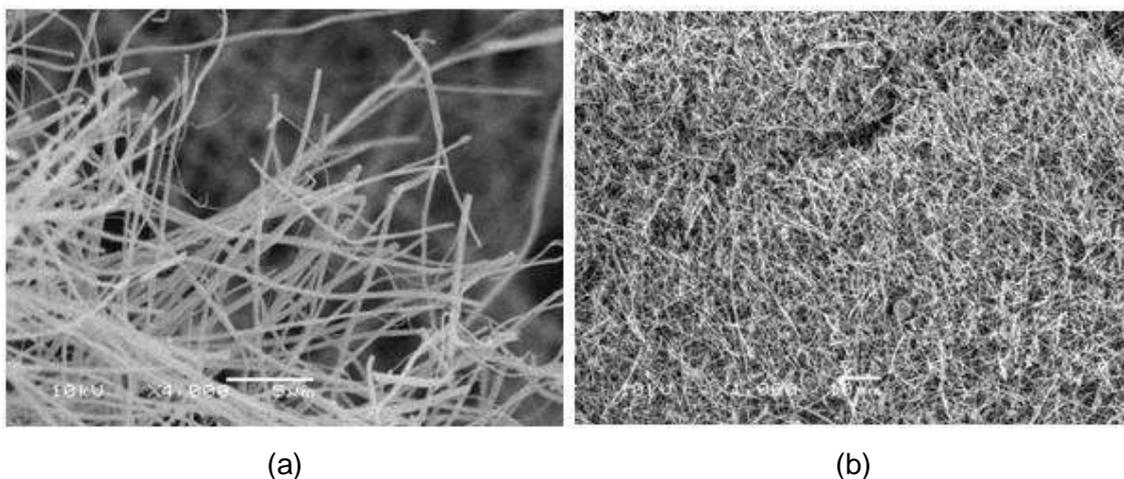


Figura 3: Micrografias de Fibras de  $\text{TiO}_2$  (a) sem calcinação e (b) as tratadas termicamente a  $800^\circ\text{C}$ .

A Figura 4 apresenta micrografias de fibras de  $\text{TiO}_2$ , tratadas à temperatura de  $650$ ,  $700$ ,  $750$  e  $800^\circ\text{C}$ , realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão (MET).

Sabe-se que até a temperatura de  $700^\circ\text{C}$  tem-se somente a presença da fase anatase e, o aumento da temperatura provoca um crescimento dos nanocristais de anatase, até a transformação desses cristalitos para a fase rutilo [6].

A elevação da temperatura além da modificação quanto as fases presentes também ocasiona alterações na morfologia das fibras. As fibras obtidas em temperaturas acima de  $700^\circ\text{C}$  apresentaram morfologia diferente no que diz respeito ao teor de rutilo, quanto mais quantidade de rutilo, mais porosa se torna a superfície da fibra, ou seja, a natureza porosa aumenta com o aumento do teor de rutilo presente nas fibras de  $\text{TiO}_2$  [6,7].

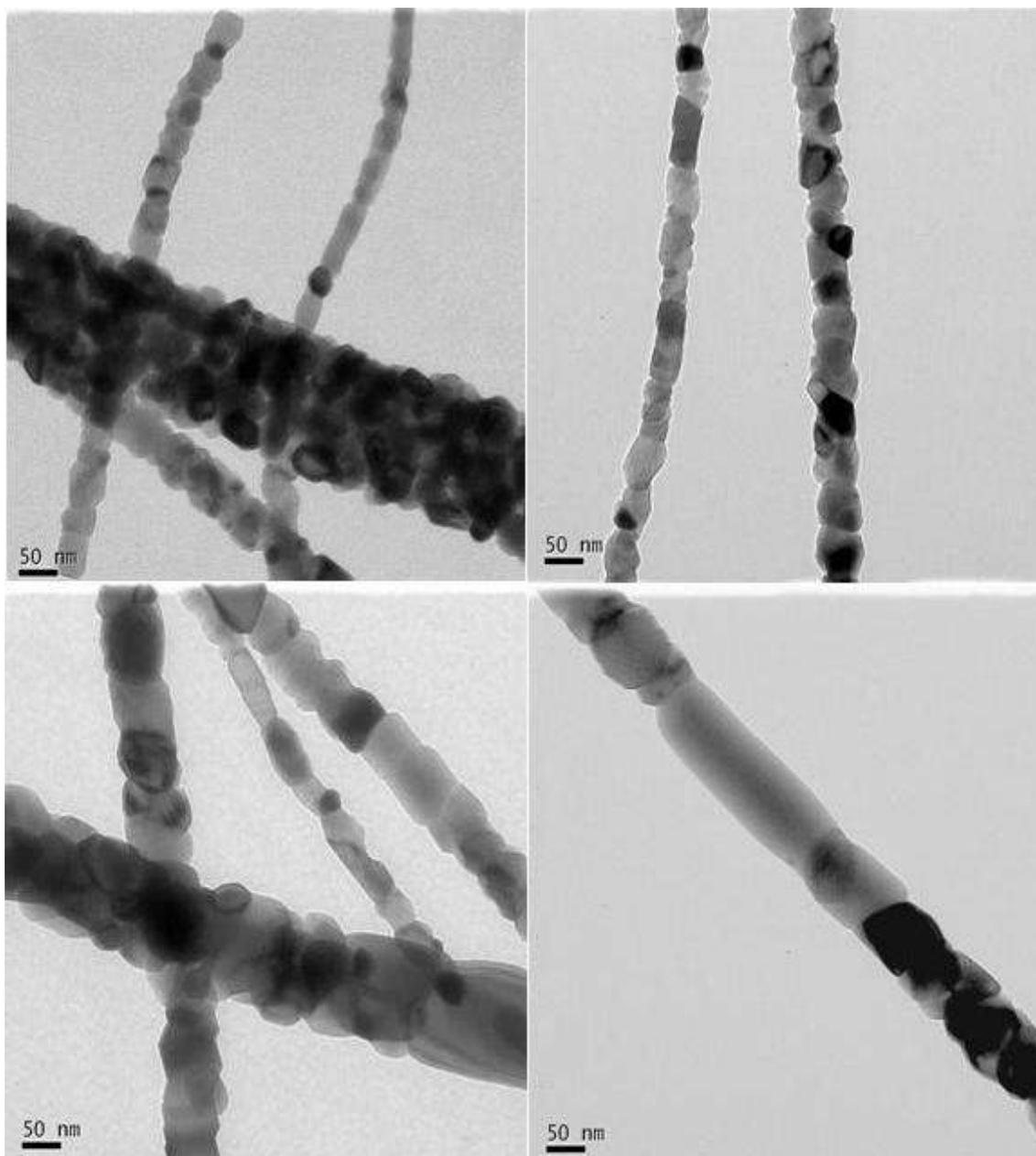


Figura 4. MET de fibras nanoestruturadas de  $\text{TiO}_2$  tratadas à temperatura de 650, 700, 750 e 800 °C.

A Figura 5 apresenta os resultados dos ensaios de difração de raios X das fibras de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas por *electrospinning*, após o tratamento térmico a 650, 700, 750 e 800 °C. Através do difratograma é possível identificar as fases anatase e rutilo. Até 700 °C somente a fase anatase foi identificada.

Tratamentos térmicos superiores a 750 °C produzem uma mistura de anatase e rutilo, sendo que a fase rutilo é mais densa em relação à fase anatase, pois a estrutura do rutilo é mais estável para o  $\text{TiO}_2$ , em decorrência da tendência do  $\text{TiO}_2$  em permanecer na sua forma mais estável (rutilo) [6,7,8].

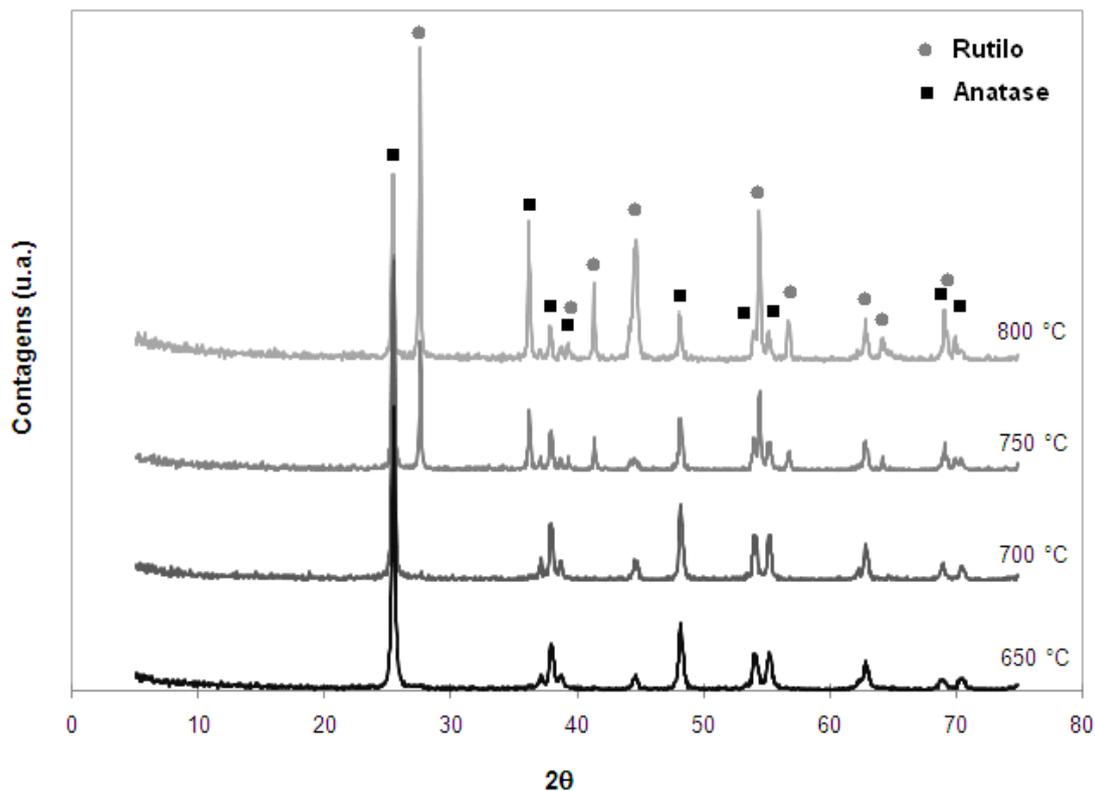


Figura 5: Difratograma das fibras após tratamento térmico.

A Figura 6 (a) mostra a concentração relativa da solução de alaranjado de metila durante o ensaio fotocatalítico, baseado numa solução com 125 ml (20 ppm) do corante alaranjado de metila acrescido de 0,05 g de fibras de TiO<sub>2</sub> tratadas termicamente a 650, 700, 750 e 800 °C, e a Figura 6 (b), mostra os resultados do ensaio de fotocatalise, realizado com as mesmas especificações da Figura 6 (a) , apenas com a diferença na quantidade de fibras de TiO<sub>2</sub>, ao invés de 0,05 g tem-se 0,1 g de fibras.

É possível observar que quanto maior a temperatura de sinterização, menor fotoatividade das fibras sintetizadas. Este fato pode ser associado ao aumento da quantidade de rutilo presente nas fibras tratadas termicamente a temperaturas mais elevadas<sup>[7]</sup>.

Analisando os gráficos, nota-se que à medida que aumenta a temperatura de calcinação das fibras de TiO<sub>2</sub>, diminui a atividade fotocatalítica das mesmas. A diminuição na fotoatividade das fibras sintetizadas, está associada ao aumento da quantidade de rutilo presente nas fibras de TiO<sub>2</sub><sup>[7]</sup>.

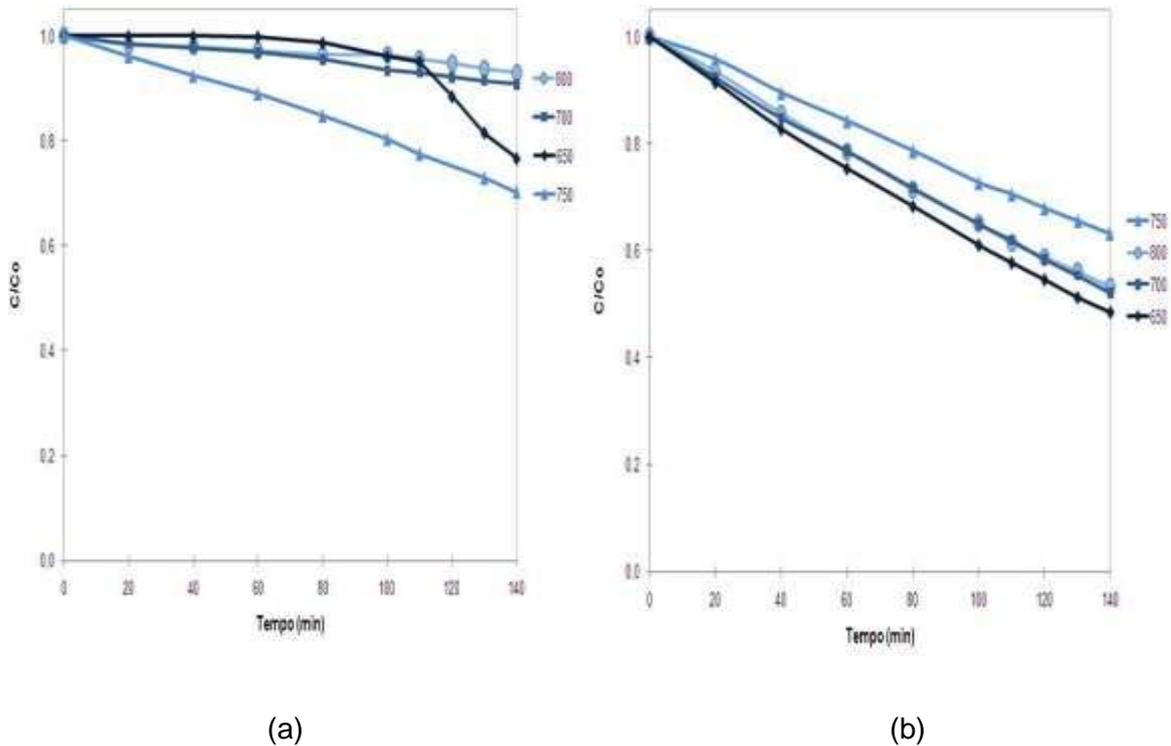


Figura 6: Atividade Fotocatalítica de fibras de  $\text{TiO}_2$  tratadas em diferentes temperaturas: (a) conteúdo de catalisador 0,05 g, (b) conteúdo de catalisador 0,1 g.

## CONCLUSÕES

A técnica de *electrospinning* foi eficiente na produção de fibras nanoestruturadas de  $\text{TiO}_2$ .

Através das imagens de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão foi possível identificar que as fibras sem calcinação apresentaram diâmetros maiores quando comparadas as que foram tratadas termicamente a 800 °C.

Dentre as fibras de  $\text{TiO}_2$  estudadas, as que apresentaram melhor atividade fotocatalítica em luz UV foram as fibras tratadas à temperatura de 650° C, pois a fotoatividade das fibras está diretamente associada a fase cristalina formada.

As amostras mais fotoativas foram tratadas termicamente a 650 e 700 °C, tratamentos térmicos acima de 700° C apresentaram além da fase anatase a fase rutilo, o que ocasionou uma redução na atividade fotocatalítica das fibras.

Os resultados obtidos indicam que as fibras sintetizadas, contendo a fase anatase, ou seja, tratadas à temperatura de 650° C possuem somente a fase anatase e, portanto maior atividade fotocatalítica e podem ser aplicadas à produção de hidrogênio.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa ANP-PPH pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

1. SOUZA, E. E. S. **Degradação fotocatalítica de derivados de petróleo em águas subterrâneas: estudo da influência do etanol.** 2009, 121p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos – Engenharia de Processos) – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos, PEP/SE, Aracaju.
2. Hermann, J. M. **Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications.** Catalysis Today v.53, p.115-129,1999.
3. Nogueira, R. F. P. e Jardim, W. F. **A Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental.** Química Nova, v.21, n.1, p.69-72, 1997.
4. ALVES, A. K.; Berutti, F.A.; Clemens, F.J.; Graule, T.; Bergmann, C.P. **Photocatalytic activity of titania fibers obtained by *electrospinning*.** Materials Research Bulletin, v. 44, p.312–317, 2009.
5. ALVES, A. K. **Obtenção de micro e nanofibras de TiO<sub>2</sub> por *electrospinning*: caracterização de propriedades e atividade fotocatalítica.** 2008, 136p. Tese (Doutorado em Engenharia – Ciência e Tecnologia dos Materiais)– Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, PPGE3M/RS, Porto Alegre.
6. Boery, M. N. **Obtenção controlada das nanopartículas e das fases cristalinas do dióxido de titânio.** 2011. 74p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica- Materiais e Processos de Fabricação) - SP/Campinas.
7. Viswanathamurthi, P.; Bhattarai, N.; Kim, C.K.; Kim, H.Y.; Lee, D.R. Ruthenium doped TiO<sub>2</sub> fibers by *electrospinning*. Inorganic Chemistry Communications, n.7, p.679–682, 2004.
8. Almeida, W. M. **Síntese e avaliação da atividade fotocatalítica do Ag<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> na degradação de corante.** 2012. 78p. Dissertação (Mestrado – Ciência e Tecnologia Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental do Centro de Ciência e Tecnologia da UEPB/Paraíba.

## STUDY OF THE EFFECTIVENESS OF THE USE OF FIBER NANOSTRUCTURED TiO<sub>2</sub> PHOTOCATALYSTS HOW TO GENERATE HYDROGEN

### ABSTRACT

The photocatalysis widely used in wastewater treatment, environmental decontamination, degradation of pollutants and purifying wastewater, also has emerged as an alternative for the generation of hydrogen as a clean energy source. The use of renewable sources for power generation becomes relevant for the possibility of obtaining renewable, inexhaustible, reducing environmental impacts, and that does not pollute the environment. In this work, nanostructured TiO<sub>2</sub> fibers obtained by *electrospinning*, were annealed at 650, 700, 750 and 800 °C, and its photocatalytic activity was evaluated. The technique of X-ray diffraction (XRD) was used to determine the crystal structure and formed crystallite size and morphology of the fibers was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and transmission (TEM). The results indicate that the fibers synthesized containing the anatase have photocatalytic activity and can be applied in the production of hydrogen.

Key-words: Hydrogen, Activity Photocatalytic, Photocatalysis, *Electrospinning*.