

VERIFICAÇÃO DA FOTOATIVIDADE DE NANOFIBRAS DE TiO₂ OBSERVADAS ATRAVÉS DA DESCOLORAÇÃO DO CORANTE ALARANJADO DE METILA

L. G. Soares, C. P. Bergmann, A. K. Alves
Av. Osvaldo Aranha 99 sala 705, Porto Alegre- RS, Brasil, 90035-190
lugoessouares@gmail.com

*A fotocatalise faz parte dos Processos Oxidativos Avançados, que são aqueles que se baseiam na formação de radicais hidroxila (*OH). O seu mecanismo básico de atuação envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. A fotocatalise têm sido 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. Neste trabalho fibras nanoestruturadas de TiO₂ 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 podem ser aplicadas á produção de hidrogênio.*

Palavras Chave: Fotocatalise, Dióxido de Titânio (TiO₂), Gases Poluentes
Electrospinning.

INTRODUÇÃO

Os processos fotocatalíticos começaram a ser estudados a partir da década de 70, quando Fujishima e Honda relataram a fotodecomposição da água em eletrodo de TiO₂ irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio ^[1,2].

Os trabalhos que vieram após a descoberta de Fujishima e Honda, estavam canalizados para a produção de hidrogênio como um combustível limpo, a partir da água utilizando a energia solar. Pois, com o uso de fontes renováveis de energia além de se reduzir os impactos ambientais gerados, também não ocorre emissão de gases poluentes para a atmosfera ^[1,2].

Dentre os tratamentos químicos, têm-se os Processos Oxidativos Avançados, que alteram a estrutura química dos poluentes e envolvem a geração e uso de agentes oxidantes fortes, principalmente radicais hidroxilas.

Dentro deste contexto, a fotocatalise surge como uma opção economicamente viável para o tratamento de efluentes industriais, os quais normalmente contém substâncias tóxicas, não-biodegradáveis e em pequenas concentrações, o que muitas vezes inviabiliza o tratamento pelas técnicas convencionais [2,3].

A fotocatalise heterogênea é um processo em que há a combinação de fotoquímica e catálise, no qual se faz necessário a presença de luz e de um catalisador para conduzir a reação química. Uma reação fotoquímica é um processo que deve ser precedido por absorção de radiação com uma quantidade de energia apropriada por uma molécula ou partícula [3].

Considerando este panorama, a demanda e necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias para a geração de energia e o alto custo de implementação de outros processos de tratamento, este trabalho tem como objetivo sintetizar fibras nanoestruturadas de TiO_2 por *electrospinning*, e verificar a fotoatividade das nanofibras de TiO_2 na descoloração do corante alaranjado de metila, utilizando a fotocatalise heterogênea.

MATERIAS E MÉTODOS

A Tabela 1 mostra a lista dos precursores utilizados no presente trabalho.

Tabela1. Principais substâncias usadas e suas funções.

SUBSTÂNCIAS	FUNÇÃO
Propóxido de Titânio (IV) [98%]	Precursor
Ácido Acético Glacial	Catalisador na hidrólise
Polivinil Pirrolidona (PVP)	Ajuste da viscosidade e formador das fibras
Álcool Etilico	Principal solvente da solução
Água Deionizada	Diluição
Alaranjado de Metila	Corante

Método de síntese das fibras de TiO_2

Primeiramente foi feita uma solução precursora, contendo 2,5 ml de tetraisopropóxido de titânio (TIP), 2,0 ml de ácido acético e 5 ml de uma solução alcoólica contendo 10% polivinilpirrolidona (PVP).

Electrospinning

Geralmente, o sistema de *electrospinning* consiste basicamente de três componentes: uma fonte de alta tensão em Corrente Contínua (CC) conectada eletricamente a um fluido (polímero diluído ou fundido), um coletor (onde podem ser adicionados substratos) e um dispositivo de infusão (“bomba”) para realizar a injeção do fluido armazenado numa seringa convencional dotada de uma agulha ^[4].

Para a síntese das nanofibras de TiO₂ uma solução precursora foi então transferida para uma seringa plástica de 5 mL conectada a uma agulha hipodérmica de aço inox . A agulha foi ligada 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 infusão controlou o fluxo da solução precursora (1,8 mL/h). As nanofibras foram retiradas do coletor, que estava revestido de uma folha de alumínio, a cada 30 minutos e durante 4 horas.

Uma descrição gráfica do princípio de funcionamento da técnica de *electrospinning* pode ser representado pela Figura 1.

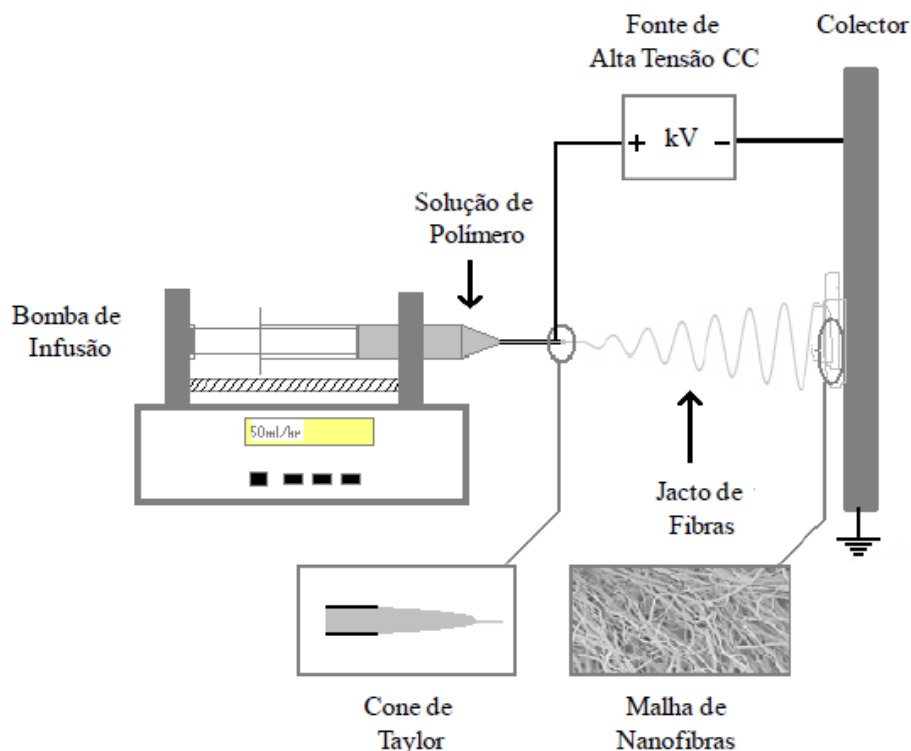


Figura 1. Representação esquemática do processo de *electrospinning*.

Tratamento Térmico

O processo de sinterização ocorreu em um forno elétrico tipo mufla, marca SANCHIS, à temperatura de 650, 700, 750 e 800 °C, com patamar de 1 hora e a taxa de aquecimento de 1,4 °C/h.

Métodos de Caracterização

As nanofibras sintetizadas foram caracterizadas através de difração de raios X para determinação das fases presentes e tamanho de cristalito, a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET) foi utilizada para a detecção da morfologia das nanofibras e, a atividade fotocatalítica foi avaliada através de ensaios de degradação de uma solução 20 ppm de alaranjado de metila, sob iluminação UV.

As amostras de nanofibras de TiO₂ foram caracterizadas por difratometria de raios X em um difratômetro da marca PHILIPS, modelo X'PERT, utilizando-se fonte de radiação CuK α , 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 fórmula de Scherrer, Equação 1, foi empregada para a determinação do tamanho de cristalito, por meio da largura integral dos picos, realizada com o auxílio do programa WinFitt® (versão 1.2), a partir da difração de raios X.

$$D_C = \frac{0,89 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Equação 1

Onde:

D_C é o tamanho do cristalito;

λ é o comprimento de onda dos raios X;

β é a largura do pico mais intenso à meia altura e

θ é o ângulo de difração (utilizando o pico mais intenso do TiO₂).

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). As amostras foram fixadas em porta amostras com fita dupla face e recobertas com ouro (*sputtering*) visando elevar a condutividade do material e possibilitar melhores imagens da superfície das fibras. O microscópio eletrônico de transmissão (MET) utilizado na análise das amostras é um JEOL JEM 1200ExII. 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 nanofibras de TiO₂ em acetona, com o auxílio do ultrassom.

A área superficial específica, o volume de poros e a distribuição de tamanho de poros das amostras de nanofibras de TiO₂, STT e as tratadas à temperatura de 650, 700, 750 e 800 °C, foram determinadas através da técnica de adsorção de N₂ a temperatura de -196°C (nitrogênio líquido). O equipamento utilizado na análise das amostras foi um TriStar II 3020 da Micrometrics. As áreas superficiais específicas foram estabelecidas pelo método Brunnauer, Emmet e Teller (BET) e, o diâmetro e volume de poros foram calculados através do método Barret-Joyner-Halenda (BJH).

O desempenho fotocatalítico das nanofibras de TiO₂ foi determinado mediante a degradação do corante alaranjado de metila em presença do P25-Evonik e das fibras nanoestruturadas de TiO₂, obtidas através da técnica de *electrospinning* e, tratadas termicamente a 650, 700, 750 e 800 °C. Depois as nanofibras foram comparadas com uma amostra de TiO₂, pó comercial P25-Evonik.

O corante utilizado durante o ensaio de fotocatalise foi o alaranjado de metila. O alaranjado de metila é um corante aniônico pertencente ao grupo dos azocorantes [5].

A Figura 2 mostra a estrutura química do corante alaranjado de metila.

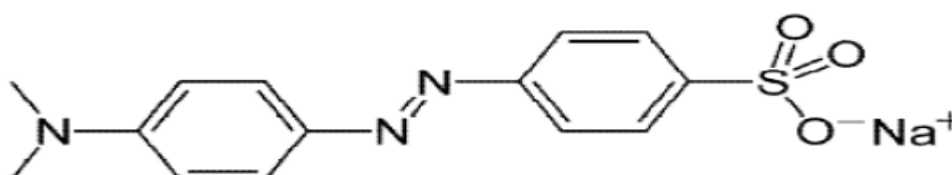


Figura 2: Estrutura química do corante alaranjado de metila.

Para a realização dos testes fotocatalíticos foi utilizado um reator, sob constante radiação, proporcionada por 12 lâmpadas UV-A de 8 W marca (Xelux F8T5/BLB- *black light*), 6 lâmpadas foram dispostas na parte interna, no lado esquerdo do semi-cilindro e 6 lâmpadas foram dispostas na parte interna, no lado direito do semi-cilindro. Os dois semi-cilindros possuem superfície interna refletora. Os demais componentes do reator fotocatalítico compreendem um agitador magnético, um sistema de aeração de ar comprimido e um banho termostático.

Nesse sistema foi analisado o desempenho das nanofibras de TiO₂ na degradação do corante alaranjado de metila nas condições de: uma mistura de 125 ml da solução de alaranjado de metila (20 ppm) acrescida de 50 e 100 mg de fibras nanoestruturadas de dióxido de titânio. 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 um espectrofotômetro. De acordo com os valores, obtidos por espectrofotometria, o corante alaranjado de metila apresenta a máxima absorção radiação por volta do pico em aproximadamente 465 nm.

A fotoatividade das nanofibras de TiO₂ na descoloração do corante alaranjado de metila foi observada mediante a construção do gráfico de 1-(C/Co) versus o tempo em minutos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 apresenta os resultados dos ensaios de difração de raios X das fibras nanoestruturadas de TiO₂ 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 TiO_2 , em decorrência da tendência do TiO_2 em permanecer na sua forma mais estável (rutilo) [3].

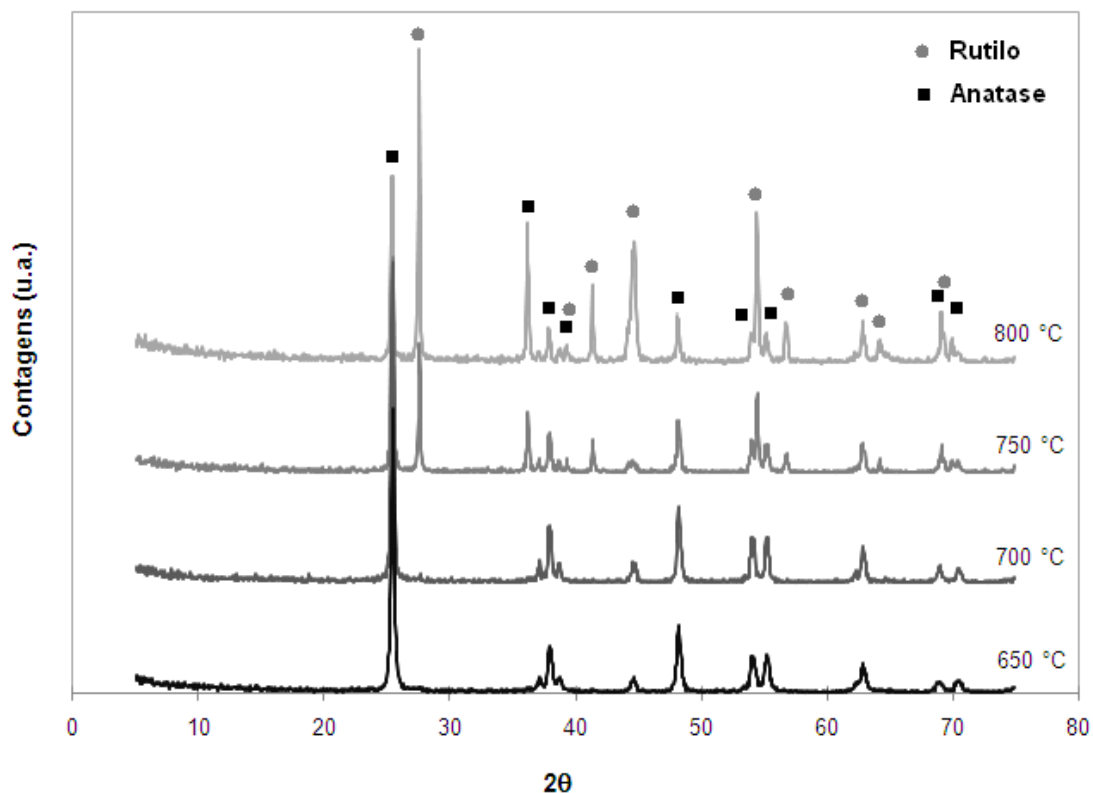
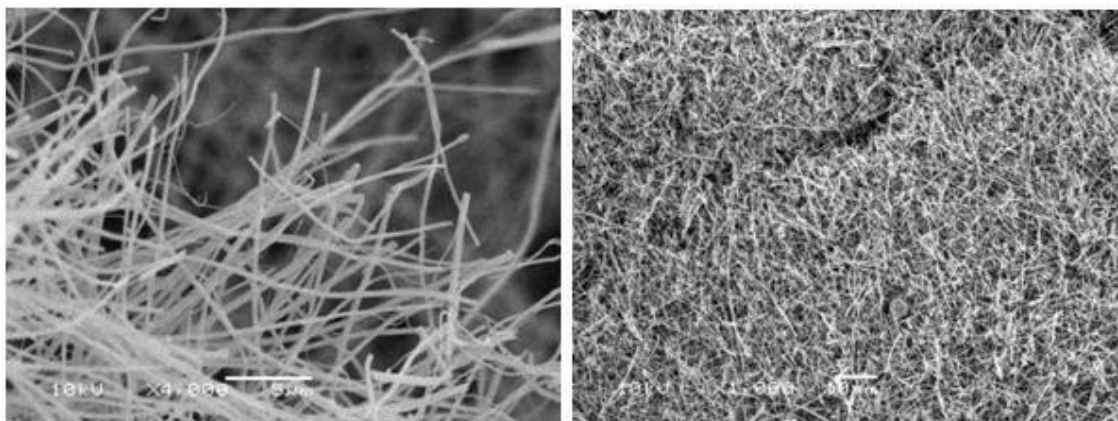


Figura 3. Difratoograma das fibras nanoestruturadas de TiO_2 após o tratamento térmico a 650, 700, 750 e 800 °C.

Observando a Figura 4 a e b, nota-se que a imagem de microscopia eletrônica de varredura das nanofibras de TiO_2 antes do tratamento térmico (a) estão aleatoriamente dispersas e possuem diâmetros maiores ($0,41 \mu\text{m}$) e a imagem de nanofibras de TiO_2 tratadas à temperatura de 800 °C (b) apresentam diâmetros menores ($0,25 \mu\text{m}$) e uma propensão à uniformidade.



(a)

(b)

Figura 4. Micrografias de Fibras de TiO_2 (a) sem tratamento térmico e (b) as tratadas à temperatura de 800°C .

Analisando as imagens de MET da Figura 5, é possível verificar que conforme as nanofibras são submetidas ao tratamento térmico, estas começam a apresentar um diâmetro menor e a adquirir uma superfície menos suave. Com a elevação da temperatura de tratamento térmico, há uma redução no diâmetro das nanofibras e um aumento no tamanho dos grãos que as constituem.

As imagens de MET das nanofibras de TiO_2 calcinadas à temperatura de 650, 700, 750 e 800°C , mostram que todas amostras são compostas de cristais nanométricos e, a presença destes cristais confirmam que os cristalitos das amostras de nanofibras de TiO_2 , observados por difração de raios X, existem como cristalitos individuais interligados na forma anatase.

Através das micrografias apresentadas pode ser observado que as nanofibras parecem consistir de partículas ou cristais interligados.

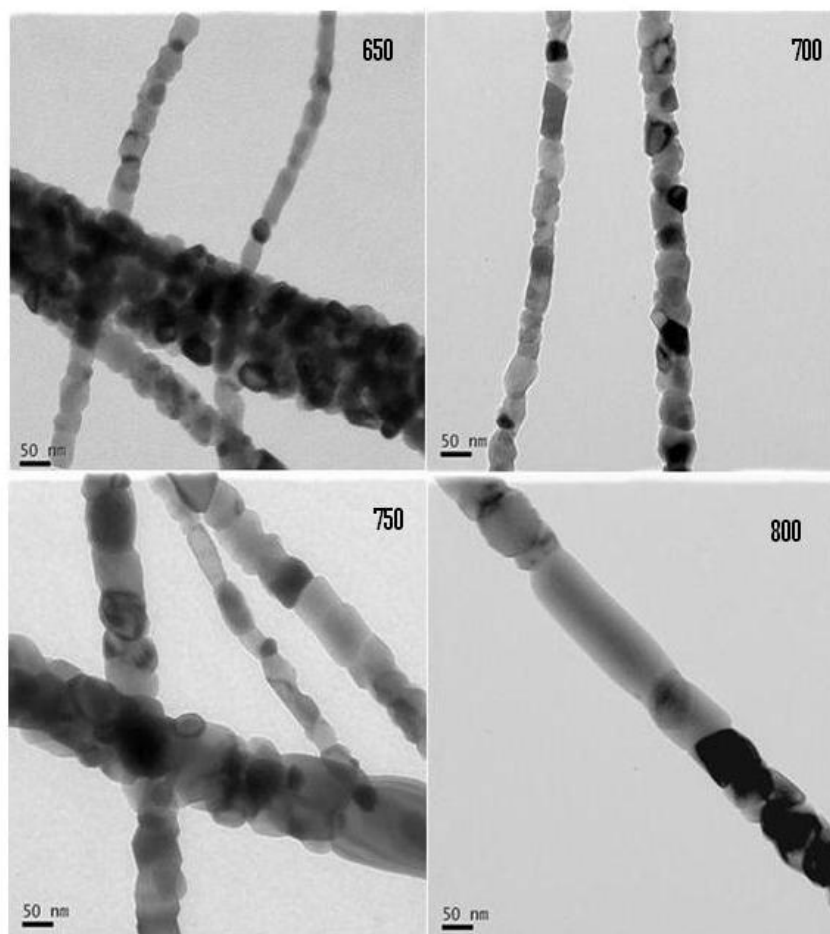


Figura 5. MET de fibras obtidas por *electrospinning* tratadas à temperatura de a) 650, b) 700, c) 750 e d) 800 °C.

A Tabela 2 apresenta os valores obtidos para a área superficial, volume e diâmetro do poro, realizada em nanofibras de TiO_2 antes do tratamento térmico e após o tratamento à temperatura de 650, 700, 750 e 800 °C, determinadas por BET e por BJH, respectivamente.

Tabela 2. Valores de área superficial, volume de poro e diâmetro de poro das nanofibras de TiO_2 STT e as calcinadas à 650, 700, 750 e 800 °C.

Amostras	Área (m^2/g)	Volume do poro (cm^3/g)	Diâmetro do poro (nm)
Fibras STT	4,48	0,011	15,8
Fibras 650 °C	33,6	0,14	14,8
Fibras 700 °C	27,5	0,13	17,7
Fibras 750 °C	19	0,099	20,2
Fibras 800 °C	9,8	0,051	25,8

O aumento na temperatura de calcinação ocasiona diminuição nos volumes totais de poros, aumento no diâmetro médio dos poros e uma diminuição da área superficial, consequência da sinterização dos microporos.

Os dados da Tabela 2 ratificam isso, pois as nanofibras de TiO_2 tratadas à temperatura de $650\text{ }^\circ\text{C}$ apresentaram, inicialmente, volume de poros $0,14\text{ cm}^3/\text{g}$ e com a elevação da temperatura ocorreu uma redução até $0,05\text{ cm}^3/\text{g}$. O diâmetro médio dos poros aumentou de $14,8$ para $25,8\text{ nm}$ e a área superficial diminuiu de $33,6$ para $9,8\text{ m}^2/\text{g}$.

A Figura 6 mostra a efetividade das nanofibras de TiO_2 na degradação do corante alaranjado de metila durante o ensaio fotocatalítico. Inicialmente foi preparada uma solução 125 mL (20 ppm) do corante alaranjado de metila acrescido de $0,05\text{ g}$ de fibras de TiO_2 tratadas termicamente a $650, 700, 750$ e $800\text{ }^\circ\text{C}$ e do padrão P25. A Figura 7 mostra os resultados do ensaio de fotocatalise realizado nas mesmas condições, mas com a diferença na quantidade de nanofibras de TiO_2 , onde utilizou-se $0,1\text{ g}$ de fibras.

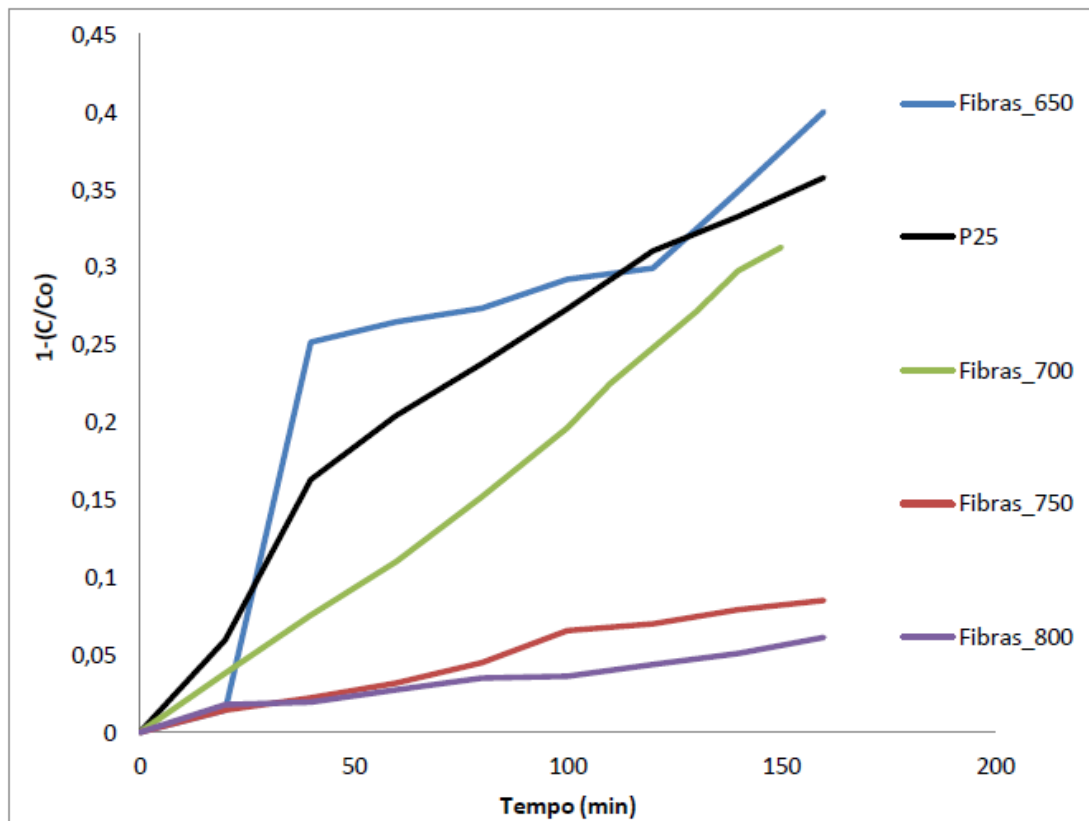


Figura 6. Concentração relativa do corante durante o ensaio fotocatalítico em presença de $0,05\text{ g}$ de fibras de TiO_2 tratadas termicamente à $650, 700, 750$ e $800\text{ }^\circ\text{C}$ e do padrão P25.

Observando as Figuras 7 e 8 percebe-se que ocorre a degradação do corante alaranjado de metila sob a ação das nanofibras de TiO_2 sintetizadas por *electrospinning* e do padrão P25.

As fibras nanoestruturadas de TiO_2 que mostraram maior eficiência na descoloração do corante alaranjado de metila foram as nanofibras tratadas à temperatura de 650 e 700 °C, que possuíam 100% de anatase em suas estruturas, propiciando melhor ação na degradação do alaranjado de metila [3].

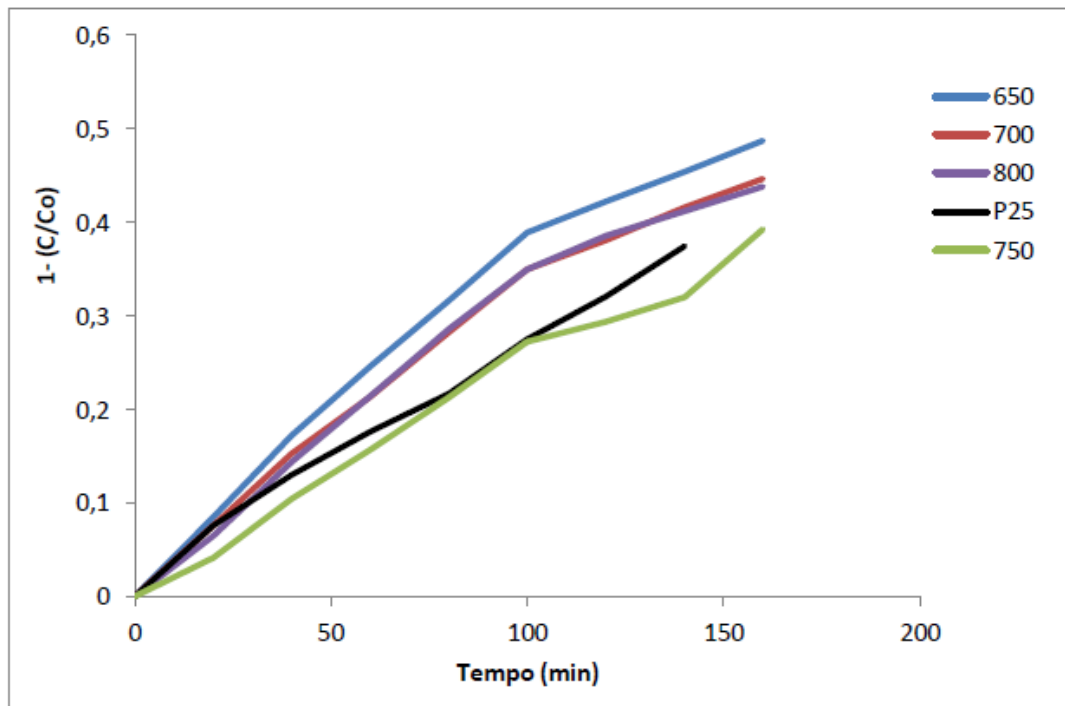


Figura 7. Concentração relativa do corante durante o ensaio fotocatalítico em presença de 0,1 g de fibras de TiO_2 tratadas termicamente à 650, 700, 750 e 800 °C e do padrão P25.

CONCLUSÕES

As nanofibras de TiO_2 sintetizadas por *electrospinning* se mostraram eficientes na degradação fotocatalítica do alaranjado de metila. Comparando a eficiência das nanofibras de TiO_2 sintetizadas com o padrão P25 nota-se que com a exceção das nanofibras tratadas a temperatura de 650 °C, todas as outras nanofibras de TiO_2 tratadas termicamente à 700, 750 e 800 °C apresentaram eficiência menor ou similar ao padrão P25, na degradação do corante alaranjado de metila, ou seja, estas nanofibras sintetizadas, exceto a calcinada à 650 °C, apresentaram eficiência menores e, precisaram de tempos maiores para a degradação do corante alaranjado de metila.

Os valores obtidos apresentaram excelente concordância com os valores existentes na literatura e podem ser aplicadas a produção de hidrogênio.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

1. Fujishima, A., Honda, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature London**, v.238, n°. 5358, p.37-38, 1972.
2. Hermann, J. M. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. **Topics in Catalysis**, v.34, n°.1, p.49-53, 1999.
3. Ribeiro, P.C.; Lira, H.L.; Sasaki, J.M.; Costa, A.C F. M. Fotocatálise do corante vermelho de metila com TiO₂ obtido pelo método pechini. **Revista Matéria**. ISSN 1517-7076, p.988-996, 2012.
4. Portela, P. M. D. **Montagem e automatização de um sistema de electrospinning**. 2010, 148p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Electrónica Industrial e Computadores) - Escola de Engenharia Departamento de Electrónica Industrial, Universidade do Minho, Braga, Portugal.
5. Davis, R.; Sipp, B. M.; Poggere, P. A.; Montanher, S. F.; Lobo, V. S.; Rosa, M. F. **Comparação de métodos degradativos do azo corante alaranjado de metila**. 51º Congresso Brasileiro de Química. São Luis/MA 09 à 13 de outubro de 2011.

VERIFICATION OF PHOTOACTIVITY TiO₂ NANOFIBER OBSERVED THROUGH DECOLORIZATION METHYL ORANGE

ABSTRACT

Photocatalysis is part of the Advanced Oxidation Processes which are those based on the formation of hydroxyl radicals (*OH). Its basic mechanism of action involves the activation of a semiconductor by sunlight or artificial light. The photocatalysis has been widely used in wastewater treatment, environmental contamination, degradation of pollutants and purifying wastewater, has also emerging as an alternative for the generation of hydrogen as a clean energy source . In this work, nanostructured TiO₂ fibers obtained by *electrospinning*, were heat treated at 650, 700, 750 and 800 °C, and their photocatalytic activity was evaluated. The technique of X-ray diffraction (XRD) was used in determining the formed crystallite size and morphology of fibers and crystalline structure was analyzed by scanning (SEM) and transmission (TEM) electron microscopy. The results indicate that the synthesized fibers can be applied to the production of hydrogen.

Key-words: Photocatalysis, Titanium Dioxide (TiO₂), Gaseous Pollutants, *Electrospinning*.