

AVALIAÇÃO DA FOTOATIVIDADE DE FIBRAS NANOESTRUTURADAS DE TiO₂ TRATADAS EM DIFERENTES TEMPERATURAS

L. G. Soares, 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

lugo.esoares@gmail.com

No presente trabalho o propóxido de titânio foi empregado como precursor na formação de nanofibras de TiO₂, utilizando-se a técnica electrospinning. Um método de fácil manuseio e eficaz para a produção de fibras com diâmetros reduzidos. Utiliza campos elétricos de alta tensão (5-50KV) e baixa corrente (0,5-1µA). Os materiais obtidos, após serem tratados á temperatura de 650, 700, 750 e 800 °C, utilizando uma velocidade de aquecimento de 1,4 ° C/ h, e mantendo-se a temperatura máxima durante 60 minutos, foram caracterizados visando a determinação das fases presentes, morfologia, determinação da energia de band gap, grupos funcionais e, a avaliação da atividade fotocatalítica. Os resultados parciais indicam que as fibras nanoestruturadas de TiO₂ tratadas termicamente à 650 °C, demonstraram serem mais eficientes na degradação do corante alaranjado de metila, provavelmente devido a presença da fase anatase em maior quantidade em suas estruturas.

Palavras Chave: Dióxido de Titânio (TiO₂), Fotocatálise, *Electrospinning*, Fotoatividade, Nanofibras.

INTRODUÇÃO

O dióxido de titânio tem sido amplamente estudado como semicondutor para a remoção de poluentes orgânicos, aplicado na degradação de muitos contaminantes da água, do ar e, na superfície sólida. É um material polimórfico e, de acordo com as condições e da técnica utilizada na sua produção, pode ser monofásico ou bifásico, com predominância de uma das fases ^[1,2,3].

É o fotocatalisador mais utilizado na degradação/mineralização de poluentes orgânico, devido as sua alta atividade, grande área de superfície, baixo peso e baixa tendência de aglomeração, não toxicidade, insolubilidade em água, fotoestabilidade, possibilidade de imobilização sobre sólidos e estabilidade química em uma ampla faixa de pH. Apresenta-se sob três formas polimórficas, a anatase, brookita e rutilo. Dentre estas fases, a anatase parece ser a que possui maior atividade fotocatalítica [1,2,3].

O aumento da utilização de semicondutores na forma de óxidos se deve principalmente por estes possuírem propriedades dielétricas, ferroelétricas e/ou piezoelétricas, consequência da sua polarização espontânea. A aplicação do dióxido de titânio como semicondutor, na forma de nanopartículas, vem recebendo atenção especial e estão demonstrando serem altamente apropriadas em aplicações fotoquímicas avançadas [4].

Durante a fotocatalise radiais hidroxila são gerados através da excitação de semicondutores constantemente expostos a luz solar ou artificial [1,2,3].

No presente trabalho as nanofibras de TiO_2 funcionaram como catalisador durante a fotocatalise, constantemente submetidos à irradiação UV. O oxigênio atua como agente oxidante do sistema.

Assim, este trabalho tem como objetivo sintetizar fibras nanoestruturadas de TiO_2 por *electrospinning*, avaliar a atividade fotocatalítica das nanofibras de TiO_2 em diferentes temperaturas, bem como caracterizá-las quanto a sua morfologia, fases presentes, tamanho de cristalito e estrutura cristalina.

MATERIAIS E MÉTODOS

Electrospinning

Para a ocorrência de um sistema típico de *electrospinning* é necessário uma seringa preenchida com uma solução polimérica conectada na sua extremidade a um capilar (geralmente uma agulha). O conjunto seringa-capilar é posicionado numa bomba de fusão que controla o fluxo de saída da solução do capilar. Sendo assim, o capilar é ligado a uma fonte de alta tensão para aumentar o potencial eletrostático do fluido como mostra a Figura 1. O aumento

do potencial eletrostático aumenta a carga superficial do líquido, isso porque existe um campo elétrico colocado entre o capilar e o coletor [5].

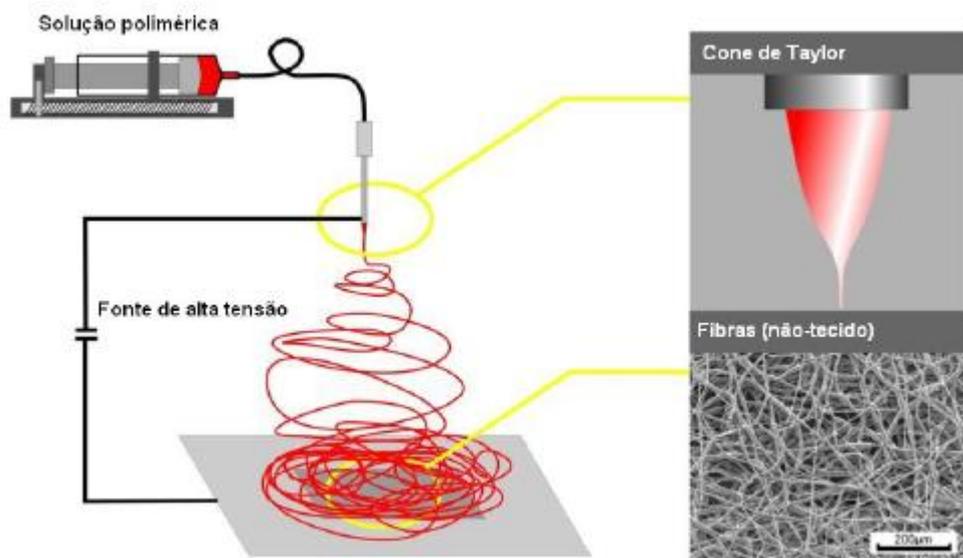


Figura 1. Representação esquemática do funcionamento de um sistema de *electrospinning*.

A metodologia aplicada neste trabalho para a síntese das fibras nanoestruturadas de óxido de titânio envolveu as seguintes etapas:

a) Preparação da solução precursora:

Para produção das fibras, primeiramente foi feita uma solução precursora contendo 2,5 ml de propóxido de titânio (Tip), 2,0 mL ácido acético glacial e 5 mL de uma solução alcoólica contendo 10% em peso de polivinilpirrolidona (PVP). A solução polimérica foi obtida através de uma solução alcoólica contendo 10% de polivinilpirrolidona (PVP – Sigma-Aldrich) que foi preparada através da adição 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 [5].

b) *Electrospinning*

Nesta etapa, o material polimérico proveniente da solução precursora foi colocado em uma seringa plástica de 5 mL e conectada a uma agulha hipodérmica de aço inox. 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 infusão controlou o fluxo da solução precursora (1,8 mL/h). As fibras foram retiradas do coletor a cada 30 minutos, durante 4 horas.

Quando as forças eletrostáticas venceram a tensão superficial da solução polimérica, um jato líquido polimérico passou a ser lançado a partir do bocal e foram depositados no coletor ^[5].

A Figura 2 apresenta o modelo de equipamento utilizado para a síntese das nanofibras de TiO₂ por *electrospinning*. Existem vários outros modelos desenvolvidos e, disponíveis para o processamento das nanofibras por *electrospinning*.

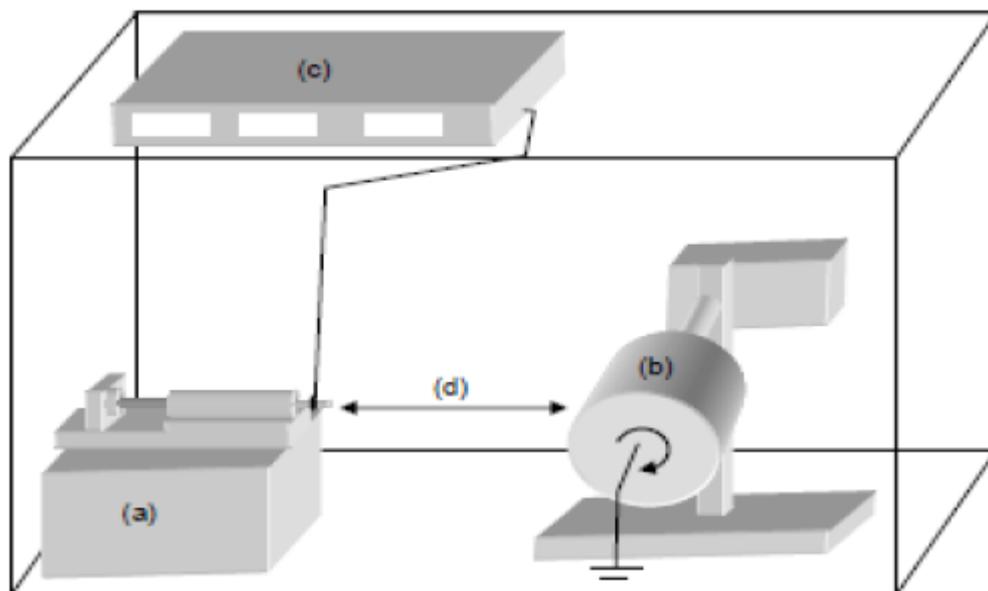


Figura 2. Diagrama da configuração típica usada para sintetizar as nanofibras de TiO₂ por *electrospinning* (a) A bomba de injeção conectada à seringa hipodérmica, (b) coletor cilíndrico rotativo, (c) fonte de alimentação de alta tensão, e (d) distância entre o conjunto seringa-capilar e o coletor.

c) Tratamento térmico das fibras obtidas.

O tratamento térmico das nanofibras de TiO₂ foi realizado visando a remoção do veículo polimérico, resíduos de solvente e a formação do óxido de titânio. 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 de TiO₂ 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 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 raio X foram realizadas visando detectar as estruturas cristalinas presentes nas nanofibras obtidas, para isto utilizou-se 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 $0,05^\circ/\text{min}$ e com um passo de 1 seg em uma faixa de 5 a 75° . Do programa X'Pert HighScore foram obtidos os gráficos com as porcentagens de anatase e rutilo presente em cada amostra de nanofibras de TiO_2 tratadas à temperatura de 650, 700, 750 e 800 °C.

A morfologia das fibras foi observada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6060, podendo ser utilizado em observações convencionais de imagem e, 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 nanofibras.

O diâmetro das fibras nanoestruturadas de TiO_2 foi medido com o auxílio do programa UTHSCSA ImageTool. Fez-se 10 medições de cada nanofibra antes do tratamento térmico e após o tratamento a 650, 700, 750 e 800 °C. Após as medições foi feita a média das nanofibras em cada temperatura correspondente, obtendo-se assim o valor do diâmetro médio das nanofibras de TiO_2 .

O processo de fotocatalise foi realizado em um reator fotocatalítico, conforme elucidado na Figura 3, onde a radiação foi proporcionada por 12 lâmpadas UV-A de 8W marca (Xelux F8T5/BLB- black light), um agitador magnético, um sistema de aeração e um banho termostático. O experimento foi realizado mediante a mistura de 50 e 100 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 em seguida serem analisadas por espectrofotometria [5].

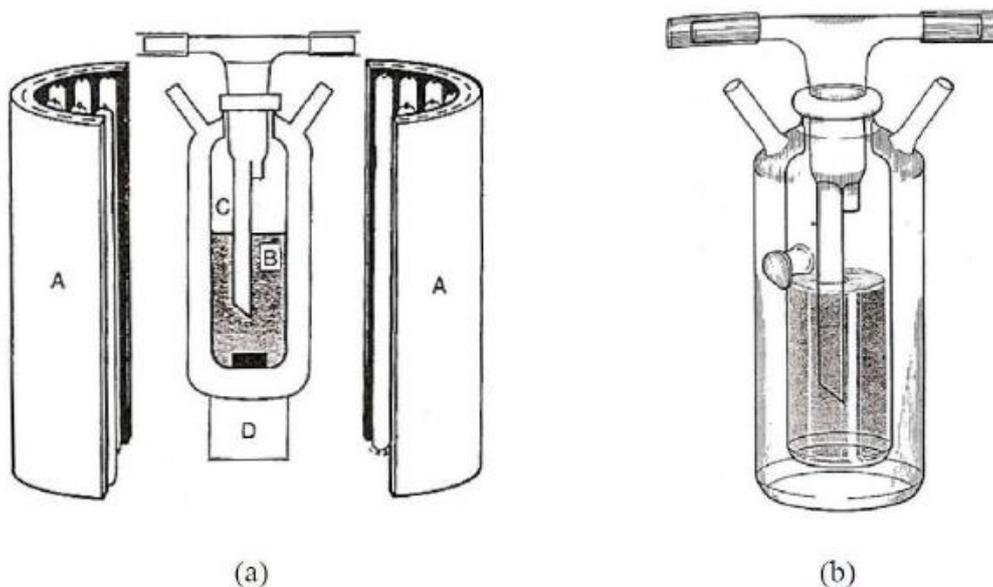


Figura 3. Mecanismo (a) Sistema de radiação UVA: A- conjunto de suporte de lâmpadas, B- frasco reator, C- borbulhador de ar, D- agitador magnético. (b) detalhes do frasco reator.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 4 mostra os resultados dos ensaios de difração de raios X das nanofibras de TiO_2 sintetizadas por *electrospinning*, STT e após o tratamento térmico a 650, 700, 750 e 800 °C. Até 700 °C somente a fase anatase foi identificada. Tratamentos térmicos superiores a 750 °C produzem uma mistura de anatase e rutilo. Em temperaturas mais elevadas de tratamento térmico se promove a formação da fase rutilo, pois sua estrutura é mais estável [49,43]. Antes do tratamento térmico, as fibras sintetizadas eram amorfas [5].

O pico da amostra STT, é o esperado para material amorfo, o que comprova a necessidade do tratamento térmico para ordenação dos átomos no cristal e obtenção de uma fase cristalina. Além disso, quanto maior a temperatura de calcinação, mais definidos são os picos, o que evidencia um aumento da cristalinidade do material.

O primeiro pico característico da fase anatase, foi observado na temperatura de 650 °C, em aproximadamente 25,156° com índice de Miller

(101) e, para a fase rutilo foi observado primeiramente na temperatura de 750 °C, em aproximadamente 27,342° que correspondem ao índice de Miller (110).

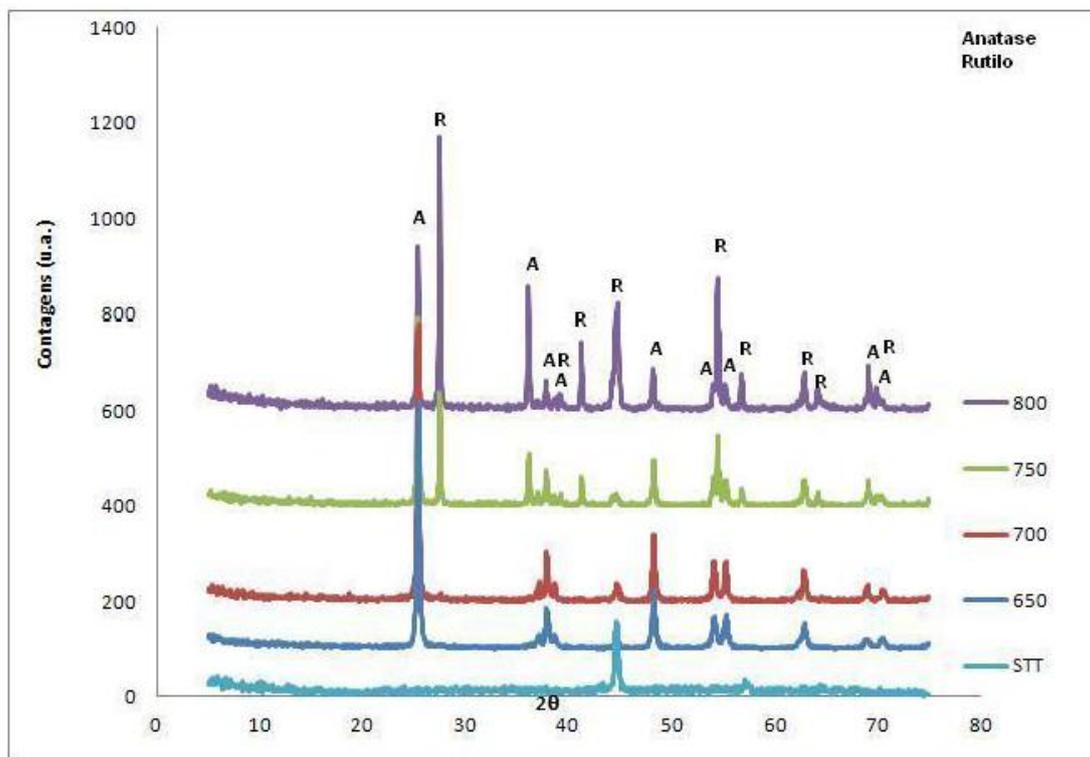


Figura 4. Difratogramas das nanofibras STT e após o tratamento térmico a 650, 700, 750 e 800 °C.

A Tabela 1 apresenta a relação entre as condições de tratamento térmico, o diâmetro das nanofibras e a proporção das fases anatase e rutilo presente nas nanofibras.

A proporção entre as fases anatase e rutilo das amostras de nanofibras de TiO₂, obtidas pela técnica de *electrospinning*, foram adquiridos com o auxílio do programa X'Pert HighScore.

Os valores dos tamanhos de cristalitos foram calculados pela largura a meia altura do pico mais intenso. Na fase anatase o primeiro pico característico aparece na temperatura de 650 °C, em aproximadamente 25,156° com índice de Miller (101) e, para a fase rutilo foi observado primeiramente na temperatura de 750 °C, em 27,342° que correspondem ao índice de Miller (110).

Tabela 1. Diâmetro das nanofibra e fração anatase/rutilo presente nas fibras obtidas por *electrospinning*.

Fibras obtidas por <i>electrospinning</i>	Diâmetro da fibra (μm)	% de Anatase	% de Rutilo
Fibras STT	0,35	-	-
Fibras 650 °C	0,34	100%	-
Fibras 700 °C	0,25	100%	-
Fibras 750 °C	0,19	50%	50%
Fibras 800 °C	0,16	30%	70%

Através da Tabela 1, observa-se que com o aumento da temperatura de tratamento térmico, o diâmetro das fibras, originalmente 0,35 μm , sofre uma redução gradual até 0,16 μm . Tal fenômeno pode ser atribuído à perda por combustão dos compostos poliméricos presentes inicialmente nas fibras e possivelmente à sua sinterização. Por outro lado, o tamanho de cristalito calculado através dos resultados de difração de raios X não se alterou com o tratamento térmico, seu valor médio calculado é igual a 0,26 nm.

A Figura 5 apresenta as imagens obtidas por MEV das nanofibras STT e das tratadas termicamente a 650, 700, 750 e 800 °C. É possível observar que as fibras estão aleatoriamente dispersas, sem uma orientação preferencial, originando um aglomerado de fibras de estrutura porosa. Inicialmente as fibras nanoestruturadas de TiO_2 STT possuem maiores quantidade de polímero em suas estruturas e, conforme vão sendo expostas a temperatura de sinterização, ocorre à remoção do veículo polimérico (PVP), de componentes orgânicos e a formação da fase anatase ^[5].

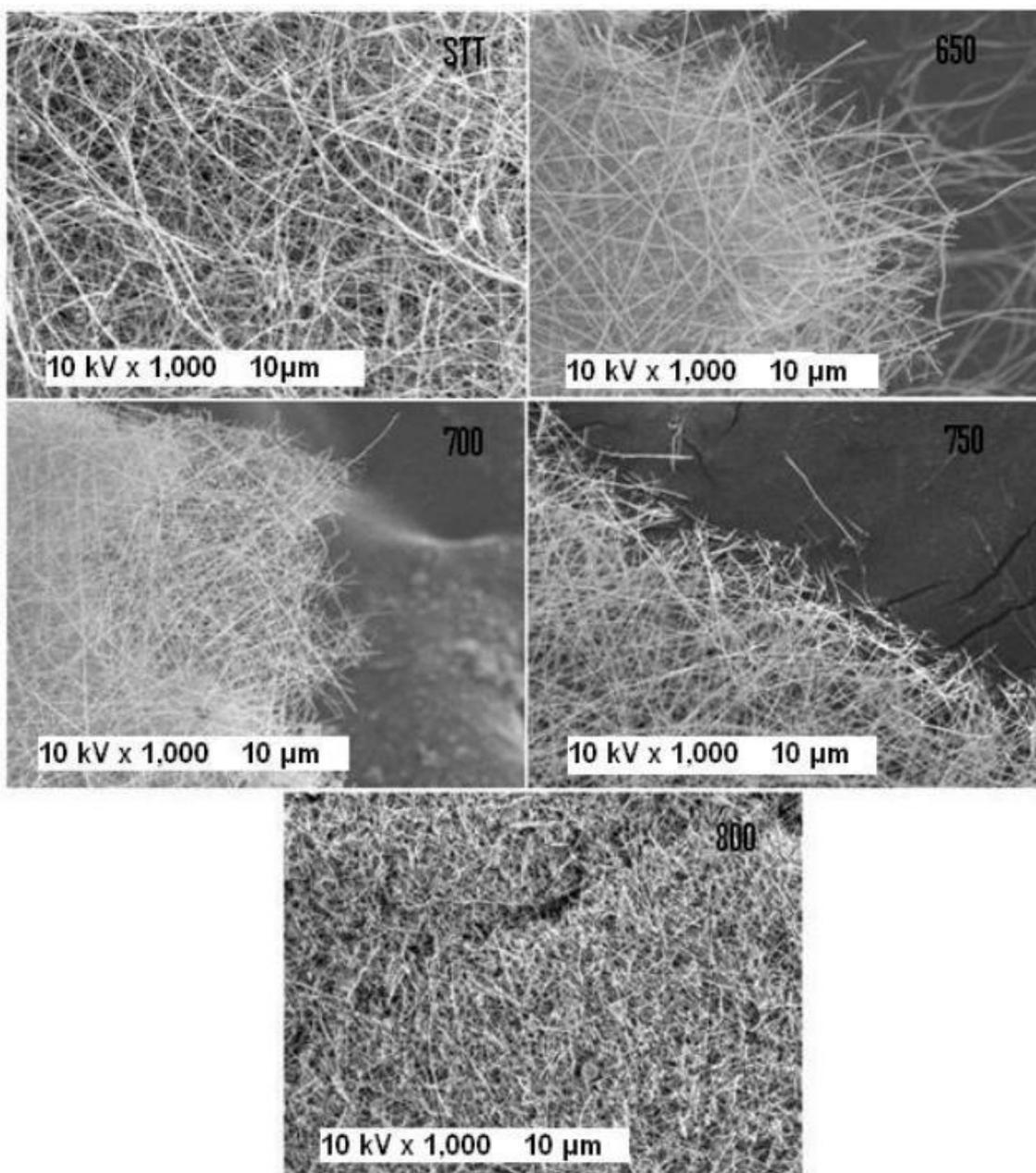


Figura 5. MEV das nanofibras de TiO_2 (a) sem tratamento térmico e as tratadas termicamente (b) 650, (c) 700, (d) 750 e (e) 800 °C.

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_2 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_2 , 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 [5].

Analisando os gráficos, nota-se que à medida que aumenta a temperatura de calcinação das fibras de TiO_2 , diminui a atividade fotocatalítica das mesmas. A diminuição na fotoatividade das fibras sintetizadas, está associada ao aumento da quantidade de rutilo presente nas nanofibras de TiO_2 [5].

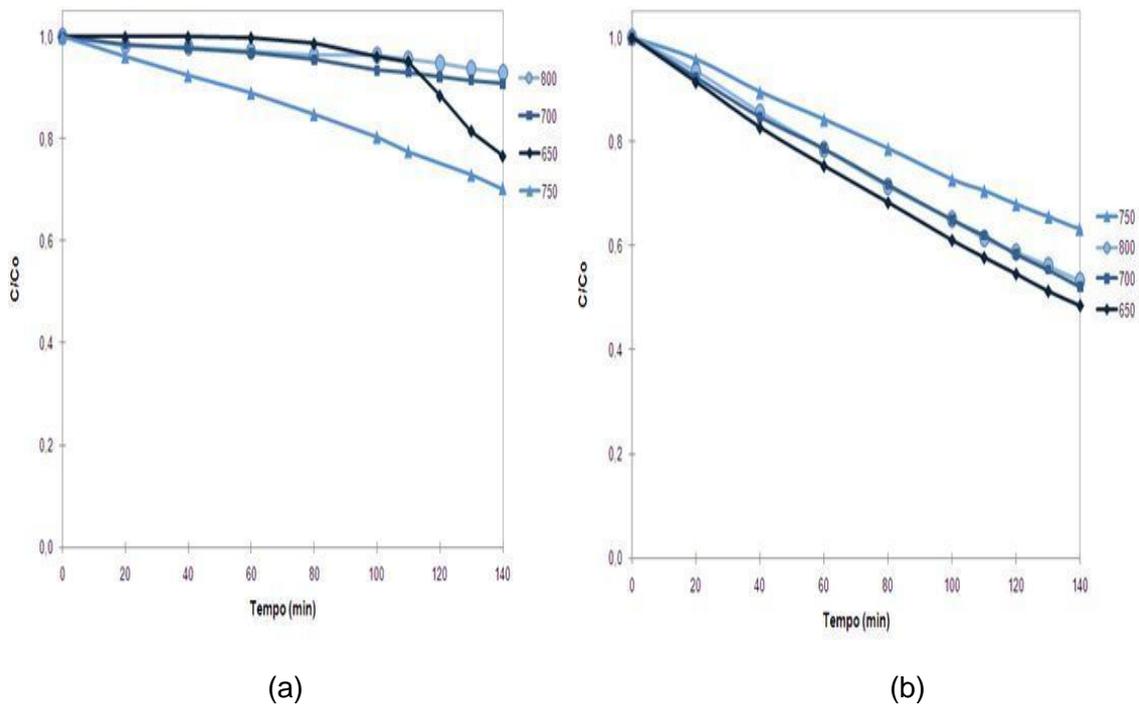


Figura 6: Atividade Fotocatalítica de nanofibras de TiO_2 tratadas em diferentes temperaturas: (a) conteúdo de catalisador 0,05 g, (b) conteúdo de catalisador 0,1 g.

CONCLUSÕES

A técnica de *electrospinning* foi eficiente na produção de fibras nanoestruturadas de TiO_2 .

Antes das nanofibras serem submetidas ao tratamento térmico foi possível observar que estas se apresentavam aleatoriamente dispersas, sem uma orientação preferencial, originando uma matriz altamente porosa e com poros interconectados. Conforme submetidas ao tratamento térmico a 650, 700, 750 e 800 °C promoveu-se a remoção do veículo polimérico (PVP) e de

outros componentes orgânicos, a formação da fase anatase e/ou rutilo e a redução no diâmetro das nanofibras.

Os testes fotocatalíticos demonstraram que as fibras nanoestruturadas de TiO₂ são eficazes na degradação do corante alaranjado de metila e, podem ser aplicadas como semicondutores em fotocatalise.

Dentre as nanofibras de TiO₂ estudadas, as que apresentaram melhor atividade fotocatalítica em luz UV foram as nanofibras tratadas à temperatura de 650° C, pois a fotoatividade das fibras está diretamente associada a fase cristalina formada.

Nota-se, de uma forma geral, que a concentração da solução de alaranjado de metila decai à medida que o tempo de ensaio aumenta independente da massa de catalisador utilizada. No caso dos ensaios realizados com o dobro em massa de nanofibras de TiO₂ à medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta, a degradação do alaranjado de metila é acelerada.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

1. Mourão, H. A. J. L. e Mendonça, V. R. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Química Nova*, v.32, n°8, p.2181-2190, 2009.
2. Ziolli, R. L.; e Jardim, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Química Nova*, v.21, n°3, p.319-325, 1998.
3. Nunes, A. P.B. **Síntese, caracterização e aplicações de fotocatalisadores de TiO₂ nanoestruturados**. 2011, 81p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Programa de Pós –Graduação em Ciência dos Materiais, PGCIMAT/RS, Porto Alegre.
4. Lazaro, Sergio.; Penteado, R. F. e Tebcherani S. M. **Energia de superfície para nanossuperfícies de TiO₂ na direção (001)**. *Química Nova*, v. 35, n°. 5, p.920-923, 2012.
5. ALVES, A. K. **Obtenção de micro e nanofibras de TiO₂ por electrosponning: 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. 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.

EVALUATION OF FIBRE PHOTOACTIVITY NANOSTRUCTURED TiO₂ OF TREATED AT DIFFERENT TEMPERATURES

ABSTRACT

In the present work the titanium propoxide was used as a precursor in the formation of nanofibers TiO₂, using the *electrospinning* technique. A method of handling easy and efficient for the production of fibers with small diameters. Uses high voltage electric fields (5-50KV) and low current (0.5-1µA). The materials obtained after being treated at a temperature of 650, 700, 750 and 800 °C, using a heating rate of 1.4 °C/h, maintaining the maximum temperature for 60 minutes, were characterized in order to determine the phases present, morphology, determination of the energy *band gap* functional groups and the evaluation of photocatalytic activity. The partial results indicate that the nanostructured TiO₂ fibers heat treated at 650 °C, proved to be more efficient in the degradation of methyl orange dye, probably due to the presence of the anatase phase in larger amount in their structures.

Key-words: Titanium Dioxide (TiO₂), Photocatalysis, *Electrospinning*, photoactivity, Nanofibers.