

## INTRODUÇÃO

Os processos oxidativos avançados têm sido aplicados extensivamente no tratamento de efluentes, descontaminação ambiental e purificação de água residuária, devido a sua eficiência para degradar compostos orgânicos, e por serem mais sustentáveis a longo prazo do que outros processos. São fundamentados principalmente na produção de radicais hidroxila ( $\text{*OH}$ ), que são altamente reativos, podendo atuar na oxidação química de uma vasta gama de substâncias, possibilitando em alguns casos a sua completa mineralização. A fotocatálise heterogênea é um processo no qual há combinação de fotoquímica e catálise, no qual se faz necessário a presença de luz e de um catalisador para conduzir a reação química. O  $\text{TiO}_2$  é o semicondutor mais empregado em fotocatálise, no entanto o fato de suas estruturas serem ativadas somente sob irradiação UV, surge como um fator limitante quando deseja-se a sua maior aplicação. A dopagem com tungstênio é uma alternativa para aumentar a fotoatividade do  $\text{TiO}_2$ , pois possibilita absorção de radiação em uma região mais ampla do espectro, devido à posição da banda de valência e da banda de condução do  $\text{WO}_3$ . Neste trabalho, nanofilmes de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  foram obtidos por *spin-coating*. A sua fotoatividade foi avaliada através da fotocatálise heterogênea. A técnica de difração de raios X (DRX) foi empregada na determinação da estrutura cristalina formada e a morfologia dos filmes foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

## OBJETIVOS

- Obter filmes finos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  por *spin-coating*;
- Caracterizar os materiais sintetizados.
- Avaliar a fotoatividade dos nanofilmes sob iluminação UV.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia aplicada neste trabalho para a síntese dos filmes finos de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  envolveu as seguintes etapas:

### Preparação da solução precursora

a)  $\text{TiO}_2$ : Para produção das nanofibras de  $\text{TiO}_2$  foi feita uma solução 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).

b)  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ : Para produção das nanofibras de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  foi feita uma solução contendo 0,10 g de ácido tungstíco ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ), 1 mL de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), 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).

**Electrospinning:** Nesta etapa a 4 mL da solução precursora foram colocadas em uma seringa plástica de 5 mL, 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 120mm. 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 a cada 30 minutos por um período de 4 horas. O tratamento térmico das nanofibras de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  ocorreu em um forno elétrico (SANCHIS) à temperatura de 750°C, com patamar de 1 hora e a taxa de aquecimento de 1,4 °C/h.

### Preparação dos filmes finos de $\text{TiO}_2$ e de $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$

Uma solução contendo 8 mL de etanol, 0,8 mL de acetilacetona, 0,1 mL de triton X-100, 0,4g de polivinilbutiral (PVB) e 0,25g de nanofibras de  $\text{TiO}_2$  ou de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ , tratadas a temperatura de 750 °C, foi feita homogeneizando-se os compostos por 15 minutos. Deixou-se secar por 10 minutos, e, em seguida foram depositadas 5 gotas desta solução sobre as placas de vidro, recobertas previamente com camada de FTO (*Fluorine-Doped Tin Oxide*). O equipamento utilizado para a obtenção dos filmes por *spin-coating* foi um (TC 100 Spin Coater) com uma rotação de 800 rpm por 30 s.

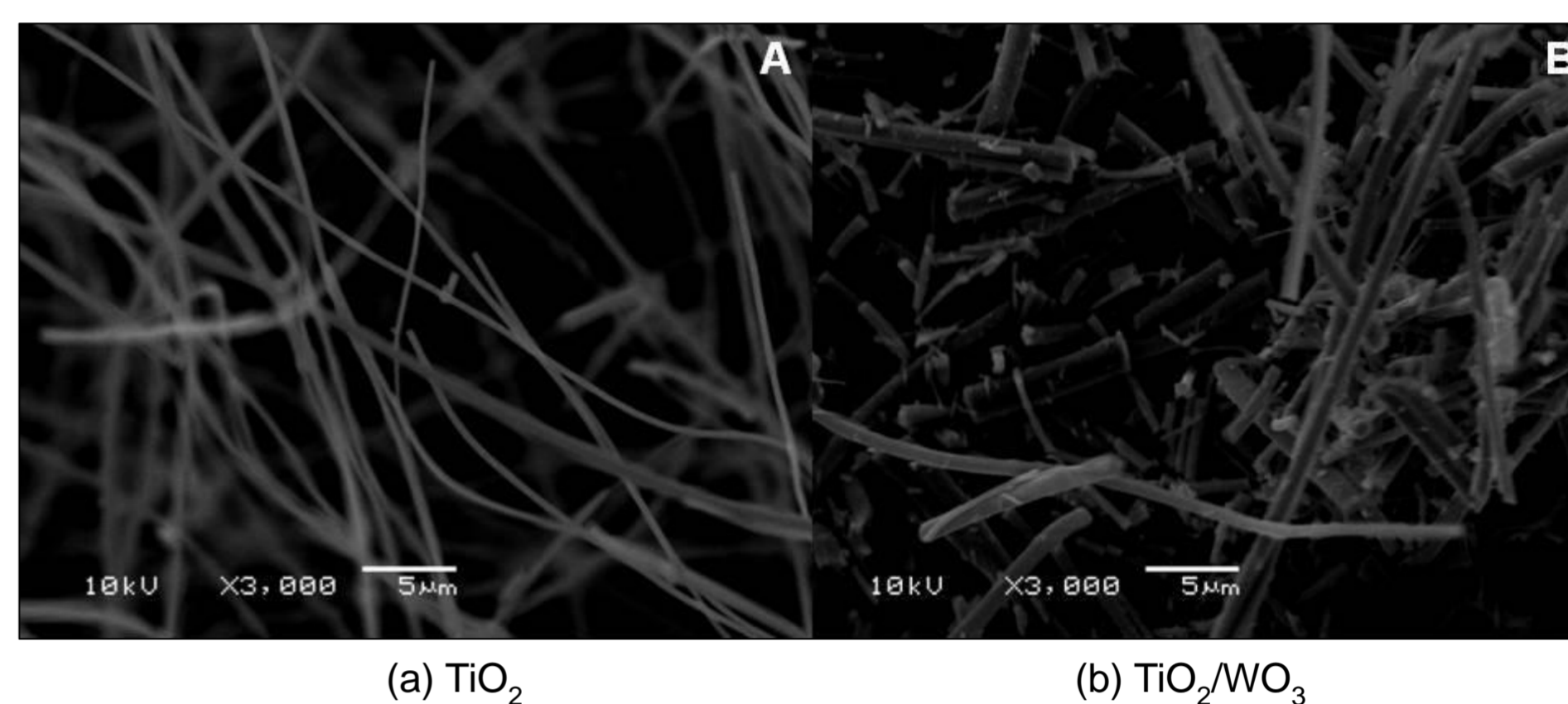
### Métodos de caracterização

Para a determinação das fases cristalinas presentes, foi utilizado um difratômetro 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 s em uma faixa de 5 a 75°. A morfologia dos filmes foi observada com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (Hitachi, TM3000), dotado de um equipamento de espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS) (Oxford Instruments, SwiftED3000).

A atividade fotocatalítica foi determinada através da degradação de 125 mL de uma solução 20 ppm de alaranjado de metila em luz UV. Os materiais foram dispersos, com ajuda de um ultra-som, primeiramente 50 mg de nanofibras de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  e depois do término da primeira dispersão deu-se início a segunda dispersão com 50 mg de nanofibras de  $\text{TiO}_2$  em 125 mL da solução de alaranjado de metila. Após a dispersão, a solução foi colocada no reator, ar comprimido foi borbulhado sob constante agitação magnética e temperatura. Luz UV foi irradiada constantemente sobre o reator. Inicialmente, uma amostra de 4 mL foi retirada logo após a dispersão, denominada como a amostra inicial, e as demais foram retiradas do reator a cada 15 minutos. Após o término da fotocatálise as amostras são filtradas e colocadas em cuvetas para a análise por espectrofotometria UV-Vis em 365 nm.

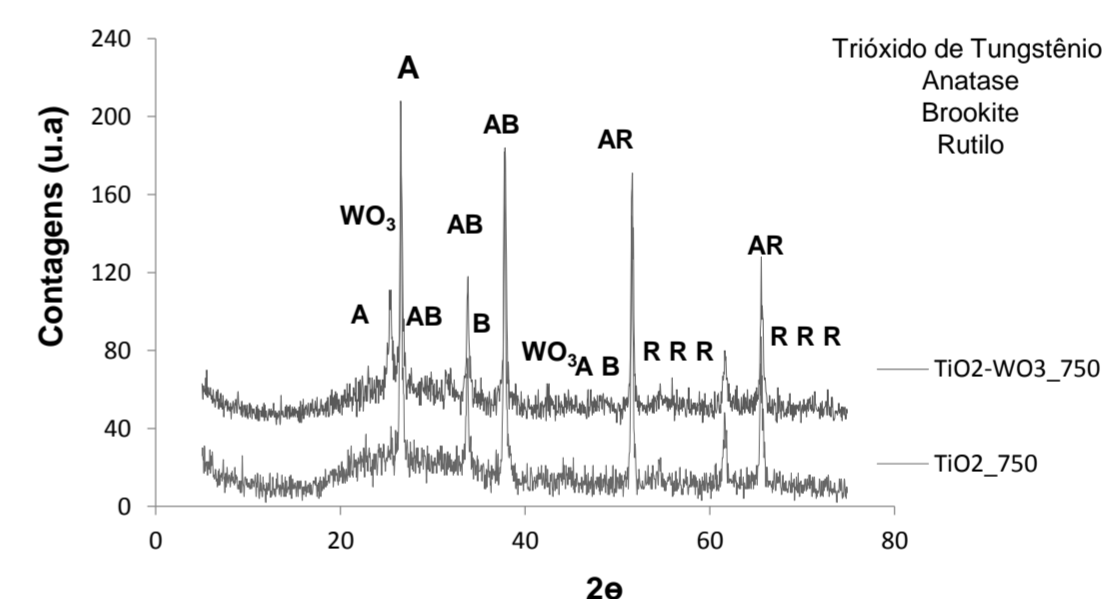
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1a e 1b apresentam imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos materiais sintetizados tratados à 750°C. As imagens obtidas sugerem que as nanofibras de  $\text{TiO}_2$  tratadas termicamente a 750°C são constituídas de um aglomerado de partículas primárias, altamente dispersas, sem uma orientação preferencial e com diâmetros maiores (0,39 $\mu\text{m}$ ) do que as nanofibras de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  (0,23 $\mu\text{m}$ ) tratadas termicamente à 750°C, que apresentam morfologia similar as nanofibras de  $\text{TiO}_2$ , com uma superfície aparentemente mais rugosa e pouco uniforme.



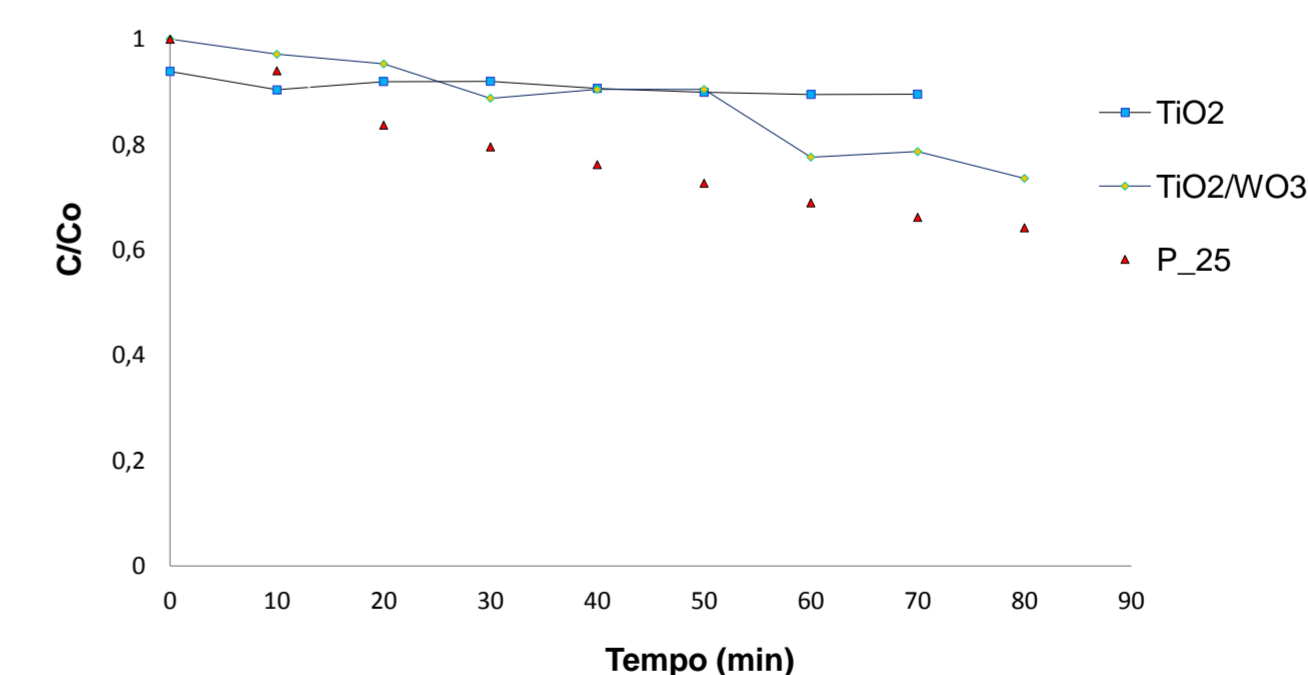
**Figura 1:** Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície dos nanofilmes de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ , tratados termicamente a 750°C

A Figura 2 apresenta os resultados dos ensaios de difração de raios X dos nanofilmes de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ , tratados a 750 °C. Os filmes finos de  $\text{TiO}_2$  apresentaram somente a fase anatase. Os filmes finos de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  possuem em sua composição além das fases anatase e rutilo também a presença da fase brookita para o dióxido de titânio e as fases cristalinas hexagonal e triclinica para o trióxido de tungstênio. O primeiro pico característico da fase anatase, foi observado em aproximadamente 25,156° e, para o  $\text{WO}_3$  picos em 24,2°, 28,8 ° e 34,2° respectivamente.



**Figura 2:** Difratoograma dos nanofilmes de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  e o padrão P-25.

A Figura 3 mostra os resultados dos ensaios fotocatalítico de filmes finos contendo o P-25,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  na degradação do corante alaranjado de metila. Os ensaios de fotocatálise demonstram um sensível aumento na atividade fotocatalítica no filme de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  se comparado com o de  $\text{TiO}_2$ , possivelmente devido ao menor *band gap* do  $\text{WO}_3$  (2,5-2,8eV), que permite fotoexcitação em uma região mais ampla do espectro.



**Figura 3:** Concentração relativa do corante alaranjado de metila na presença dos nanofilmes de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  e do padrão P-25.

## CONCLUSÃO

Foi possível a obtenção de nanofilmes de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  através da técnica de *spin-coating*.

Foi verificado que a dopagem do  $\text{TiO}_2$  com  $\text{WO}_3$  aumenta sensivelmente a atividade fotocatalítica destes filmes, provavelmente devido ao menor *band gap* do  $\text{WO}_3$ , o que eleva a capacidade de absorção de radiação UV pelo  $\text{TiO}_2$ .

## AGRADECIMENTOS