

## Síntese de nanofibras de TiO<sub>2</sub> contendo Polivinilpirrolidona para avaliação da Fotoatividade em testes de degradação

## Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanofibres containing Polyvinylpyrrolidone for evaluation of Photoactivity in degradation tests

DOI:10.34117/bjdv8n2-134

Recebimento dos originais: 07/01/2022

Aceitação para publicação: 10/02/2022

### **Luana Góes Soares da Silva**

Doutora em Engenharia e Ciência dos Materiais  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Av. Osvaldo Aranha 99 sala, 705. Bairro: Centro-Porto Alegre/RS  
E-mail: lugoes.soares@gmail.com

### **Annelise Kopp Alves**

Doutora em Engenharia e Ciência dos Materiais  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Av. Osvaldo Aranha 99 sala, 709. Bairro: Centro - Porto Alegre/RS  
E-mail: annelise.alves@ufrgs.br

### **RESUMO**

Fotocatalisadores são sólidos semicondutores que se caracterizam por converterem a energia contida em fótons (luz) em energia eletroquímica disponível em um sistema químico, tanto para oxidação, como para a redução de compostos ou espécies químicas (íons). A aplicação do TiO<sub>2</sub> em fotocatalise heterogênea, adquire relevância, devido à sua eficiência na decomposição de poluentes da água, do ar, bactérias, células cancerígenas e na degradação de compostos orgânicos tóxicos. As fibras/nanofibras de TiO<sub>2</sub> foram escolhidas para atuar como semicondutores por reunir as seguintes características: não toxicidade, insolubilidade em água, fotoestabilidade, possibilidade de imobilização sobre sólidos e estabilidade química em uma ampla faixa de pH. Geralmente a produção de fibras/nanofibras, ocorre em escala laboratorial e num capilar de orifício único, onde as soluções fluem através do capilar. Estas soluções podem ser: de um único polímero ou misturas à base de polímeros solúveis num solvente comum. E a técnica de electrospinning é utilizada para produzir estas fibras/nanofibras poliméricas. Assim, este trabalho se propôs a sintetizar por electrospinning fibras de TiO<sub>2</sub>. Estas amostras foram tratadas termicamente entre 650 °C e 800 °C. Caracterizadas quanto: a morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV), fases cristalinas por difração de raios X (DRX), e fotoatividade mediante ensaios de degradação de 125 mL de uma solução 20 ppm do corante alaranjado de metila. Os resultados apontam a amostra de TiO<sub>2</sub> (650 °C) mais efetiva na degradação do corante, possivelmente devido à presença majoritária da fase anatase.

**Palavras-chave:** Nanofibras, Electrospinning, Fotoatividade, Degradação.

### **ABSTRACT**

Photocatalysts are solid semiconductors that are characterized by converting the energy contained in photons (light) into electrochemical energy available in a chemical system,

both for oxidation and reduction of chemical compounds or species (ions). The application of TiO<sub>2</sub> in heterogeneous photocatalysis acquires relevance, due to its efficiency in the decomposition of pollutants in water, air, bacteria, cancer cells and in the degradation of toxic organic compounds. TiO<sub>2</sub> fibers/nanofibers were chosen to act as semiconductors because they have the following characteristics: non-toxicity, insolubility in water, photostability, possibility of immobilization on solids and chemical stability in a wide pH range. Generally, fiber/nanofiber production takes place on a laboratory scale and in a single-hole capillary, where solutions flow through the capillary. These solutions can be: of a single polymer or mixtures based on polymers soluble in a common solvent. And the electrospinning technique is used to produce these polymeric fibers/nanofibers. Thus, this work aimed to synthesize TiO<sub>2</sub> fibers by electrospinning. These samples were heat treated between 650°C and 800°C. Characterized as: morphology by scanning electron microscopy (SEM), crystalline phases by X-ray diffraction (XRD), and photoactivity by degradation assays of 125 mL of a 20 ppm solution of methyl orange dye. The results point to the most effective TiO<sub>2</sub> sample (650 °C) in the dye degradation, possibly due to the majority presence of the anatase phase.

**Keywords:** Nanofibers, Electrospinning, Photoactivity, Degradation.

## 1 INTRODUÇÃO

O fotocatalisador mais comumente empregado em fotocatalise heterogênea é o TiO<sub>2</sub>. Além deste, são utilizados diversos outros semicondutores como o CdS, ZnO, WO<sub>3</sub>, ZnS, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que podem atuar como fotocatalisadores em processos de oxidação e redução mediados pela luz devido à sua estrutura eletrônica (SILVA, 2013).

Os fotocatalisadores são sólidos semicondutores que se caracterizam por converterem a energia contida em fótons (luz) em energia eletroquímica disponível em um sistema químico, tanto para oxidação, como para a redução de compostos ou espécies químicas (íons). Diversas moléculas se mostraram capazes de promover a fotocatalise, entre elas o ZnO e o TiO<sub>2</sub> (SILVA, 2013).

O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) é o fotocatalisador mais aplicado em fotocatalise devido a sua atividade fotocatalítica, e tem sido testado com várias classes de substâncias poluentes, alcançando níveis bastante eficazes de degradação e, que podem ser ampliados até a completa mineralização da molécula em questão (SILVA 2018).

O TiO<sub>2</sub> apesar de reunir características importantes, como: não toxicidade, insolubilidade em água, fotoestabilidade, possibilidade de imobilização sobre sólidos e estabilidade química em uma ampla faixa de pH, possui um elevado valor de band gap (3,0-3,2 eV) (SILVA, 2018).

A técnica de *electrospinning* é um dos métodos mais adequado para a obtenção de fibras/nanofibras poliméricas de TiO<sub>2</sub>. Pois é um processo simples, e considerado como

o único capaz de produzir nanofibras de forma contínua (desde diâmetros de submicron até nanômetro) e, em massa, a partir de uma variedade de polímeros. Neste trabalho, estas fibras/nanofibras de  $\text{TiO}_2$  foram escolhidas para atuar como semicondutores por reunir as seguintes características: não toxicidade, insolubilidade em água, fotoestabilidade, possibilidade de imobilização sobre sólidos e estabilidade química em uma ampla faixa de pH (SOARES, 2013).

E, é dentro deste contexto que se insere a presente proposta, no qual sintetizamos por *electrospinning* fibras de  $\text{TiO}_2$  para serem utilizadas como semicondutores em testes de fotodegradação de 125 mL de uma solução 20 ppm do corante alaranjado de metila.

## 2 EXPERIMENTAL

### 2.1 ELECTROSPINNING

As fibras foram obtidas através do preparo de soluções precursoras. A solução de  $\text{TiO}_2$  foi obtida através da mistura de 2,5 mL de tetraisopropóxido de titânio (TTIP), 2,0 mL de ácido acético glacial e 5,0 mL de uma solução alcoólica contendo 10% em peso de polivinilpirrolidona (PVP). Em seguida, uma seringa de plástico foi carregada com 5 mL da solução precursora de  $\text{TiO}_2$ , que foi conectada a uma agulha de alimentação de aço inoxidável hipodérmica por uma fonte de alta tensão. A distância entre o tubo capilar e o coletor cilíndrico foi de 12 cm, a tensão foi de 13,5 kV com um fluxo de 1,8 mL/h. O coletor cilíndrico foi recoberto com uma folha de alumínio para coletar as fibras produzidas a cada 30 minutos por um período de 4 horas. As soluções foram colocadas na seringa uma de cada vez.

### 2.2 TRATAMENTO TÉRMICO

As fibras foram tratadas termicamente a 650 °C, 700 °C, 750 °C e 800 °C, em um forno elétrico tipo mufla, da marca (SANCHIS) com patamar de 1 h e taxa de aquecimento de 1,4 °C/min.

### 2.3 CARACTERIZAÇÃO

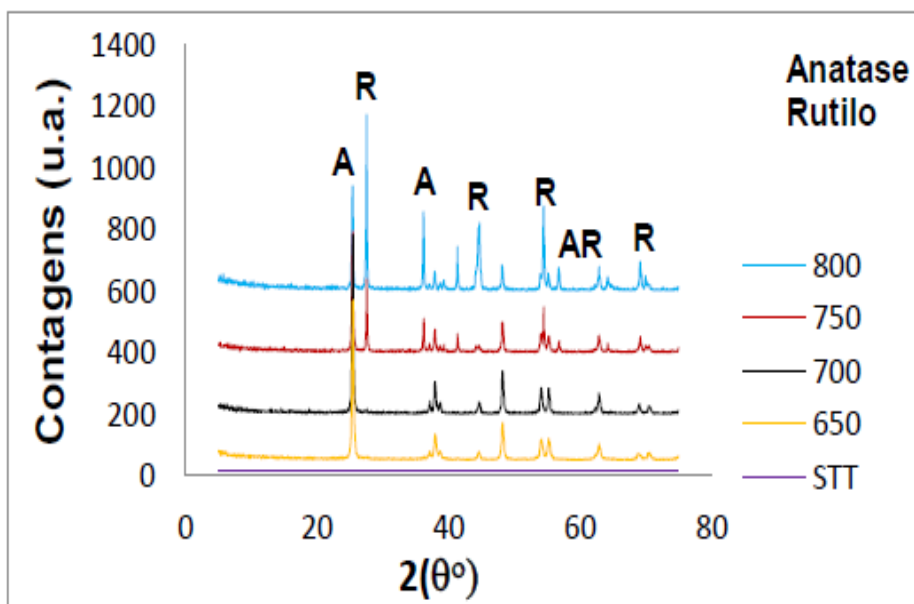
Um difratômetro da marca PHILIPS, com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , e tensão de 40 kV e 40 mA, equipado com o software X'PERT HighScore®, foi utilizado para identificar as fases formadas nas fibras. Um microscópio eletrônico de varredura (MEV, JEOL 6060) equipado com EDS (espectroscopia de energia dispersiva), usado para avaliar a morfologia das fibras e identificar a presença de átomos de Ti e O nas amostras,

dependendo da composição das fibras. O equipamento utilizado para medir a energia de *band gap* foi um espectrofotômetro de feixe duplo UV-vis- NIR (Cary 5000), com uma esfera integradora no modo de reflexão difusa de luz. Os valores da energia de *band gap* foram obtidos através da correlação de Kubelka e Munk. O desempenho fotocatalítico de todas as fibras foi analisado através da alteração na concentração do corante alaranjado de metila, sob irradiação UVA. O desempenho das fibras como semicondutores nos testes de fotodegradação, foi realizado em um reator fotocatalítico, de vidro *pyrex*, onde a radiação foi proporcionada por 12 lâmpadas negras UVA, de 8 W cada, modelo Flúor BLB T5 e da marca *Sadokin*. As lâmpadas estão dispostas em dois semi-cilindros, que possuem superfície interna refletora. Os outros componentes do reator fotocatalítico incluem; um agitador magnético, um sistema de aeração de ar comprimido e um banho termostático. Para a execução dos ensaios fotocatalíticos, as fibras foram misturadas a 125 mL de uma solução contendo 20 ppm do corante alaranjado de metila. A mistura foi colocada em um ultrassom (Cole-Parmer CP-750), por 15 minutos. A solução foi então transferida para o reator fotocatalítico, sob constante agitação, e a temperatura de 30 °C. Fez-se borbulhar ar no período de exposição à luz UVA. Antes do início de cada ensaio, uma amostra de 4 mL desta solução foi coletada e definida como amostra inicial. Durante o ensaio, com sistema de luz UVA ligado, foram retiradas com uma seringa de plástico, alíquotas de 4 mL da solução, em intervalos de 15 minutos, filtradas em filtros de 0,2 µm e colocadas em cubetas de polimetilmetacrilato (PMMA) para em seguida serem analisadas por um espectrofotômetro Cary Agilent 5000.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta o resultado de difração de raios X (DRX) das fibras de TiO<sub>2</sub> sintetizadas por *electrospinning*. Antes do tratamento térmico as fibras eram amorfas. Até a temperatura de 700 °C as fibras de TiO<sub>2</sub> apresentaram somente a presença da fase cristalina anatase (JCPDS 010782486), com o primeiro pico característico em aproximadamente  $2\Theta = 25,271^\circ$ . A partir de 750 °C além da presença da fase anatase, ocorre a formação da fase rutilo (JCPDS 01-077-0442), com o primeiro pico característico em aproximadamente  $2\Theta = 27,294^\circ$ , resultado da ocorrência de uma transição de fases do TiO<sub>2</sub>, previsto após o aumento da temperatura de tratamento térmico (FELTRIN *et al.*, 2013, RAHIMI *et al.*, 2016).

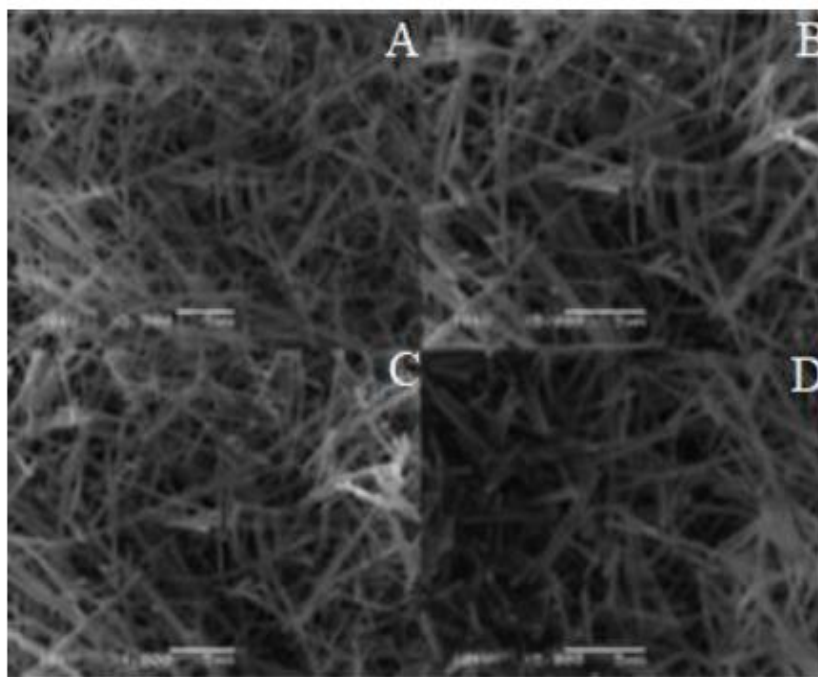
Figura 1. Difratoograma das fibras de TiO<sub>2</sub> sintetizadas por electrospinning



Fonte. Autoras do trabalho, 2022

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), Figura 2, da superfície das fibras de TiO<sub>2</sub>, tratadas termicamente entre 650 °C até 800 °C, respectivamente, são mostradas na Figura 3. Nota-se que as fibras de TiO<sub>2</sub> parecem ser compostas de um aglomerado de partículas primárias, extremamente dispersas e sem uma orientação preferencial, independente da temperatura de tratamento térmico.

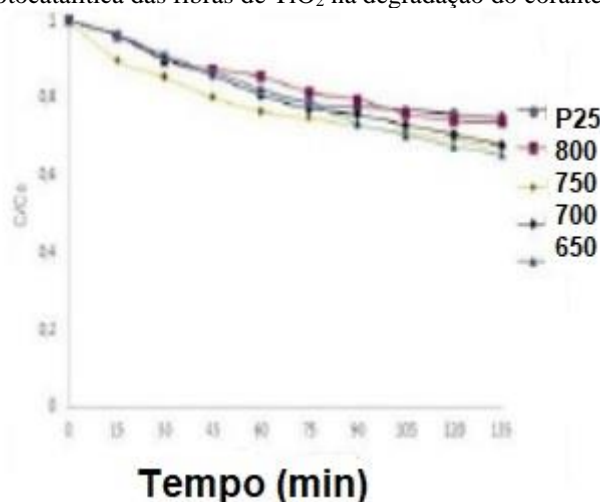
Figura 2. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras de TiO<sub>2</sub>, tratadas termicamente: (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750 °C e (d) 800 °C



Fonte. Autoras do trabalho, 2022

A Figura 3 apresenta a atividade fotocatalítica das fibras de  $\text{TiO}_2$ , na degradação do corante alaranjado de metila durante 135 minutos de exposição à luz UVA ( $\lambda = 365$  nm). Todas as fibras apresentaram atividade fotocatalítica. O padrão  $\text{TiO}_2$  P25 degradou cerca de 20% do corante. As fibras de  $\text{TiO}_2$  (650 °C), degradaram cerca de 35% do corante alaranjado de metila. As fibras (700 °C) degradaram cerca de 25%. E as fibras tratadas a 750 °C e 800 °C, degradaram cerca de 23% e 20%, respectivamente, do corante. As amostras de  $\text{TiO}_2$  que mostraram maior eficiência na descoloração do corante alaranjado de metila foram as nanofibras tratadas à temperatura de 650 °C (35%) e 700 °C (25%), que possuíam em suas estruturas a presença majoritária da fase anatase, propiciando melhor ação na degradação do alaranjado de metila.

Figura 3. Atividade fotocatalítica das fibras de  $\text{TiO}_2$  na degradação do corante alaranjado de metila



Fonte. Autoras do trabalho, 2022

Os valores de *band gap*, bem como o comprimento de onda de absorção de todas as fibras são apresentados na Tabela 1. Estes valores são importantes pois, fazem a distinção entre óxidos semicondutores e isoladores, que é determinada com base na ocupação das bandas de energia. Esta Tabela mostra uma redução gradual no *gap* das fibras, conforme aumenta a temperatura de tratamento térmico. Em materiais semicondutores, como no caso das fibras sintetizadas neste trabalho, a energia de *band gap* ( $E_g$ ) é caracterizada por uma banda de valência completamente preenchida e uma banda de condução completamente vazia. É através da excitação térmica ou óptica dos elétrons que ocorre a formação do *gap* de energia na banda de valência, e os elétrons são promovidos para a banda de condução. Com o aumento da temperatura têm-se a redução de *band gap* das fibras além da geração de desordem na estrutura eletrônica das mesmas, o que favorece as suas propriedades fotocatalíticas (SOARES, 2020). O padrão  $\text{TiO}_2$ -P25

e as fibras de  $\text{TiO}_2$  tratadas termicamente até  $750^\circ\text{C}$  absorveram luz na região violeta. As amostras desta formulação tratadas a temperatura de  $800^\circ\text{C}$  absorveram luz na região de cor azul. Estes resultados reforçam a capacidade fotocatalítica de todas as fibras sintetizadas por *electrospinning*, pois durante os testes fotocatalíticos, realizados utilizando-se irradiação UVA, as nossas fibras mostraram a capacidade de absorver luz na região do visível (SILVA, 2018).

Tabela 1. Band gap das fibras sintetizadas por electrospinning

Amostras	Band gap (eV)	$\lambda$ (nm) de absorção
Padrão $\text{TiO}_2$ – P25	3,2	387
Fibras de $\text{TiO}_2$ - $650^\circ\text{C}$	3,24	382
Fibras de $\text{TiO}_2$ - $700^\circ\text{C}$	2,93	423
Fibras de $\text{TiO}_2$ - $750^\circ\text{C}$	2,85	435
Fibras de $\text{TiO}_2$ - $800^\circ\text{C}$	2,82	439

#### 4 CONCLUSÕES

Os testes fotocatalíticos demonstraram que as nanofibras de  $\text{TiO}_2$  são eficazes na degradação do corante alaranjado de metila e, podem ser aplicadas como semicondutores em fotocatalise heterogênea. Nota-se, de uma forma geral, que a concentração da solução do corante alaranjado de metila decai à medida que o tempo de ensaio aumenta independente da massa de catalisador utilizada. Destaca-se as amostras de  $\text{TiO}_2$  -  $650^\circ\text{C}$  (35%) como as mais eficazes na descoloração do corante alaranjado, devido a presença majoritária da fase anatase, que aumentou a ação na degradação do alaranjado de metila.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e do CNPq.

## REFERÊNCIAS

Feltrin; J. Jr. Sartor; M. N. A. De Noni; A. M. Bernardin, D. Hotza, J. A. Labrincha, *Ceram*, 2013, 59, 620-632.

L. Soares in *Anais 64° Congresso Brasileiro de Cerâmica*, São Paulo, 2020, Vol. 1, 561-570.

L. Soares in *Anais 64° Congresso Brasileiro de Cerâmica*, São Paulo, 2020, Vol. 1, 571-581.

Rahimi, N. R. A. Pax, E. G. Mac, *Progr. in Sol. State Chemi*, 2016, 44, 86-105.

Saores, L. G. S. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

Silva, L. G. S. *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018.