

## PRODUÇÃO DE FIBRAS CERÂMICAS DE TiO<sub>2</sub> PARA SEREM EMPREGADAS COMO SEMICONDUTORES EM PROCESSOS HETEROGÊNEOS DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA

Luana Góes Soares da Silva <sup>(1)</sup> ([lugoes.soares@gmail.com](mailto:lugoes.soares@gmail.com)), Annelise Kopp Alves <sup>(2)</sup> ([annelise.alves@ufrgs.br](mailto:annelise.alves@ufrgs.br))

<sup>(1,2)</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS); Departamento de Engenharia de Materiais

**RESUMO:** A fotodegradação além de ser uma boa alternativa econômica para a remoção de poluentes orgânicos da água, também permite a geração do par elétron/lacuna, durante a oxidação do poluente, e de radicais contendo oxigênio. A produção de fibras por electrospinning nos proporciona a obtenção de nanoestruturas unidimensionais com boa flexibilidade, propriedades ópticas, catalíticas, elevada área superficial e porosidade. Podem ser utilizadas em aplicações como: catálises, células solares, células combustíveis, membranas, baterias de hidrogênio, entre outras. Sendo assim, este trabalho pretende preparar soluções precursoras para produzir fibras de TiO<sub>2</sub> por electrospinning, para serem utilizadas como semicondutores em fotocatalise heterogênea. Estas fibras foram tratadas termicamente em um forno tipo mufla, entre 650 °C e 800 °C, e caracterizadas quanto: a morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV), fases cristalinas por difração de raios X (DRX), energia de band gap e fotoatividade mediante ensaios de fotodegradação de 125 mL de uma solução 20 ppm do corante alaranjado de metila. Os resultados apontam a amostra de TiO<sub>2</sub> tratada termicamente à 650 °C mais efetiva na degradação do corante alaranjado de metila, consequência da presença majoritária da fase anatase. Esta última é comprovadamente a fase mais fotoativa do TiO<sub>2</sub>.

**PALAVRAS-CHAVE:** Semicondutores, Electrospinning, Fibras, TiO<sub>2</sub>, Fotocatálise Heterogênea.

## PRODUCTION OF CERAMIC TiO<sub>2</sub> FIBERS TO BE USED AS SEMICONDUCTORS IN HETEROGENEOUS PROCESSES OF PHOTOCATALYTIC DEGRADATION

**ABSTRACT:** Photodegradation, in addition to being a good economic alternative for removing organic pollutants from water, also allows the generation of the electron/hole pair, during the oxidation of the pollutant, and of oxygen-containing radicals. The production of fibers by electrospinning allows us to obtain one-dimensional nanostructures with good flexibility, optical and catalytic properties, high surface area and porosity. They can be used in applications such as: catalysis, solar cells, fuel cells, membranes, hydrogen batteries, among others. Therefore, this work intends to prepare precursor solutions to produce TiO<sub>2</sub> fibers by electrospinning, to be used as semiconductors in heterogeneous photocatalysis. These fibers were thermally treated in a muffle furnace, between 650 °C and 800 °C, and characterized as: morphology by scanning electron microscopy (SEM), crystalline phases by X-ray diffraction (XRD), band gap energy and photoactivity by photodegradation tests of 125 mL of a 20 ppm solution of the methyl orange dye. The results show that the TiO<sub>2</sub> sample heat-treated at 650 °C is more effective in the degradation of the methyl orange dye, a consequence of the majority presence of the anatase phase. The latter is arguably the most photoactive phase of TiO<sub>2</sub>.

**KEYWORDS:** Semiconductors, Electrospinning, Fibras, TiO<sub>2</sub>, Heterogeneous Photocatalysis.

## 1. INTRODUÇÃO

Os processos fotocatalíticos ganharam visibilidade a partir da década de 1970, quando Fujishima e Honda (1972) descreveram a fotodegradação da água em eletrodo de  $\text{TiO}_2$  irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio.

A base de funcionamento dos Processos Oxidativos Avançados (POA'S) reside na geração de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), com alto poder oxidante, e na completa mineralização de diversos compostos orgânicos através da reação com este radical. Esses processos têm despertado atenção, devido a sua eficiência no tratamento de águas residuárias, por exemplo, Pasini *et al.* (2021).

A ação dos radicais hidroxila ocorre pela adição à dupla ligação ou através da retirada do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas, ou oxidantes como o ozônio e o peróxido de hidrogênio, associados à radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) e á catalisadores ou semicondutores. A interação dessas reações resulta na formação de radicais orgânicos, que reagem com oxigênio, originando reações de degradação, Pasini *et al.* (2021).

Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) podem ser divididos em processos homogêneos e heterogêneos. Sistemas homogêneos acontecem em uma única fase, na presença ou não de irradiação ultravioleta, incluem reações com ozônio ( $\text{O}_3$ ) e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Já os sistemas heterogêneos utilizam semicondutores como catalisadores. A exposição à radiação UV associada às propriedades semicondutoras do catalisador possibilitam a oxidação do composto (efluente, compostos orgânicos e etc) através da formação dos radicais hidroxila, Silva (2018).

A fotocatalise heterogênea é um processo oxidativo avançado, onde através da ação de um fotocatalisador aumenta a velocidade de uma reação. Essas reações químicas são ocasionadas pela absorção de fótons de luz ultravioleta, visível ou infravermelho, por compostos fotocatalisadores que sejam capazes de gerar radicais livres, como os radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), Pasini *et al.* (2021).

O princípio da fotocatalise heterogênea consiste na ativação de um semicondutor, quando exposto a radiação solar ou artificial. Um semicondutor possui duas regiões energéticas, a banda de valência e a banda de condução e, entre estas duas bandas, localiza-se o *band gap*. Esta região é a barreira a ser ultrapassada para que os elétrons possam ser considerados livres para condução ou reação, Pasini *et al.* (2021).

O semicondutor mais comumente utilizado em fotocatalise é o  $\text{TiO}_2$  devido a algumas características específicas, como: eficiência, estabilidade, baixa toxicidade e insolubilidade em água, Pasini *et al.* (2021).

É dentro deste contexto que se insere o presente trabalho, onde produzimos fibras de  $\text{TiO}_2$  por *electrospinning*, para serem utilizadas como semicondutores em testes de degradação fotocatalítica de 125 mL de uma solução 20 ppm do corante alaranjado de metila.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a produção das fibras de  $\text{TiO}_2$  por *electrospinning* primeiramente foram preparadas soluções precursoras conforme a descrição abaixo:

### 2.1. Solução de $\text{TiO}_2$

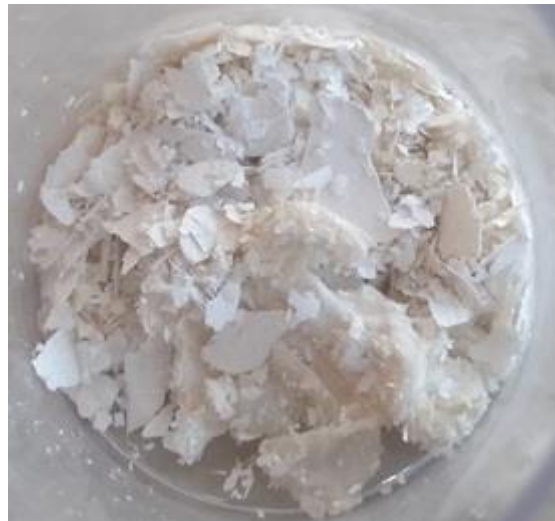
Foram misturados 2,5 mL de propóxido de titânio (TiP); 2 mL de ácido acético glacial e 5 mL de uma solução alcoólica contendo 10% em peso de polivinilpirrolidona (PVP). Esta solução foi obtida através da mistura de 10 g do polímero (PVP) em um béquer contendo 100 mL de álcool etílico, sem aquecimento e, sob constante agitação magnética, até que todo o polímero estivesse completamente dissolvido.

#### 2.1.2. *Electrospinning*

Para a obtenção de fibras pelo processo de *electrospinning*, uma seringa plástica de 5 mL conectada a uma agulha hipodérmica de aço inox de 1 mm de diâmetro interno foi preenchida com a solução precursora. A agulha foi conectada à fonte de alta tensão. A distância entre a ponta da agulha e o coletor cilíndrico rotativo revestido por uma folha de papel alumínio foi de 12 cm. Aplicou-se uma tensão de 13,5 kV entre a agulha e o coletor. Uma bomba de infusão (KD Scientific) controlou o fluxo da solução precursora (1,8 mL/h). As fibras foram coletadas a cada 30 minutos, por um período de 4 horas.

#### 2.1.3. Tratamento térmico das fibras produzidas por *electrospinning*

As fibras obtidas foram submetidas a um tratamento térmico em um forno elétrico (Sanchis) em temperaturas de 650 °C, 700 °C, 750 °C e 800 °C, com patamar de 1 hora e taxa de aquecimento de 1,4 °C/min, a fim de remover o material polimérico e formar fases cristalinas. A Figura 1 mostra uma imagem das fibras de  $\text{TiO}_2$  obtidas por *electrospinning*, após o tratamento térmico a 650 °C.



**FIGURA 1.** Imagem fotográfica das fibras de  $\text{TiO}_2$  produzidas por *electrospinning*.  
Fonte. Autoras do trabalho, 2020.

#### 2.1.4. Caracterização

Para identificar as fases presentes nas fibras, utilizou-se um difratômetro PHILIPS, com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , tensão de 40 kV e 40 mA, equipado com o *software* X'PERT HighScore®. A avaliação da microestrutura das fibras e a identificação da presença dos átomos de Ti e O nas amostras, foram feitas com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV, JEOL 6060) equipado com espectroscopia de energia dispersiva (EDS). 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 das fibras de  $\text{TiO}_2$  foi analisado através da alteração na concentração do corante alaranjado de metila, sob irradiação UVA. O processo de fotocatalise 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 de  $\text{TiO}_2$  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  $\mu\text{m}$  e, colocadas em cubetas de polimetilmetacrilato para em seguida serem analisadas por espectrofotometria.

### 3. RESULTADOS

A Figura 2 mostra os resultados dos ensaios de difração de raios X (DRX) das fibras de  $\text{TiO}_2$  produzidas por *electrospinning*, sem tratamento térmico (STT) e após serem submetidas ao tratamento térmico a 650 °C, 700 °C, 750 °C e 800 °C. Antes do tratamento térmico, as fibras produzidas eram amorfas. Até a temperatura de 700 °C somente a fase anatase foi formada. Tratamentos térmicos a partir de 750 °C formaram além da fase anatase, também a fase rutilo. 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 27,342° que corresponde ao índice de Miller (110). Esses dados foram obtidos com o auxílio do programa X'Pert HighScore®, que acompanha o difratômetro.

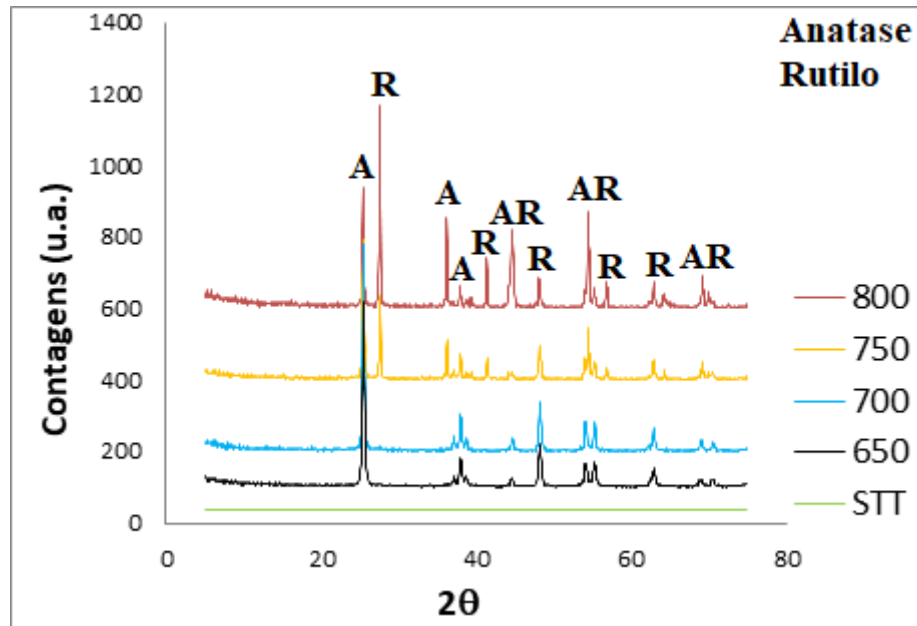
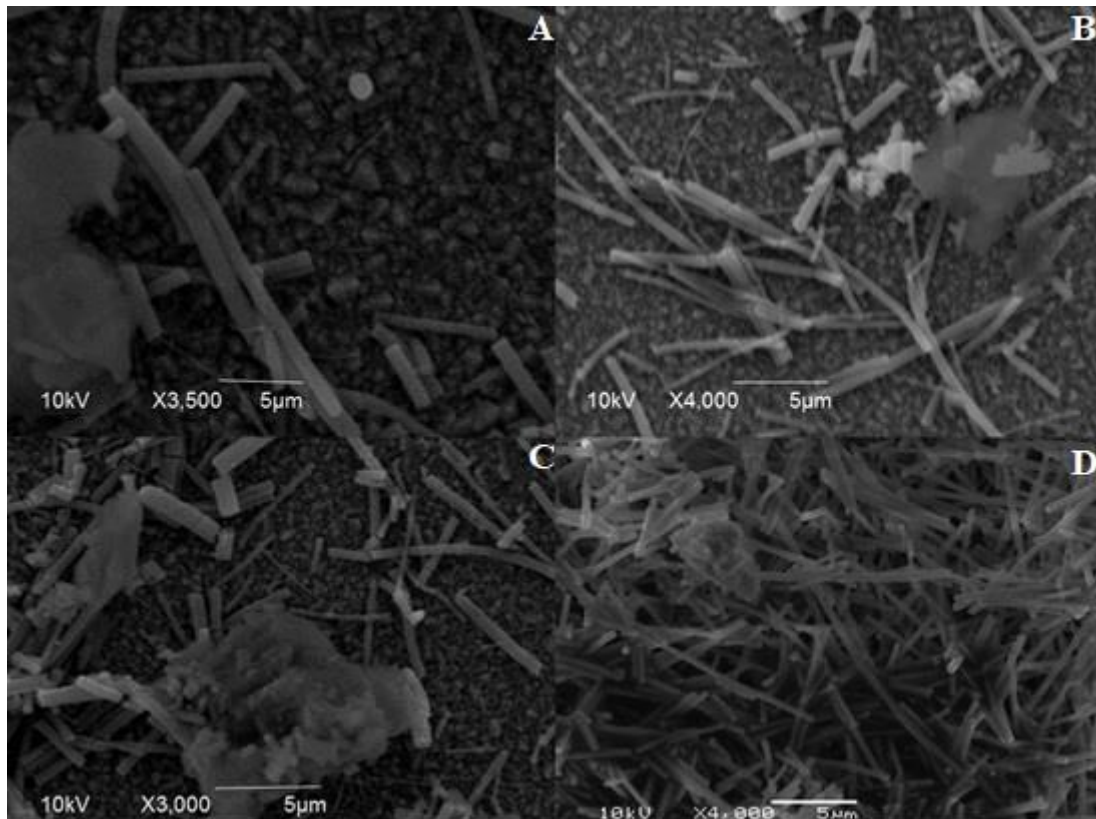


FIGURA 2. Difratomogramas das fibras produzidas por *electrospinning*.

Fonte. Autoras do trabalho, 2021.

A Figura 3 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras tratadas termicamente a 650 °C, 700 °C, 750 °C 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 de TiO<sub>2</sub> tratadas a 650 °C possuem uma maior quantidade de polímero em sua microestrutura e, conforme vão sendo expostas a temperatura de sinterização, ocorre à remoção do veículo polimérico, de componentes orgânicos e a formação da fase anatase, Silva (2018). O aumento da temperatura de tratamento térmico provoca um crescimento dos nanocristais de anatase até a transformação em rutilo, Silva (2018).



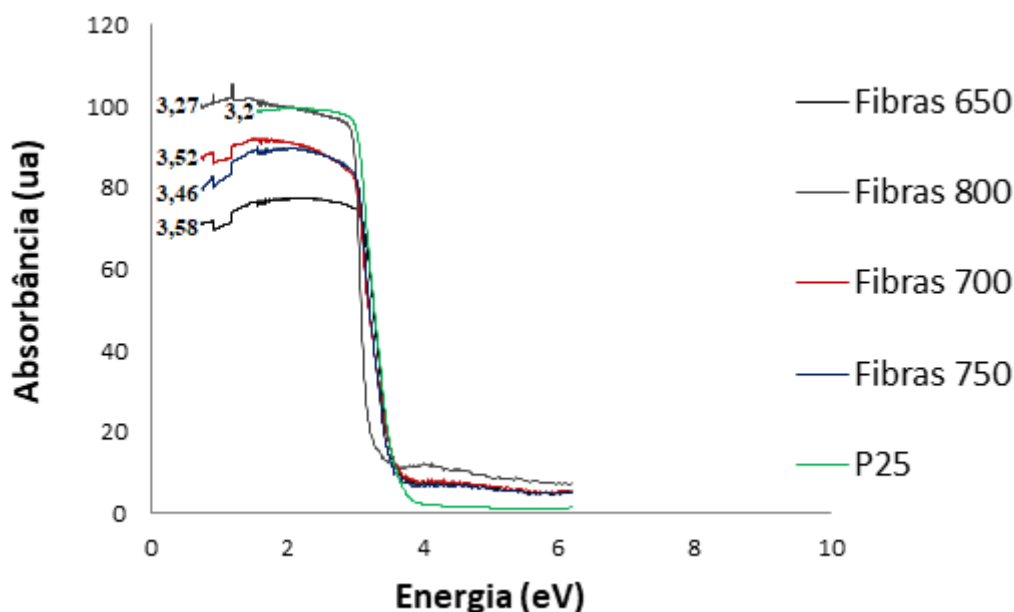
**FIGURA 3.** Microestrutura das fibras de  $\text{TiO}_2$  tratadas termicamente a (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750 °C e (d) 800 °C.

Fonte. Autoras do trabalho, 2021.

Na Figura 4 são apresentados os gráficos da energia de *band gap* do padrão P25 e das fibras de  $\text{TiO}_2$  produzidas por *electrospinning* e tratadas termicamente à 650 °C, 700 °C, 750 °C e 800 °C. Os valores de *band gap* obtidos para as fibras de  $\text{TiO}_2$ , produzidas e para o padrão P25 ficaram dentro da faixa relatada por Pasini *et al.* (2021). O que é um indicativo de que os materiais produzidos possuem potencialidade para atuar como semicondutores em fotocatalise heterogênea.

Nota-se que à medida que aumenta a temperatura de sinterização ao qual as fibras de  $\text{TiO}_2$  são submetidas, estas apresentam um menor valor de energia de *band gap*. Isto ocorre porque a calcinação provoca o deslocamento na curva de absorção para uma região de maior comprimento de onda e, o efeito deste deslocamento pode ser verificado na Figura 4, Pasini *et al.* (2021).

Estes menores valores de *band gap* resultam das diferenças existentes entre as estruturas das fases presentes nas fibras sintetizadas, da presença de ligações incompletas na superfície desse material, que influenciam na redução do *band gap* e favorecem as propriedades ópticas do material e, também dos efeitos de superfície sobre a distribuição de níveis eletrônicos Silva (2018).



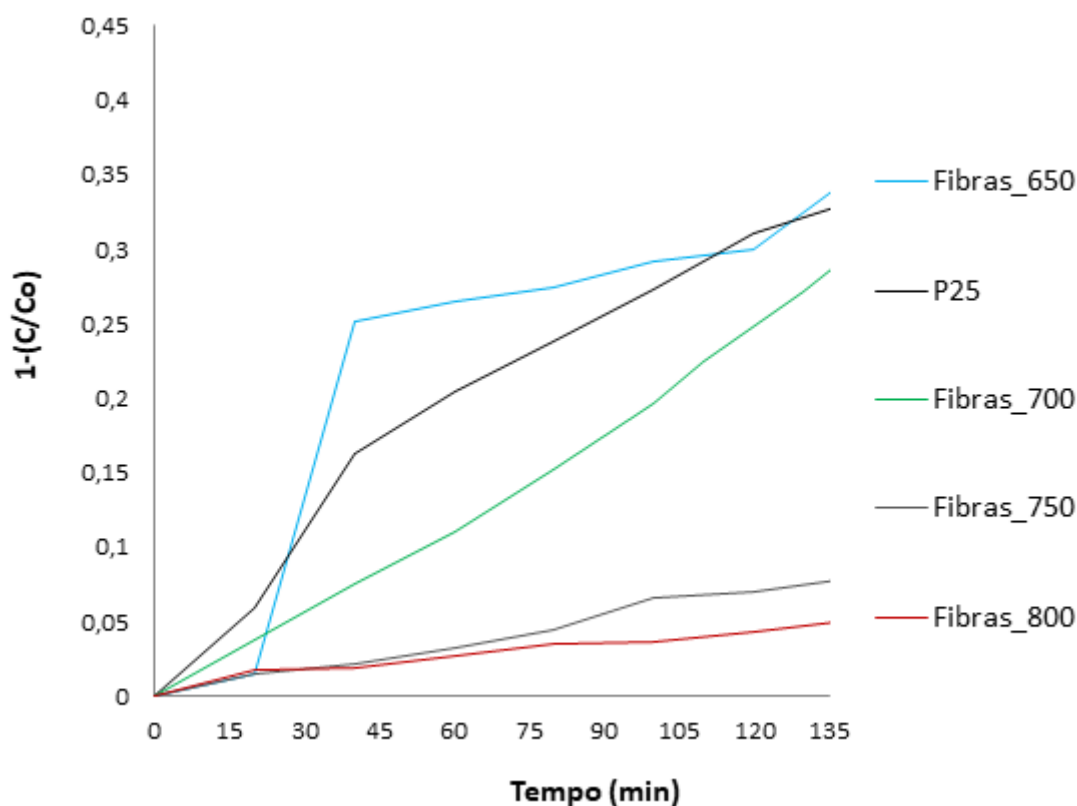
**FIGURA 4.** *Band gap* do padrão P25 e das fibras de TiO<sub>2</sub> produzidas por *electrospinning*.  
Fonte. Autoras do trabalho, 2021.

A Figura 5 mostra a concentração relativa de 125 mL de solução 20 ppm do corante alaranjado de metila durante o ensaio fotocatalítico, acrescida de 0,05 g de fibras de TiO<sub>2</sub> tratadas termicamente a 650 °C, 700 °C, 750 °C e 800 °C e do padrão P25, por um período de 135 minutos de exposição à luz UVA ( $\lambda = 365$  nm).

Observando a Figura 5 percebe-se que ocorre a degradação do corante alaranjado de metila sob a ação das fibras de TiO<sub>2</sub> sintetizadas por *electrospinning* e do padrão P25. As fibras de TiO<sub>2</sub> que mostraram maior eficiência na descoloração do corante alaranjado de metila foram as fibras tratadas à temperatura de 650 °C e 700 °C. Tiveram fotoatividade de 40% e 31%, respectivamente. Estas fibras possuíam 100% de anatase em suas estruturas, propiciando melhor ação de degradação do corante alaranjado de metila. Pois a anatase é a fase comprovadamente mais fotoativa do TiO<sub>2</sub>. Um dos fatores que contribuem para isso são às diferenças existentes na posição da banda de condução destas duas fases do TiO<sub>2</sub>. A banda de condução de fase anatase é mais negativa que a fase rutilo e, por esse motivo, o poder redutor da anatase é maior do que o rutilo, Soares (2020).

O decréscimo observado na fotoatividade das amostras é o resultado da formação da fase rutilo, que no caso das fibras surge a partir da temperatura de 750 °C. A forma rutilo é menos fotoativa do que a forma anatase e, por esta razão o seu aparecimento reduz a atividade fotocatalítica das fibras sintetizadas, Feltrin *et al.* (2013).





**FIGURA 5.** Concentração relativa do corante alaranjado de metila durante o ensaio fotocatalítico em presença das fibras de  $\text{TiO}_2$  produzidas por *electrospinning* e do padrão P25. Fonte. Autoras do trabalho, 2021.

#### 4. CONCLUSÕES

Os testes fotocatalíticos demonstraram que as fibras 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 de alaranjado de metila decai à medida que o tempo de ensaio aumenta. Nestas condições, o ensaio desenvolvido com as fibras submetidas a temperatura de 650 °C e 700 °C foram os que apresentaram uma taxa de degradação maior do corante, consequência da presença majoritária (100%) da fase anatase. Esta última comprovadamente a fase mais fotoativa do  $\text{TiO}_2$ . O decréscimo observado na fotoatividade das amostras é o resultado da formação da fase rutilo, que no caso das fibras surge a partir da temperatura de 750 °C. A forma rutilo é menos fotoativa do que a forma anatase e, por esta razão o seu aparecimento reduz a atividade fotocatalítica das fibras sintetizadas.



## REFERÊNCIAS

FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; DE NONI, A. J; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. *Cerâmica*, v. 59, p.620-632, 2013.

FUJISHIMA, A.; e HONDA K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, v.238, p.37-38, 1972.

PASINI, S. M.; VALÉRIO, A.; Yin, G.; WANG, J.; SOUZA, S. M. A. G. U.; HOTZA, D.; SOUZA, A. A. U. An overview on nanostructured TiO<sub>2</sub>-containing fibers for photocatalytic degradation of organic pollutants in wastewater treatment. *Journal of Water Process Engineering*, v. 40, p.101827, 2021.

SILVA, L. G. S. Correlação entre as propriedades fotocromáticas e atividade fotocatalítica dos óxidos de titânio e tungstênio. Tese em Engenharia de Materiais (Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 117 p., 2018.

SOARES, L. G. Luminescência e Absorção Óptica de Nanofibras dos Óxidos de Titânio e Tungstênio na Região do UV-Visível. *64<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica*, São Paulo, Brasil, p. 561-570, 2020.

## AGRADECIMENTOS

As autoras 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.