

OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E UTILIZAÇÃO DE FIBRAS NANOESTRUTURADAS DE TiO₂ DOPADAS COM TUNGSTÊNIO COMO FOTOCATALISADORES

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

RESUMO

A uso e a aplicabilidade de nanomateriais estão cada vez mais comuns em nosso dia a dia, em virtude de propiciarem produtos finais mais eficazes, leves e de baixo custo. A preferência em utilizar nanomateriais nas mais diversas aplicações se deve a propriedades como o reduzido tamanho de partícula, a forma diversificada e a elevada área superficial. Neste trabalho fibras nanoestruturadas de TiO₂ e de TiO₂WO₃ foram obtidas por electrospinning, tratadas termicamente em temperaturas entre 650 e 800 °C, e sua atividade fotocatalítica foi avaliada. A técnica de difração de raios X (DRX) foi empregada na determinação da estrutura cristalina e tamanho de cristalito. A morfologia dos nanomateriais foi observada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados preliminares apontam que os nanomateriais dopados com tungstênio apresentaram-se mais eficientes na descoloração do corante alaranjado de metila, indicando uma maior atividade catalítica deste material em comparação com um catalisador padrão. Este fenômeno pode ser explicado através das fases presentes e das características morfológicas das fibras.

Palavras Chave: Nanomateriais, Dióxido de Titânio (TiO₂), Trióxido de Tungstênio (WO₃), *Electrospinning*.

INTRODUÇÃO

A nanotecnologia tem como princípio elementar o manejo da matéria em escala atômica, para a geração de estruturas com diferentes arranjos moleculares, incorporando inúmeras propriedades ao material já existente. Os materiais e compostos nanoestruturados possuem propriedades químicas

intensificadas ou até mesmo modificadas em consequência da redução de tamanho ⁽¹⁾.

O declínio nas dimensões do material possibilita uma grande conexão área superficial/volume, e está diretamente relacionada ao eletrocromismo, visto que além de elevar a quantidade de sítios ativos para a ocorrência das reações redox, também aumenta a velocidade de coloração do material. Esta característica propicia uma maior aderência da superfície com o eletrólito, determinando rápida troca iônica. Desta forma, sempre que o material eletrocromico tem a estrutura em escala nanométrica, a propriedade do tempo de resposta é superior ao material original ^(1,2). Com a utilização de nanomateriais é possível obter-se além de economia na quantidade de material utilizado, também um alto desempenho destes dispositivos (na ordem de milissegundos) ^(1,2).

Dentro deste contexto, o presente trabalho relata a utilização de fibras nanoestruturadas de TiO₂ e de TiO₂ dopadas com tungstênio como semicondutores em fotocatalise heterogênea, bem como a sua fotoatividade na degradação do corante alaranjado de metila.

MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 1 apresenta um fluxograma dos os métodos empregados e dos principais resultados obtidos.

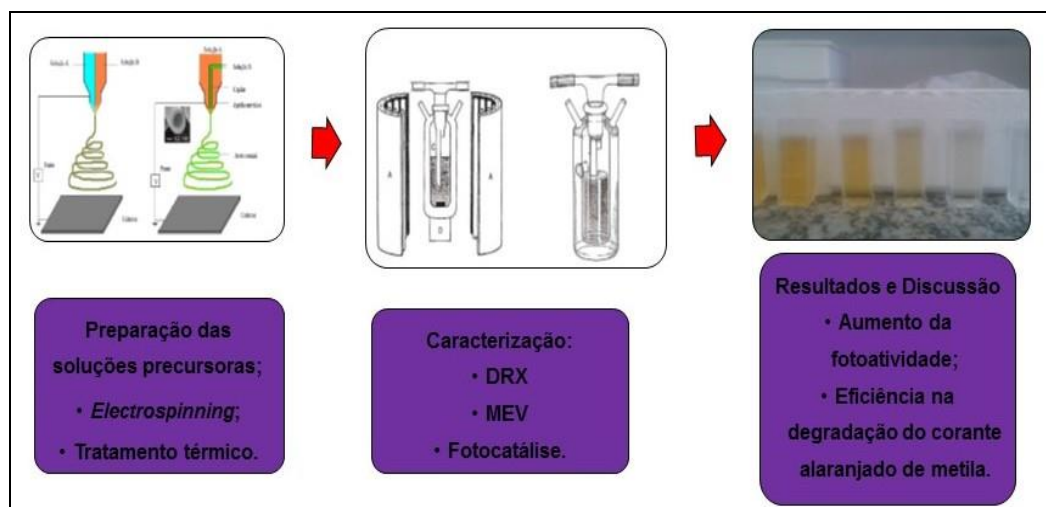


Figura 1: Fluxograma da metodologia empregada e dos resultados obtidos.

Obtenção das fibras nanoestruturadas de TiO₂ e de TiO₂/WO₃

Os procedimentos adotados para a obtenção das fibras nanoestruturadas foram os seguintes:

- 1) A preparação da solução precursora, para a obtenção das fibras nanoestruturadas de TiO₂, utilizou 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).
- 2) A preparação da solução precursora, para a obtenção das fibras nanoestruturadas de TiO₂/WO₃, utilizou 0,10 g de ácido tungstíco (H₂WO₄), 1 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), 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).
- 3) O *electrospinning* ocorreu utilizando-se uma seringa plástica de 5 mL, conectada a uma agulha hipodérmica de aço inox, que foi preenchida com a solução precursora de TiO₂ ou de TiO₂/WO₃. A agulha foi conectada à fonte de alta tensão. A distância adotada entre a ponta da agulha e do coletor cilíndrico foi de 12 cm. Foi empregada uma tensão de 13,5 kV. Uma bomba de infusão controlou o fluxo da solução precursora (1,8 mL/h). As fibras nanoestruturadas foram depositadas sobre o coletor cilíndrico e, retiradas do coletor a cada 30 minutos, por um período de 4 horas.
- 4) O processo de sinterização ocorreu em um forno elétrico tipo mufla, marca SANCHIS, à temperatura de 650 °C, 700 °C, 750 °C e 800 °C. Os parâmetros processuais adotados foram; patamar de 1 hora e a taxa de aquecimento de 1,4 °C/h.

Métodos de caracterização

Os materiais obtidos foram caracterizados por meio de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e, avaliação da atividade fotocatalítica, através de ensaios de degradação de uma solução 20 ppm de alaranjado de metila, sob iluminação UV.

O equipamento usado foi um difratômetro da marca PHILIPS, modelo X'PERT, com 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 segundo em uma faixa de 5 a 75 °. Os ensaios de difração de raios X foram efetuados visando

determinar as estruturas cristalinas, quantidade das fases presentes e tamanho de cristalito dos materiais obtidos.

O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi um MEV JSM 6060 que opera numa tensão de 0,1 a 30kV, podendo ser destinado às observações convencionais de imagem em elétrons secundários (SEI).

O desempenho fotocatalítico das fibras nanoestruturadas de TiO_2 e de TiO_2/WO_3 foi verificado mediante o acompanhamento na alteração da concentração do corante alaranjado de metila, sob irradiação UV. O processo foi realizado em um reator fotocatalítico cuja radiação foi fornecida por 12 lâmpadas UV-A de 8 W marca (Sylvania F8T5/BLB- *black light*). Os outros componentes do reator fotocatalítico compreenderam; um agitador magnético, um sistema de aeração de ar comprimido e um banho termostático. Para a execução dos ensaios fotocatalíticos, as fibras nanoestruturadas de TiO_2 ou de TiO_2/WO_3 foram adicionadas 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. Antes de dar início a fotocatalise heterogênea, uma amostra de 4 mL desta solução foi coletada e definida como amostra inicial. A solução foi então transportada para o reator fotocatalítico, sob constante agitação, e a temperatura (30 °C). Fez-se borbulhar ar no período de exposição à luz UV. Após o início do ensaio, com sistema de luz UV 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 cuvetas de polimetilmetacrilato (PMMA) para em seguida serem analisadas por espectrofotometria UV-Vis em 465 nm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 2 e 3 mostram os resultados dos ensaios de difração de raios X das fibras nanoestruturadas de TiO_2 e de TiO_2/WO_3 , sem tratamento térmico (STT) e após o tratamento térmico a 650 °C, 700 °C, 750 °C e 800 °C. Tanto as fibras de TiO_2 , quanto as fibras de TiO_2/WO_3 STT apresentaram-se amorfas. As fibras nanoestruturadas de TiO_2 tratadas até a temperatura de 700 °C tiveram somente a presença da fase anatase. As fibras nanoestruturadas de TiO_2 que receberam tratamento térmico a partir de 750 °C, manifestaram além da

presença da fase anatase a formação da fase rutilo ^(3,4). Já nas fibras de TiO₂ dopadas com WO₃ identificou-se além das fases anatase e rutilo a formação da fase brookita, para o TiO₂ e para o WO₃ foram identificadas as fases hexagonal e triclínica. Segundo a literatura estas fases estão previstas para o WO₃ e podem ser obtidas através do emprego de temperatura de calcinação a partir de 337 °C ^(5,6,7,8).

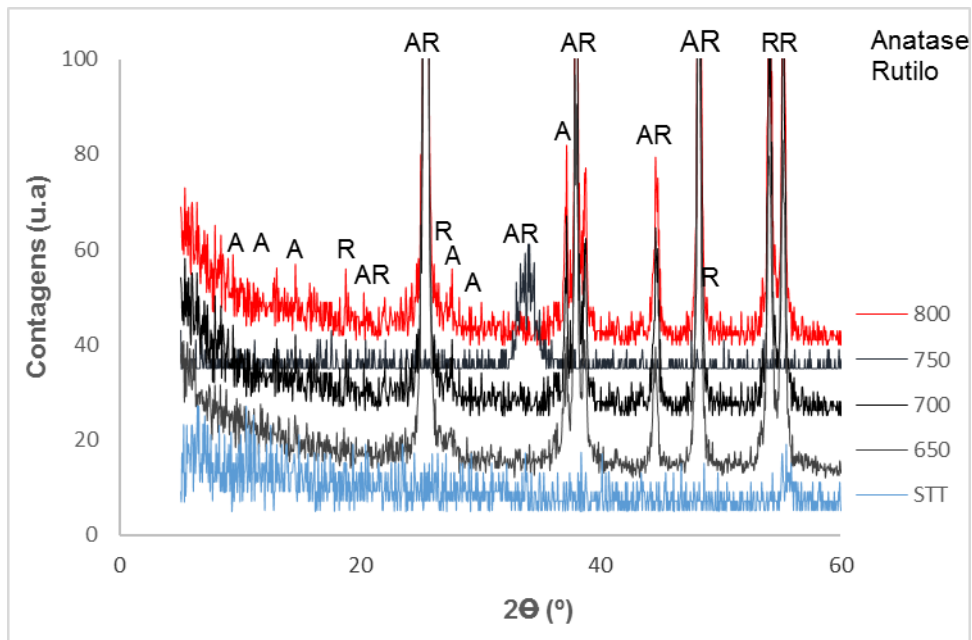


Figura 2: Resultados de difração de raios X das fibras nanoestruturadas de TiO₂, STT e as tratadas entre 650 °C até 800 °C.

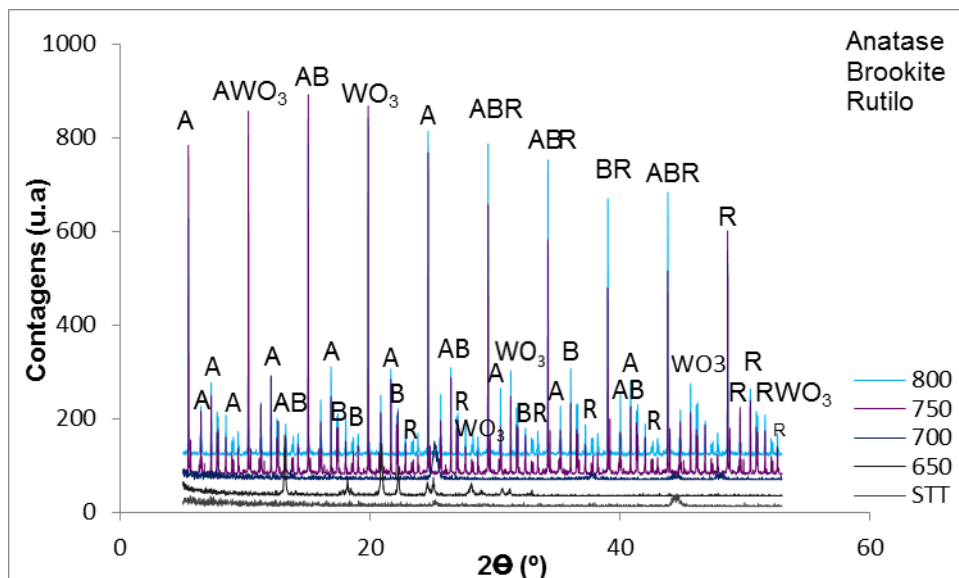


Figura 3: Resultados de difração de raios X das fibras nanoestruturadas de TiO₂/WO₃, STT e as tratadas entre 650 °C até 800 °C.

As Figuras 4 e 5 apresentam imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras nanoestruturadas de TiO_2 e de TiO_2/WO_3 , sem tratamento térmico (STT) e as tratadas termicamente entre 650 °C até 800 °C. Através da análise destas imagens é possível observar que as fibras nanoestruturadas de TiO_2 , parecem ser compostas de um aglomerado de partículas primárias, extremamente dispersas, sem uma orientação preferencial e com diâmetro médio menor (0,24 μm). As fibras nanoestruturadas de TiO_2/WO_3 exibiram morfologia similar as fibras nanoestruturadas de TiO_2 , contudo a sua superfície parece menos porosa, pouco uniforme e com diâmetro médio maior (0,40 μm). O aumento do diâmetro médio das fibras nanoestruturadas de TiO_2/WO_3 , ocorre possivelmente em função da presença do aglomerado de fibras de WO_3 (9,10,11,12).

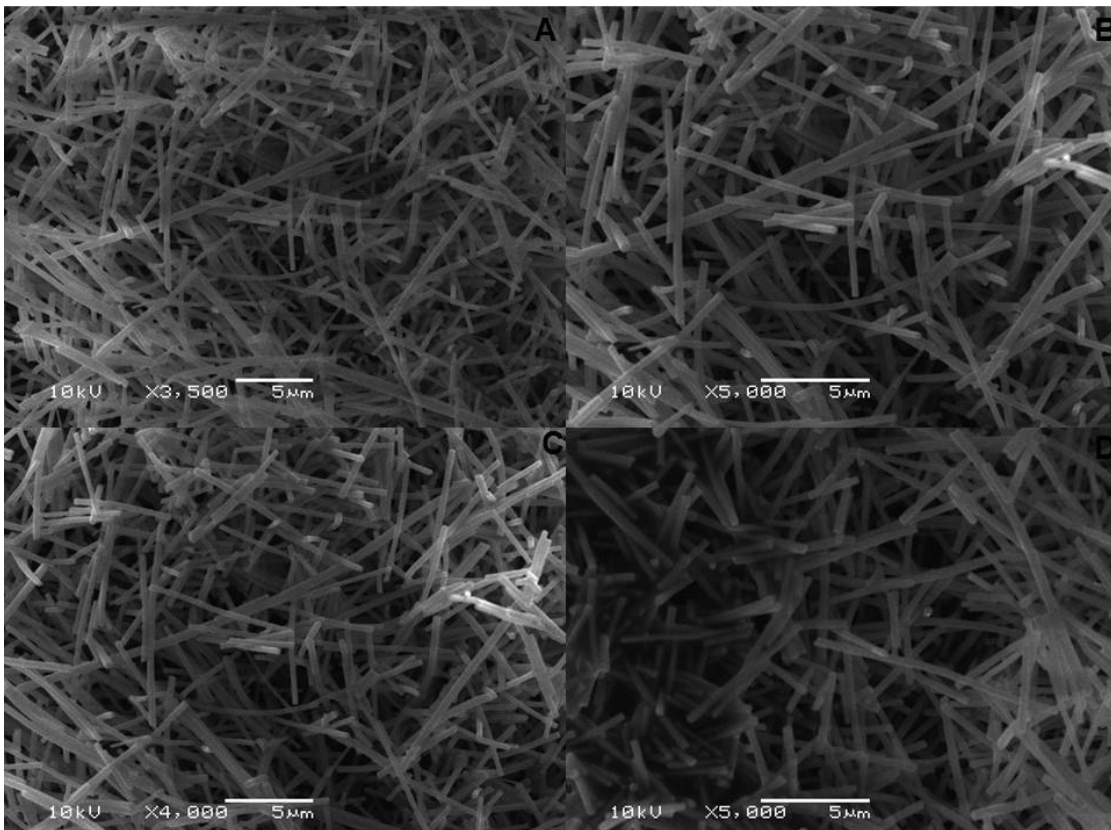


Figura 4: Imagens obtidas por MEV das fibras nanoestruturadas de TiO_2 tratadas termicamente: (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750 °C e (d) 800 °C.

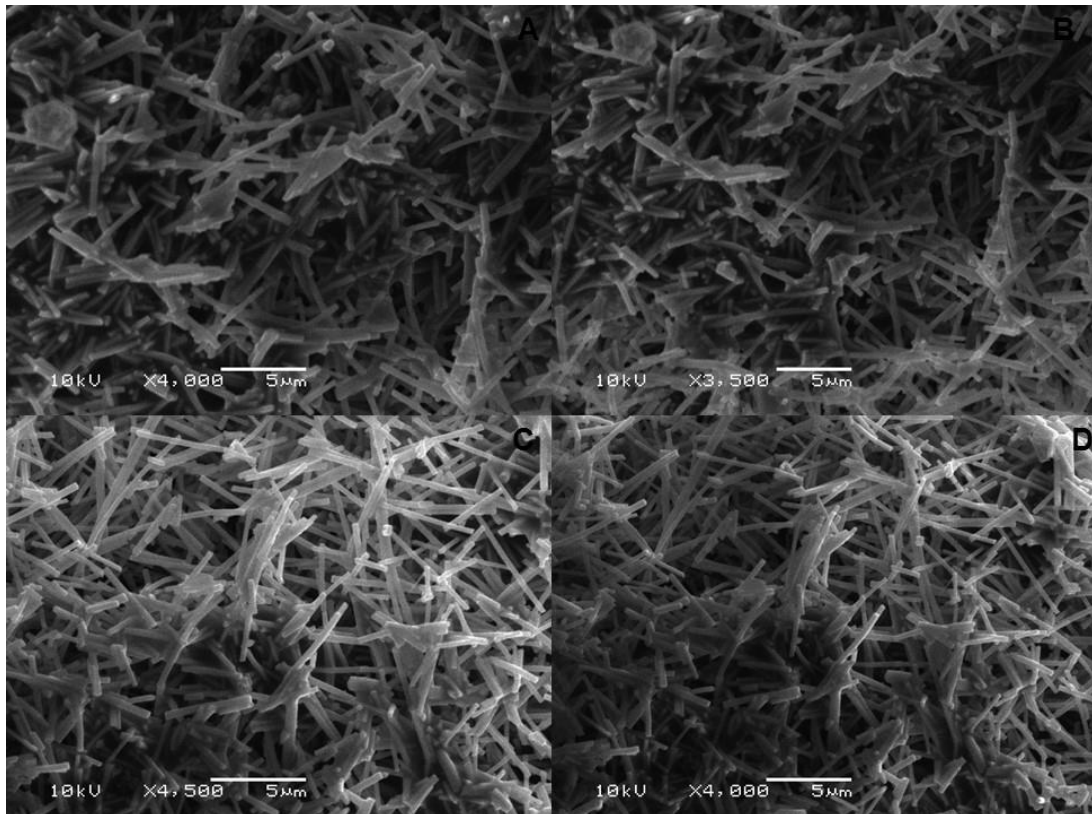


Figura 5: Imagens obtidas por MEV das fibras nanoestruturadas de TiO_2/WO_3 tratadas termicamente: (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750 °C e (d) 800 °C.

A Figura 6 apresenta a atividade fotocatalítica das fibras nanoestruturadas de TiO_2 e do padrão P25, na degradação do corante alaranjado de metila, sob irradiação UV. Analisando os gráficos, percebe-se que ambas fibras sintetizadas degradaram o corante alaranjado de metila. As fibras de TiO_2 mais fotoativas foram as tratadas a 650 °C. Elas degradaram aproximadamente 35% do corante em 135 minutos de irradiação UV. As fibras tratadas a 700 °C e 750 °C, respectivamente, tiveram um comportamento similar, degradando 33% do corante, em 135 minutos de irradiação UV. Mesmo as fibras tratadas a 800 °C, que apresentaram menor eficiência fotocatalítica, 27%, estas superaram a eficiência fotocatalítica do padrão P25 (26%).

O decréscimo observado na fotoatividade das fibras, é possivelmente a formação da fase rutilo, que surge a partir de tratamentos acima de 700 °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 ^(13,14).

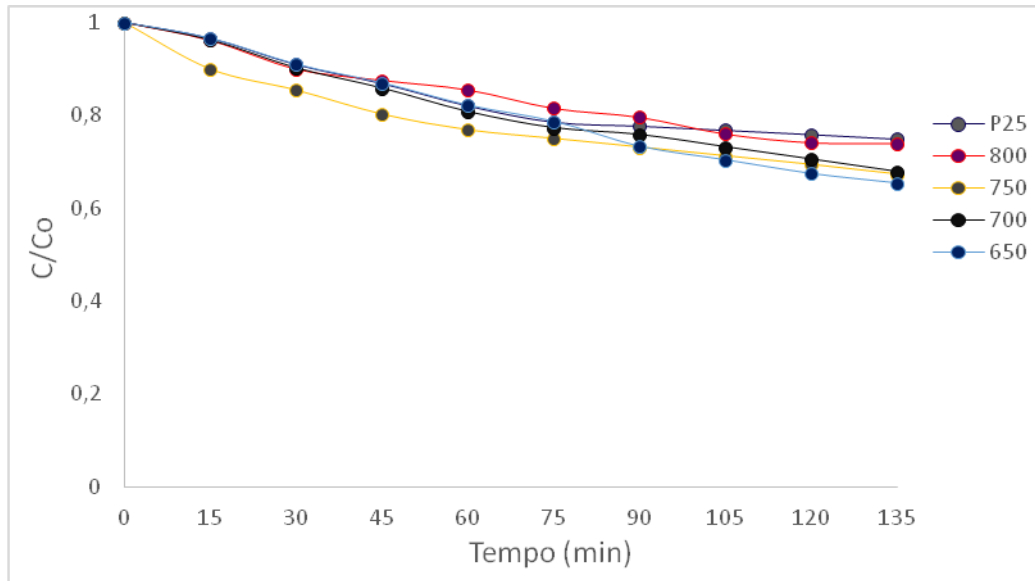


Figura 6: Comportamento fotocatalítico das fibras de TiO_2 na degradação do corante alaranjado de metila.

A Figura 7 apresenta a atividade fotocatalítica das fibras nanoestruturadas de TiO_2/WO_3 e do padrão P25 na degradação do corante alaranjado de metila, sob irradiação UV.

Observa-se que a dopagem das fibras de TiO_2 com WO_3 aumentou consideravelmente a eficiência fotocatalítica das fibras, pois as que foram tratadas até $700\text{ }^\circ\text{C}$ foram capazes de degradar aproximadamente 100% do corante. Possivelmente, devido ao menor *band gap* do WO_3 (2,5-2,8 eV) em relação ao TiO_2 (3,0-3,2 eV), a posição da banda de valência e da banda condução do WO_3 em relação ao TiO_2 , que inibe a recombinação das cargas do par elétron/lacuna permitindo a transferência de cargas entre os dois semicondutores, aumentando a eficiência do processo, e ao surgimento da fase brookite, que dentre as formas alotrópicas do TiO_2 é a que possui menor *gap* (2,96 eV) ^(15,16).

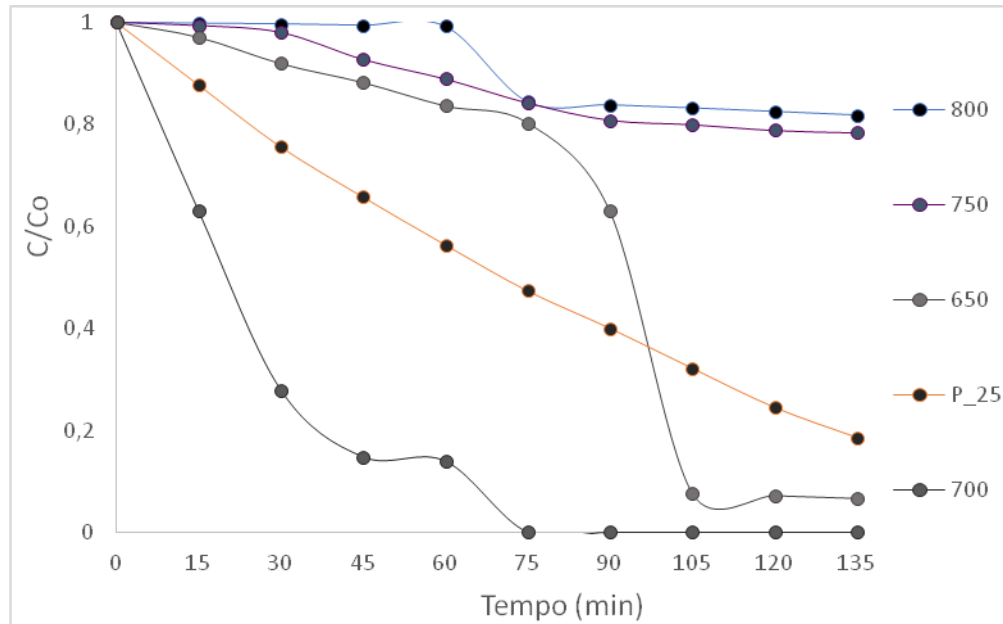


Figura 7: Comportamento fotocatalítico das fibras de TiO_2/WO_3 na degradação do corante alaranjado de metila.

CONCLUSÕES

A método de *electrospinning* foi eficiente na produção de fibras nanoestruturadas de TiO_2 e de TiO_2/WO_3 . As imagens de difração de raios X identificaram a presença das fases anatase, brookite e rutilo para o TiO_2 e hexagonal e triclínica para o WO_3 .

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras nanoestruturadas de TiO_2 possuem diâmetros menores ($0,24 \mu\text{m}$) do que as fibras nanoestruturadas de TiO_2/WO_3 , estas apresentaram diâmetros maiores ($0,40 \mu\text{m}$), possivelmente em decorrência da presença do aglomerado de fibras de WO_3 .

Ambas fibras sintetizadas foram capazes de degradar o corante alaranjado de metila, sendo que no caso das fibras nanoestruturadas de TiO_2/WO_3 tratadas até $700 \text{ }^\circ\text{C}$, a degradação foi de aproximadamente 100%.

REFERÊNCIAS

1. QUINTANILHA, R. C.; ROCHA, I.; VICHESSE, R. B.; LUCHT, E.; NAIDEK, K.; WINNISCHOFER H.; VIDOTTI, M. Eletrocromismo: fundamentos e a aplicação de nanomateriais no desenvolvimento de eletrodos de alto desempenho. *Quim. No.*, v.37, n.4, p.677-688, 2014.
2. PASCHOALINO, M.P.; MARCONE, G. P. S; JARDIM, W. F. Os nanomateriais e a questão ambiental. *Quim. No.*, v.33, n.2, p.421-430, 2010.
3. JENTZSCH, E.; GÜL, Ö.; ÖZNERGIZ, E. A. Comprehensive electric field analysis of a multifunctional *electrospinning* platform. *Jour. of Electros.*, v.5, p.1-5, 2013.
4. DOH, S. J.; KIM, C.; LEE, S. G.; LEE, S. J.; KIM, H. Development of photocatalytic TiO₂ nanofibers by *electrospinning* and its application to degradation of dye pollutants. *Jour. of Hazar. Mat.*, v.154, p.118–127, 2008.
5. FELTRIN, J., SARTOR; JR., M. N. A. DE NONI; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte II: substratos, processos de deposição e tratamento térmico. *Cerâm.*, vol.60, p.1-9, 2014.
6. ALTOMARE, M.; DOZZI, M. V.; CHIARELLO, G. L.; AGATINO, DI P.; PALMISANO, L.; SELLIA. E. High activity of brookite TiO₂ nanoparticles in the photocatalytic abatement of ammonia in water. *Cataly. Tod.*, v.252, p.84–189, 2015.
7. SANSIVIERO, M. T. C. E FARIA, D. L. A. Influência do tratamento térmico no nanocompósito fotocatalisador ZnO/TiO₂. *Quím. No.*, v.38, n., p.55-59, 2015.
8. FELTRIN, J., SARTOR; JR., M. N. A. DE NONI; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. *Cerâm.*, v.59, p.620-632, 2013.
9. NGUYEN, T.; JUN, T.; RASHID, M.; KIM, Y. S. Synthesis of mesoporous tungsten oxide nanofibers using the *electrospinning* method. *Mat. Let.*, v.65, p.2823–2825, 2011.
10. SHIM, H. K, JEONG W.; SUNG, Y.; KIM, W. B. Electrochromic properties of tungsten oxide nanowires fabricated by *electrospinning* method. *Sol. Ener. Mat. & Sol. Cel.*, v.93, p.2062–2068, 2009.

11. CAI, G.F. D., ZHOU, Q.Q.; XIONG, J.H.; ZHANG, X.L.; WANG, C.D; GU, J.P. T. Efficient electrochromic materials based onTiO₂@WO₃ core/shell nanorod arrays. Sol. Ener. Mat. & Sol. Cel., v.117, p.231–238, 2013.
12. LU, X.; LIU, X.; ZHANG, W.; WANG, C.; WEI, Y. Large-scale synthesis of tungsten oxide nanofibers by *electrospinning*. Jour. of Col. and Interf. Scien., v.298, p.996–999, 2006.
13. STROPPIA, D. G.; GIRALDI, T. R.; E LEITE, E. R. Obtenção de filmes finos de TiO₂ nanoestruturado pelo método dos precursores poliméricos. Quím. No., v. 31, n.7, p1706-1709, 2008.
14. ZIOLLI, R. L.; E JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. Quím. No., v.21, n.3, p.319-325, 1998.
15. OLIVEIRA, H.G. Eletrodos Porosos Contendo TiO₂ e WO₃: Propriedades Eletroquímicas e Atividade Fotocatalítica Para Remoção do Corante Rodamina 6G e do Hormônio 17 α -Etinilestradiol em Solução Aquosa. 2012. 188p. Doutorado. (Tese de doutorado em Ciências) Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas SP/Campinas.
16. JIANYU G.; WENHOG P.; CHANGZHU, J. Z. Novel one-step preparation of tungsten loaded TiO₂ nanotube arrays with enhanced photoelectrocatalytic activity for pollutant degradation and hydrogen production. Cataly. Commun., v.36, p.89-93, 2013.

OBTAINING, CHARACTERIZATION AND FIBRE USE OF NANOSTRUCTURED TiO₂ DOPED WITH TUNGSTEN AS PHOTOCATALYSTS

ABSTRACT

The use and applicability of nanomaterials are increasingly common in our day to day, due to propitiate more effective end products, lightweight and low cost. The nanomaterials used preferably in various applications is due to properties such as reduced particle size, diversified and high surface area. In this work nanostructured fibers of TiO₂ and TiO₂/WO₃ were obtained by electrospinning, annealed at temperatures between 650 °C and 800 °C, and its photocatalytic activity was evaluated. The technique of X-ray diffraction (XRD) was used to determine the crystalline structure and crystallite size. The morphology of nanomaterials was observed by scanning electron microscopy (SEM). Preliminary results indicate that the nano-doped tungsten presented more

efficient in bleaching methyl orange dye, indicating a higher catalytic activity of this material compared to a standard catalyst. This phenomenon can be explained through the phases present and morphological characteristics of the fibers.

Keywords: Nanomaterials, Titanium Dioxide (TiO₂), tungsten trioxide (WO₃), Electrospinning.