

Utilização de fibras nanoestruturadas de TiO₂ como fotocatalisadores para a geração de hidrogênio

The use of TiO₂ nano structured fibers as photocatalysts for hydrogen generation

DOI: 10.46814/lajdv3n2-010

Recebimento dos originais: 23/12/2020

Aceitação para publicação: 26/02/2021

Luana Góes Soares da Silva

Doutora em Engenharia- Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais
Instituição de atuação atual: Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Endereço: Av. Osvaldo Aranha 99, sala 705, Porto Alegre- RS, Brasil, 90035-190
E-mail: lugoes.soares@gmail.com

Annelise Kopp Alves

Doutora em Engenharia- Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais
Instituição de atuação atual: Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Endereço: Av. Osvaldo Aranha 99, sala 705, Porto Alegre- RS, Brasil, 90035-190
E-mail: annelise.alves@ufrgs.br

RESUMO

A fotocatalise amplamente empregada no tratamento de efluentes, descontaminação ambiental, degradação de poluentes e purificação de água residuária, vem surgindo também como uma alternativa para a geração de hidrogênio, como fonte de energia limpa. O seu mecanismo de ação 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. O seu princípio de funcionamento consiste na ativação de um semicondutor (normalmente TiO₂) por luz solar ou artificial. Sua utilização tem despertado a atenção de pesquisadores, devido a possibilidade de degradação completa dos compostos orgânicos sem a geração de subprodutos. A aplicação do TiO₂, na qualidade de semicondutor mais comumente utilizado 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. Dentro deste contexto, neste trabalho, foram obtidas através da técnica de *electrospinning* fibras nanoestruturadas de TiO₂ e, tratadas termicamente entre 650 °C e 800 °C. Estas fibras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) para a determinação das fases presentes e da estrutura cristalina formada, por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) para análise microestrutural. Os métodos de *Brunnauer Emmet e Teller* (BET) e *Barret Joyner Halenda* (BJH), foram utilizados para avaliação da área superficial, e, a fotocatalise heterogênea, empregada nos ensaios de fotodegradação, mediante a observação da descoloração com o tempo de 125 mL de uma solução 20 ppm do corante alaranjado de metila na presença das fibras nanoestruturadas de TiO₂ (fotocatalisadores). Os resultados obtidos demonstram que as fibras de TiO₂, tratadas termicamente a 650 °C, contendo a fase anatase possuem elevada atividade fotocatalítica e podem ser aplicadas à geração de energia. A produção de hidrogênio através de fontes renováveis, além de oportunizar a obtenção de energia de forma limpa, também permite a redução dos impactos ambientais gerados.

Palavras Chave: Energia, Fotocatalise, *Electrospinning*, Hidrogênio.

ABSTRACT

The photocatalysis widely employed in the treatment of effluents, environmental decontamination, degradation of pollutants and purification of wastewater, is also emerging as an alternative for the generation of hydrogen, as a source of clean energy. Its mechanism of action resides in the generation of hydroxyl radicals (-OH), with high oxidizing power, and in the complete mineralization of several organic compounds through the reaction with this radical. Its working principle consists in the activation of a semiconductor (usually TiO₂) by sunlight or artificial light. Its use has aroused the attention of researchers, due to the possibility of complete degradation of organic compounds without the generation of by-products. The application of TiO₂, as the most commonly used semiconductor in heterogeneous photocatalysis becomes relevant, due to its efficiency in the decomposition of water and air pollutants, bacteria, cancer cells and in the degradation of toxic organic compounds. Within this context, in this work, nanostructured TiO₂ fibers were obtained by electrospinning and heat treated between 650 °C and 800 °C. These fibers were characterized by X-ray diffraction (XRD) to determine the phases present and the crystalline structure formed, by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for microstructural analysis. The Brunnauer Emmet and Teller (BET) and Barret Joyner Halenda (BJH) methods were used for evaluation of the surface area, and, the heterogeneous photocatalysis, employed in the photodegradation tests, by observing the decolorization over time of 125 mL of a 20 ppm solution of methyl orange dye in the presence of TiO₂ nanostructured fibers (photocatalysts). The results obtained demonstrate that the TiO₂ fibers, heat-treated at 650 °C, containing the anatase phase possess high photocatalytic activity and can be applied to power generation. The production of hydrogen through renewable sources, besides providing an opportunity to obtain energy in a clean way, also allows the reduction of environmental impacts generated.

Keywords: Energy, Photocatalysis, Electrospinning, Hydrogen.

1 INTRODUÇÃO

Os processos fotocatalíticos ganharam visibilidade a partir da década de 70, quando Fujishima e Honda descreveram a fotodegradação da água em eletrodo de TiO₂ irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio (FUJISHIMA, 1972).

A fotocatalise faz parte dos processos oxidativos avançados (POA's), onde uma reação química é acelerada na presença de um catalisador que é ativado na presença de luz solar ou artificial. Esta técnica surge como uma opção para a degradação/mineralização de poluentes orgânicos, e, pode ser aplicada a uma série de reações, que são: reações gasosas, fases orgânicas líquidas puras ou soluções aquosas (HERMANN, 1999; SOUZA, 2009 e NOGUEIRA, 1997).

Durante a fotocatalise radicais hidroxila são gerados através da excitação de semicondutores constantemente expostos a luz solar ou artificial, no qual o TiO₂ utilizado como catalisador, está sob constante irradiação UV e o oxigênio funciona como agente oxidante do sistema (HERMANN, 1999; SOUZA, 2009 e NOGUEIRA, 1997).

O sucesso do processo ocorre através da formação do par elétron/lacuna, onde é necessário a absorção de fótons com energia igual ou superior a energia de *band gap*, resultando na promoção de

um elétron da banda de valência para a banda de condução gerando um buraco eletrônico (h^+) na banda de valência (FELTRIN, 2013).

A técnica de *electrospinning* é utilizada na produção de fibras poliméricas, devido ao seu elevado potencial para aplicações tais como: no processamento de nanocompósitos e de outros materiais a partir de precursores poliméricos, na de matriz polimérica, blendas, em engenharia tecidual médica, em sensores, na agricultura, na purificação de águas e, em catálise (CHARERNSRIWILAIWAT, 2010 e HE, 2005].

A síntese por *electrospinning* permite a obtenção de fibras com elevada relação superfície/volume, excelente desempenho mecânico, facilidade de implementação e generalização do uso, já que é amplamente praticada em laboratórios acadêmicos, rápida formação de fibras e tecidos, não tecidos de fibras, de forma contínua, com diâmetros variando de 0,01 a 10 μm , para uma variedade de materiais, desde biopolímeros a cerâmicas (RUTLEDGE, 2007).

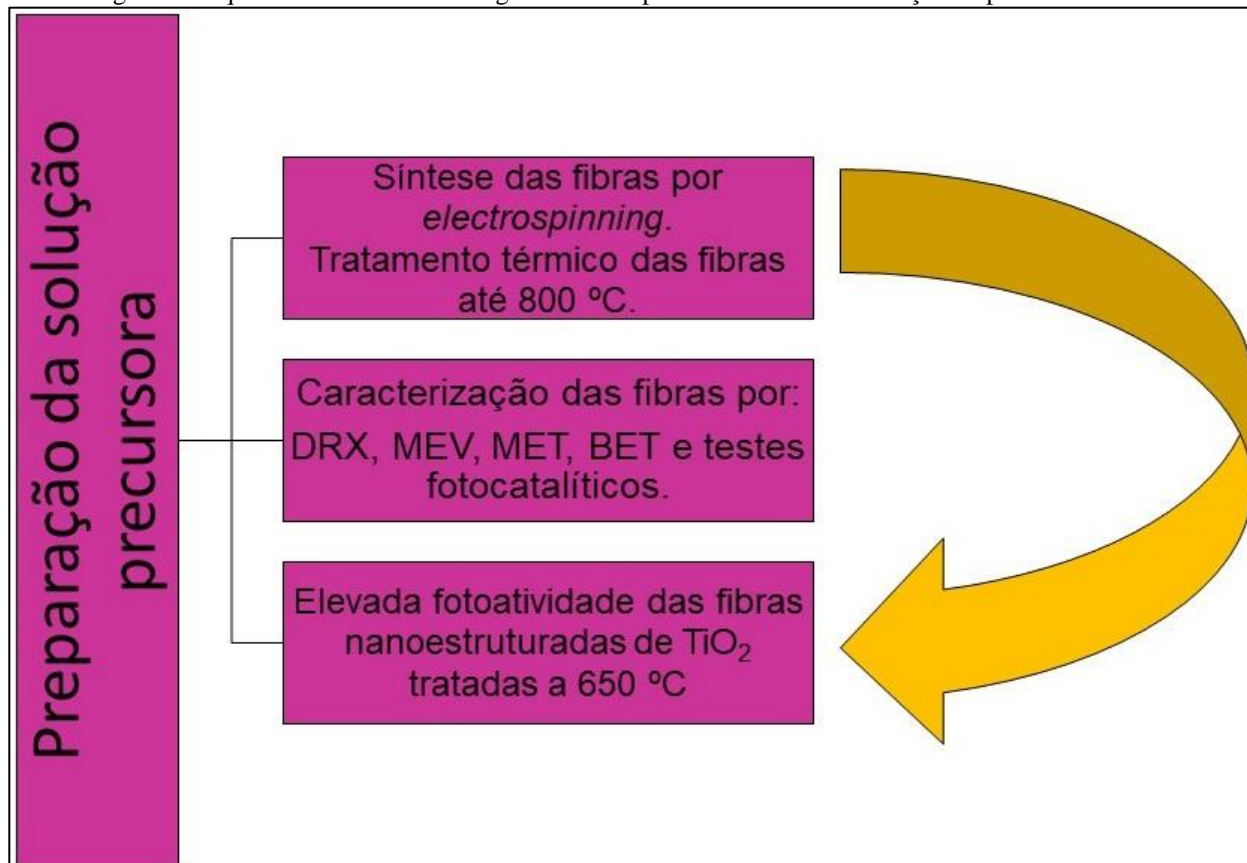
Uma infinidade de soluções poliméricas, podem ser preparadas para utilização em *electrospinning*, tais como: álcool polivinílico (PVA), poliácido L-láctico (PLL), o colágeno, etc, (CHARERNSRIWILAIWAT, 2010 e HE, 2005].

Então, considerando a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias para a geração de energia, este trabalho tem como objetivo sintetizar fibras nanoestruturadas de TiO_2 por *electrospinning*, avaliando a sua fotoatividade, para posterior aplicação à produção de hidrogênio. Escolhemos fibras nanoestruturadas de TiO_2 , por este semiconductor reunir eficiência fotocatalítica e elevado poder de degradação/mineralização de poluentes orgânicos, além de outras propriedades como: alta grande área de superfície, baixo peso e baixa tendência de aglomeração.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 1 mostra um resumo esquemático das etapas necessárias para a síntese, avaliação fotocatalítica e caracterização das fibras nanoestruturadas de TiO_2 .

Figura 1. Esquema em forma de fluxograma das etapas envolvidas na realização do presente trabalho.



2.1 SÍNTESE DAS FIBRAS NANOESTRUTURADAS DE TiO_2 POR *ELECTROSPINNING*

As fibras foram obtidas através do preparo de soluções precursoras. A solução precursora de TiO_2 foi obtida através da mistura de 2,5 mL de propóxido de titânio (TIP), 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 que foi ligada 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 fibras foram tratadas termicamente em forno elétrico (SANCHIS) a 650 °C, 700 °C, 750 °C ou 800 °C com patamar de 1 h e taxa de aquecimento de 1,4 C/min.

2.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV, JEOL 6060) e um microscópio eletrônico de transmissão (MET, JEOL JEM 1200ExII) foram utilizados para avaliar a morfologia das fibras. O diâmetro médio das fibras foi estimado com o auxílio do programa *UTHSCSA ImageTool*. Para

identificar as fases presentes nas fibras utilizou-se um difratômetro PHILIPS com radiação $\text{CuK}\alpha$, com tensão de 40 kV e 40 mA, velocidade de 0,05 °/min e com um passo de 1 seg em uma faixa de 5 a 75 °, equipado com o software X'PERT HighScore. A correlação de Kubelka e Munk foi utilizada para fornecer os valores da energia de *band gap* das amostras. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro de feixe duplo UV-Vis- NIR (Cary 5000), com uma esfera integradora no modo de reflexão difusa de luz. A área superficial específica foi avaliada através do método *Brunauer Emmett and Teller* (BET) e medidas por um Autosorb Quantachrome Instruments, Nova 1000e. A fotoatividade das fibras de TiO_2 e do padrão TiO_2 -P25 (Evonik) foram analisadas por um espectrofotômetro (Cary 5000, Agilent, com acessório UMA).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 2 (a-d) apresenta as imagens de (MEV) da superfície das fibras de TiO_2 . Analisando essas imagens, as fibras parecem não ter uma orientação preferencial, aparentando ter uma microestrutura alongada e contínua. Essas observações constatadas também foram relatadas por (SHIM, 2009 e NGUYEN, 2011) quando obtiveram fibras cerâmicas pelo processo de *electrospinning*.

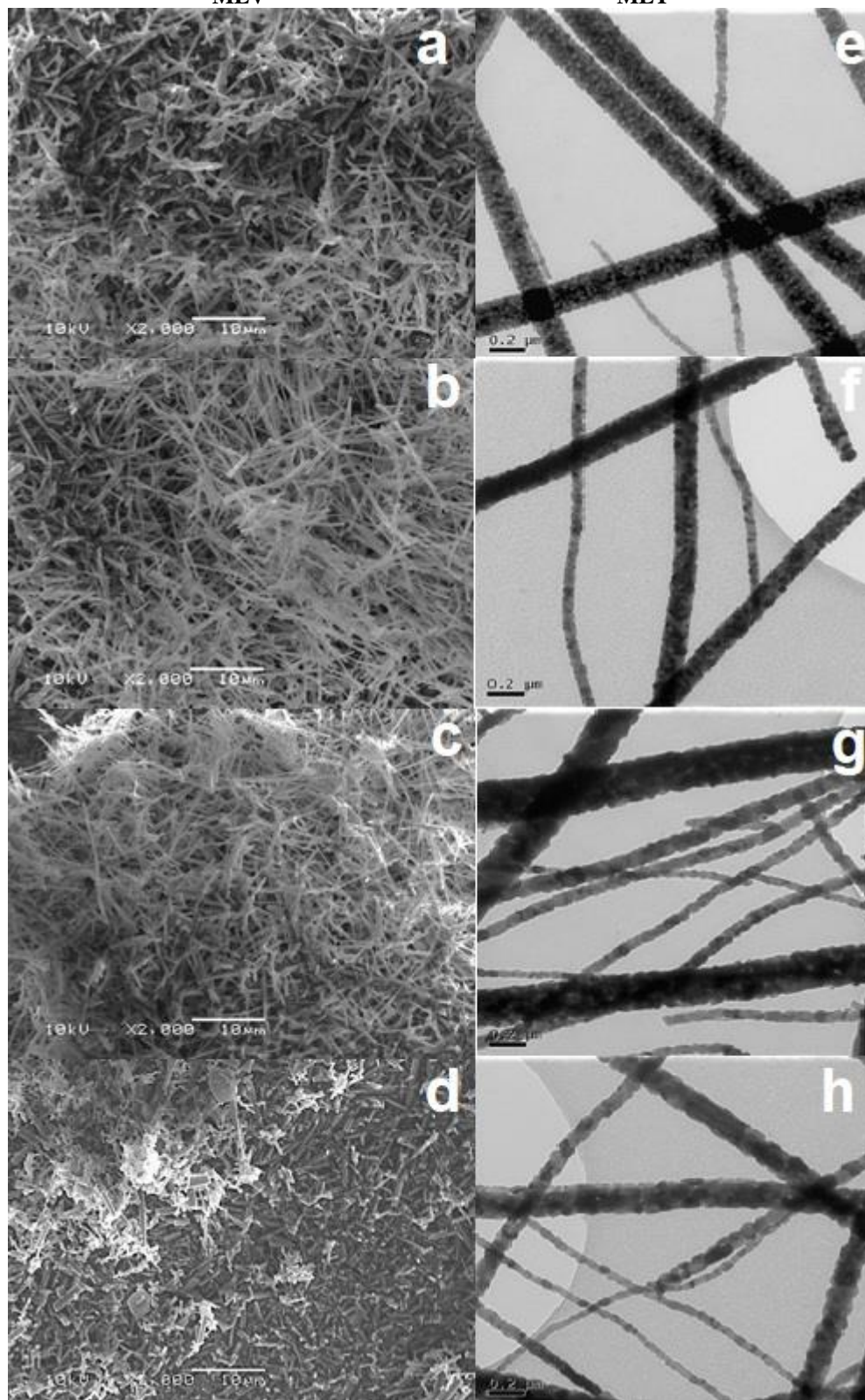
O diâmetro das fibras variou entre 350 e 150 nm (Tabela 1). Conforme aumenta a temperatura de tratamento térmico ocorre uma redução no diâmetro das fibras. Provavelmente em razão da remoção do veículo polimérico presente na constituição inicial das fibras. O diâmetro final das fibras de TiO_2 (800 °) obtidos neste trabalho foi maior que o relatado por (MORANDI, 2016) em seu estudo. Entretanto, o diâmetro obtido para as fibras de TiO_2 (700 °C) ficou dentro da faixa (30-230 nm) descrita por (MORANDI, 2016).

Considerando-se as imagens de MET da Figura 2 (e-h), as fibras de TiO_2 parecem ser constituídas por um conjunto de partículas aglomeradas e interligadas. Durante o tratamento térmico, quanto maior a temperatura, menor o diâmetro das fibras e maior tamanho de grãos que as constituem, consequência do processo de sinterização.

Tabela 1. Diâmetro médio, *band gap* e espessura das amostras sintetizadas

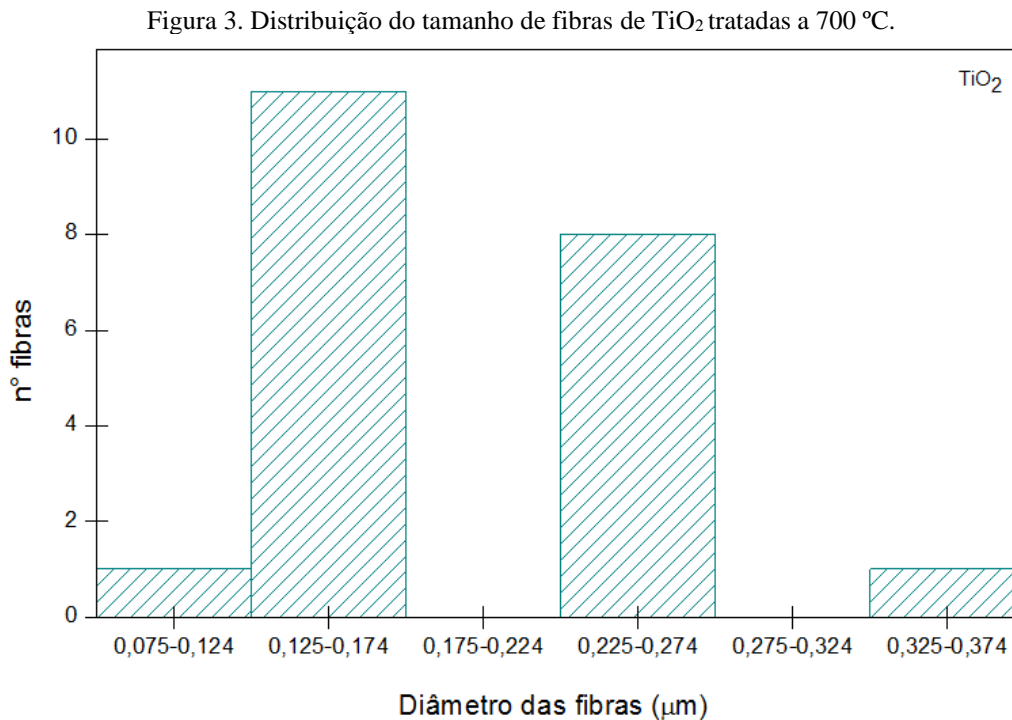
Amostra	Diâmetro (nm)	<i>Band gap</i> (eV)	Espessura (μm)
TiO_2 – STT	350	3,60	3,187
TiO_2 – 650°C	330	3,50	3,055
TiO_2 – 700°C	230	3,40	3,046
TiO_2 – 750°C	210	3,35	3,037
TiO_2 – 800°C	150	3,25	3,024

Figura 2: Micrografias das Fibras nanoestruturadas de TiO_2 (MEV a-d) (MET e-h).

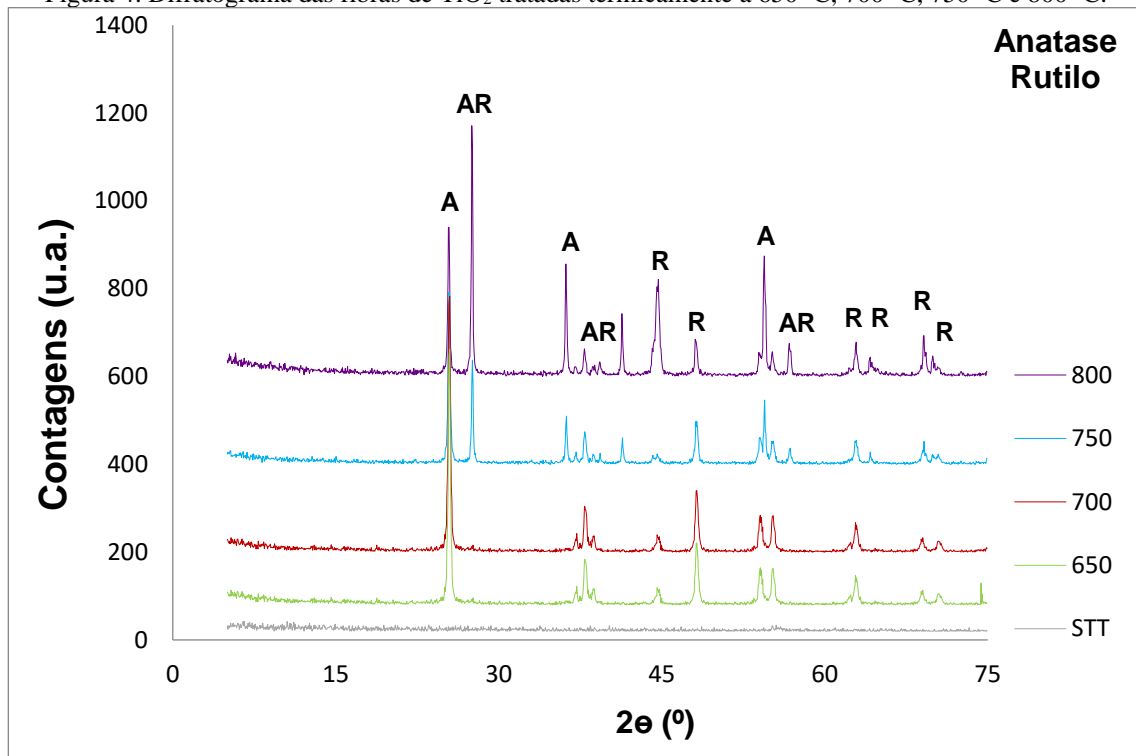


A Figura 3 apresenta a distribuição de tamanho e os valores do diâmetro médio das fibras de TiO_2 , determinados com o auxílio do software *Image tools*. Pela imagem foi possível notar que ocorre uma distribuição não uniforme dos diâmetros das fibras obtidas por *electrospinning*, ocasionada pela

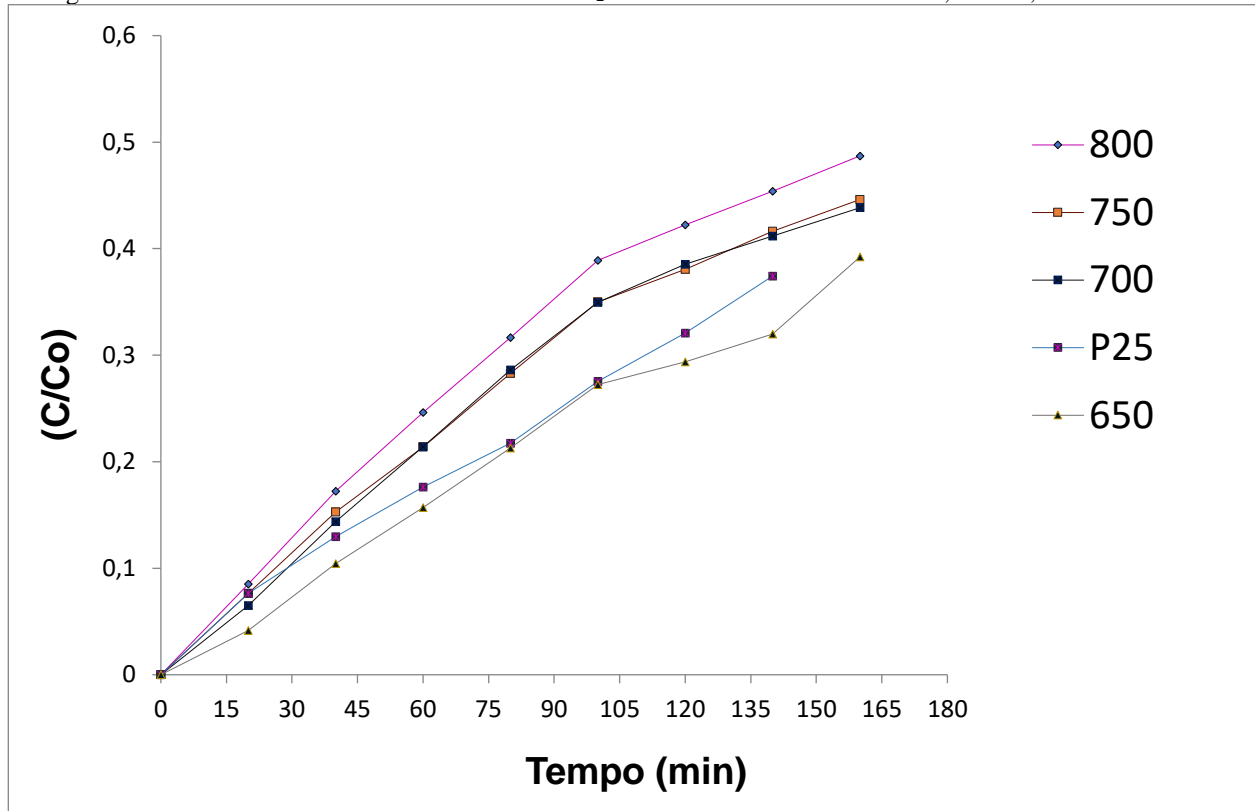
inconstância do jato durante o trajeto até o coletor e pela não uniformidade na divisão das cargas elétricas dentro do fluido (ALVES, 2008).



A Figura 4 é um difratograma das fibras nanoestruturadas de TiO_2 sintetizadas por *electrospinning*. As fibras sem tratamento térmico (STT) apresentaram-se amorfas. As amostras tratadas até a temperatura de $700\text{ }^\circ\text{C}$ apresentaram a presença majoritária da fase cristalina anatase (JCPDS 01-078-2486), com o primeiro pico característico em $2\Theta = 25,271^\circ$. As fibras tratadas a partir de $750\text{ }^\circ\text{C}$ formaram além da fase anatase, a fase rutilo (JCPDS 01-077-0442). O primeiro pico característico da fase rutilo aparece em aproximadamente $2\Theta = 27,294^\circ$. Já se esperava este resultad, pois sabe-se que ocorre uma transição da fase cristalina anatase para rutilo, após a aplicação de um tratamento térmico entre 350 e 1175 . Porém, a temperatura em que ocorre esta transição de fases depende de fatores, como: presença de impurezas ou aditivos, a técnica empregada na síntese das amostras e atmosfera presente durante a transformação (FELTRIN, 2013).

Figura 4. Difratoograma das fibras de TiO₂ tratadas termicamente a 650 °C, 700 °C, 750 °C e 800 °C.


A Figura 5 apresenta a atividade catalítica das fibras de TiO₂ na degradação do corante alaranjado de metila durante 135 minutos de exposição à luz UV-A ($\lambda = 365$ nm). Nota-se pelo gráfico que todas as amostras foram capazes de degradar o corante alaranjado de metila. Para as fibras de TiO₂, as mais fotoativas foram as que receberam tratamento térmico a 650 °C, degradaram aproximadamente 60% do corante alaranjado de metila, sendo mais efetivas até mesmo que o padrão P25-TiO₂ que teve capacidade de degradação de aproximadamente 57%. As fibras tratadas a 750 °C e 700 °C degradaram aproximadamente 55% e 56% do corante, respectivamente. E por fim as fibras tratadas a 800 °C degradaram 51% do corante. Este decréscimo observado na fotoatividade das amostras é o resultado da formação da fase rutilo, que no caso das fibras 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 (FELTRIN, 2013).

Figura 4: Atividade Fotocatalítica das fibras de TiO₂ tratadas termicamente a 650 °C, 700 °C, 750 °C e 800 °C.

4 CONCLUSÕES

A técnica de *electrospinning* foi eficiente na produção de fibras nanoestruturadas de TiO₂. Dentre as fibras de TiO₂ estudadas, as que apresentaram maior fotoatividade na degradação do corante alaranjado de metila, quando irradiadas com luz UV-A foram as fibras tratadas à temperatura de 650° C. Pois a fotoatividade das fibras está diretamente associada a fase cristalina formada, e nesta temperatura a fibras apresentaram a presença majoritária da fase anatase, comprovadamente a fase mais fotoativa do TiO₂. Tratamentos térmicos acima de 700 °C apresentaram além da formação da fase anatase a presença da fase rutilo, o que ocasionou uma redução na atividade fotocatalítica das fibras. Mesmo com o decréscimo na fotoatividade apresentado pelas fibras tratadas a partir de 750 °C, os resultados obtidos indicam que todas as fibras sintetizadas apresentaram fotoatividade na degradação do corante, e, portanto, podem ser aplicadas à produção de hidrogênio.

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

- ALVES, A. K. **Obtenção de micro e nanofibras de TiO₂ por electrospinning: 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.
- CHARERNSRIWILAIWAT, N., OPANASOPITA, P., ROJANARATA, T., NGAWHIRUNPATA, T., PITT S., Preparation and characterization of chitosan-hydroxybenzotriazole/polyvinyl alcohol blend nanofibers by the *electrospinning* technique. *Carbohydrate Polymers*, 2010, v.81, pp.675–680.
- FELTRIN, J, SARTOR, M.N.A.; De NONI; A.M.; BERNARDIN, A.M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J.A.; Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade, *Cerâmica*, 2013, v.59, pp.620-632.
- FUJISHIMA, A. e HONDA K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 1972, **238**, pp.37-38.
- HE, J. H., WU, Y., ZUO, W., Critical length of straight jet in *electrospinning*. *Polymer*, 2005, v.46, pp.12637–12640.
- HERMANN, J. M., Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. *Catalysis Today* 1999, v.53, p.115-129.
- MORANDI, S., CECONE, C., MARCHISIO, G., BRACCO, P., ZANETTI, M., MANZOLI, M., Shedding light on precursor and thermal treatment effects on the nanostructure of electrospun TiO₂ fibers. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2016, 7, pp.49–55.
- NGUYEN, T. A., JUN, T. S., RASHID, M., KIM, Y. S., Synthesis of mesoporous tungsten oxide nanofibers using the electrospinning method. *Materials Letters*, 65, 2011, pp.2823–2825.
- NOGUEIRA, R. F. P. e JARDIM, W. F. A Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, 1997, v.21, n.1, pp.69-72.
- RUTLEDGE, G. C., FRIDRIKH, S. V. Formation of fibers by *electrospinning*. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2007, v.59, pp.1384–139.
- SHIM, H.S.; KIM, W. J.; SUNG, Y. E.; KIM, W. B. Electrochromic properties of tungsten oxide nanowires fabricated by electrospinning method. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, 93, 2062-2068.
- SOARES, L. G., ALVES, A. K., Analysis of colorimetry using the CIE-L*a*b* system and the photocatalytic activity of photochromic films. *Journal Materials Research*, 2018, v.105, pp.318-321.
- SOUZA, E. E. S. Degradação fotocatalítica de derivados de petróleo em águas subterrâneas: estudo da influência do etanol. 2009, 121p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos – Engenharia de Processos) – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos, PEP/SE, Aracaju.