

SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS CONTENDO ÓXIDOS DE TITÂNIO E TUNGSTÊNIO E ANÁLISE DO SEU COMPORTAMENTO FOTOCATALÍTICO E FOTOCRÔMICO NA REGIÃO UV-VISÍVEL

Luana Góes Soares ⁽¹⁾ (lugoes.soares@gmail.com), Annelise Kopp Alves ⁽²⁾ (annelise.alves@ufrgs.br)

^(1,2) Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS); Departamento de Engenharia de Materiais

RESUMO: *A aplicabilidade de nanomateriais está cada vez mais frequente em nosso cotidiano, em virtude de propiciarem produtos finais mais eficazes, leves e de baixo custo. O fato de possuírem propriedades como: o reduzido tamanho de partícula, boa flexibilidade, boas propriedades ópticas e catalíticas, além de uma elevada área superficial, lhes confere uma preferência de utilização, quando comparada a outros tipos de materiais. Assim, neste trabalho fibras nanoestruturadas de TiO₂ e de TiO₂/WO₃ foram obtidas por electrospinning, tratadas termicamente em temperaturas entre 650 °C e 800 °C. Caracterizadas por: difração de raios X (DRX), empregada na identificação das fases cristalinas formadas, microscopia eletrônica de varredura (MEV), para análise da microestrutura das amostras. A eficiência fotocatalítica foi analisada através de ensaios de degradação de 125 mL de uma solução 20 ppm do corante alaranjado de metila e o fotocromismo foi determinado por colorimetria. Os resultados apontam que os nanomateriais dopados com tungstênio apresentaram-se mais eficientes na descoloração do corante alaranjado de metila e na capacidade de ter a sua cor modificada. Indicando uma maior atividade catalítica e fotocromica da amostra (TiO₂/WO₃-800 °C), devido a existência de uma sincronicidade entre as propriedades químicas e físicas dos óxidos de titânio e tungstênio.*

PALAVRAS-CHAVE: NANOMATERIAIS, LUZ VISÍVEL, FOTOCROMISMO, FOTOCATÁLISE.

SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURES CONTAINING TITANIUM AND TUNGSTEN OXIDES AND ANALYSIS OF THEIR PHOTOCATALYTIC AND PHOTOCHROMIC BEHAVIOR IN THE UV-VISIBLE REGION

ABSTRACT: *The applicability of nanomaterials is increasingly frequent in our daily lives, as they provide more effective, lighter and low-cost final products. The fact that they have properties such as: reduced particle size, good flexibility, good optical and catalytic properties, in addition to a high surface area, gives them a preference for use when compared to other types of materials. Thus, in this work nanostructured TiO₂ and TiO₂/WO₃ fibers were obtained by electrospinning, heat treated at temperatures between 650 °C and 800 °C. Characterized by: X-ray diffraction (XRD), used to identify the crystalline phases formed, scanning electron microscopy (SEM), for analysis of the microstructure of the samples. The photocatalytic efficiency was analyzed through degradation tests of 125 mL of a 20 ppm solution of the methyl orange dye and the photochromism was determined by colorimetry. The results show that nanomaterials doped with tungsten were more efficient in the discoloration of the methyl orange dye and in its ability to have its color modified. Indicating a greater catalytic and photochromic activity of this sample (TiO₂/WO₃-800 °C), due to the existence of a synchronicity between the chemical and physical properties of titanium and tungsten oxides.*

KEYWORDS: NANOMATERIALS, VISIBLE LIGHT, PHOTOCHROMISM, PHOTOCATALYSIS.

DECLARAÇÃO DE RESPONSABILIDADE

Os autores são os únicos responsáveis por este trabalho.

1. 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 (QUINTANILHA *et al.*, 2014).

A redução nas dimensões do material possibilita uma grande conexão área superficial/volume, e está diretamente relacionada ao fotocromismo, visto que além de elevar a quantidade de sítios ativos para a ocorrência das reações redox, também aumenta a velocidade de coloração do material (QUINTANILHA *et al.*, 2014). Esta característica propicia uma maior aderência da superfície com o eletrólito, determinando rápida troca iônica. Desta forma, sempre que o material fotocromático tem a estrutura em escala nanométrica, a propriedade do tempo de resposta é superior ao material original. A utilização de nanomateriais ocasiona além de economia na quantidade de material utilizado, também potencializa o desempenho destes dispositivos (PASCHOALINO *et al.*, 2010).

De acordo com Callister (2002), o comportamento óptico de um nanomaterial, resulta de interações, com a radiação eletromagnética e comprimentos de onda, dentro da região visível do espectro eletromagnético. A capacidade de percepção das ondas eletromagnéticas pelos olhos humanos é compreendida em comprimentos de onda (λ) entre 380 e 780 nm. A rigor, o olho humano capta três diferentes estímulos de cor: azul, verde e vermelho.

Segundo Lopes (2009), a união destes três estímulos define as reproduções coloridas no cérebro, dessa maneira qualquer cor pode ser constituída pela adição de vermelho, verde e azul.

Para Soares (2020), a cor é determinada pela disposição espectral de radiação emitida, transmitida ou refletida. A composição da luz é observada através do efeito da cor no objeto, por comprimentos de onda e pela maneira que o objeto altera a luz que irradia sobre ele. Essas alterações podem ser demonstradas por curvas de absorbância, transmitância ou de reflectância espectral. É uma informação visual, gerada por um estímulo que é percebido pelo nosso olho e interpretado pelo nosso cérebro.

Por isso, para que os olhos sejam capazes de perceber uma cor é fundamental presença de raios de luz. Como a percepção visual colorida é particular e no espectro visível depende da iluminação, neste trabalho avaliamos o comportamento fotocromático e fotocatalítico de fibras nanoestruturadas de TiO_2 e de TiO_2/WO_3 , na região do UV- visível.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas envolvidas para a produção das fibras são descritas a seguir:

2.1. Electrospinning

As fibras nanoestruturadas foram obtidas através do preparo de 2 soluções precursoras. A solução 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). A solução de TiO_2/WO_3 foi preparada misturando os reagentes acima mencionados acrescida de 1 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e 0,10 g de ácido túngstico (H_2WO_4), que foram mantidos sob agitação magnética por 15 minutos. Em seguida, uma seringa de plástico foi carregada com 5 mL da solução precursora de TiO_2 ou de TiO_2/WO_3 , conectada a uma agulha de aço inoxidável, que estava ligada a uma fonte de alimentação 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 nanoestruturadas produzidas a cada 30 minutos, por um período de 4 horas. As fibras nanoestruturadas foram tratadas termicamente em um forno elétrico, tipo mufla, da marca SANCHIS. As temperaturas utilizadas foram: 650 °C, 700 °C, 750 °C e 800 °C, respectivamente, com patamar de 1 h e taxa de aquecimento de 1,4 °C/min.

2.2. Caracterização

Um difratômetro PHILIPS com radiação $CuK\alpha$, tensão de 40 kV e 40 mA, equipado com o *software* X'PERT HighScore®, foi utilizado para identificar as fases presentes nas fibras nanoestruturadas. Um microscópio eletrônico de varredura (MEV, JEOL 6060) equipado com espectroscopia de energia dispersiva (EDS), foi usado para avaliar a microestruturas e identificar a presença de átomos de W, Ti e O nas amostras. 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. A colorimetria foi determinada por um espectrofotômetro (Konica-Minolta, CM 2600 d) equipado com um *software* i7®. O equipamento possui uma esfera integrada a um filtro ultra-violeta. O iluminante utilizado foi D65, que corresponde a faixa espectral da luz do dia, e o observador utilizado foi o que corresponde a um campo de visão de 10°. O

“Os desafios da engenharia industrial na produção de alimentos, energia renovável e na promoção da qualidade de vida das pessoas.”

equipamento registra as informações para definir o índice de cor com base no sistema Cie-La*b*. Neste sistema, a cor é determinada conforme os valores positivos ou negativos das coordenadas a* (vermelho e verde) e b* (amarelo e azul). O L* define a luminescência variando entre 0 a 100%.

O desempenho fotocatalítico das fibras nanoestruturadas de TiO₂ e de TiO₂/WO₃ foi analisado através da alteração na concentração do corante alaranjado de metila, sob irradiação de luz. 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, da marca *Sadokin*. As lâmpadas estavam 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 nanoestruturadas de TiO₂ ou de TiO₂/WO₃ 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. 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 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, que foram colocadas em cubetas de polimetilmetacrilato (PMMA) para em seguida serem analisadas por espectrofotometria.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras antes do tratamento térmico apresentaram-se amorfas para todas as formulações. As fibras nanoestruturadas de TiO₂ (Figura 1a) tratadas até a temperatura de 700 °C apresentaram somente a presença da fase cristalina anatase (JCPDS 010782486), com o primeiro pico característico em aproximadamente $2\theta = 25,271^\circ$. Para as fibras nanoestruturadas tratadas a partir de 750 °C, foi identificado além da fase anatase, também a fase rutilo (JCPDS 01-077-0442), com o primeiro pico característico em aproximadamente $2\theta = 27,294^\circ$. Para Feltrin *et al.* (2013), com o aumento da temperatura de tratamento térmico ocorre uma mudança da fase anatase para a fase rutilo. Sendo esta última a fase menos fotoativa do TiO₂. Nas fibras nanoestruturadas de TiO₂/WO₃ (Figura 1b), tratadas termicamente até 650 °C foram identificadas as fases anatase (JCPDS 01-078-2486) e brookita (JCPDS 01-075-1582) para TiO₂ com picos característicos em aproximadamente $2\theta = 25,271^\circ$ e $25,425^\circ$, respectivamente. As fibras nanoestruturadas tratadas termicamente a partir de 700 °C apresentaram para o TiO₂ as fases anatase, brookita e rutilo (JCPDS

01-077-0442). Esta última com o primeiro pico característico em aproximadamente $2\theta = 27,294^\circ$. Para WO_3 a fase monoclinica (JCPDS 00-032-1393) apareceu em todas as temperaturas de tratamento térmico, com o primeiro pico característico em aproximadamente $2\theta = 23^\circ$.

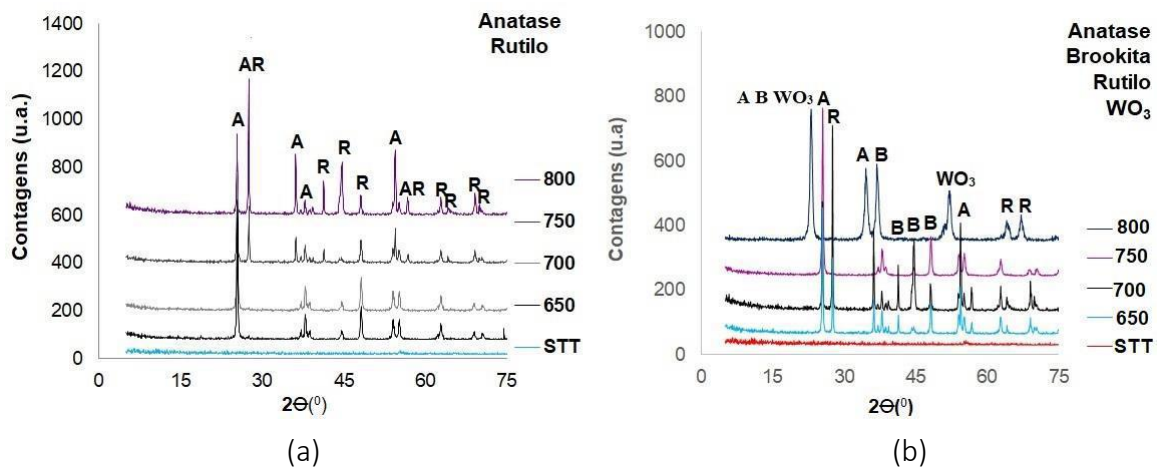


FIGURA 1. Difratoograma das fibras nanoestruturadas de (a) TiO_2 e de (b) TiO_2/WO_3 . Fonte. Autoras do trabalho (2021).

A Figura 2 (a-b) apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície das fibras nanoestruturadas de TiO_2 e de TiO_2/WO_3 , tratadas termicamente a $800^\circ C$, respectivamente. Pelas imagens, nota-se que as fibras nanoestruturadas de TiO_2 e de TiO_2/WO_3 aparentam morfologia similar, parecem ser constituídas de um aglomerado de partículas primárias, com forma alongada, contínua e que não estão organizadas na mesma direção.

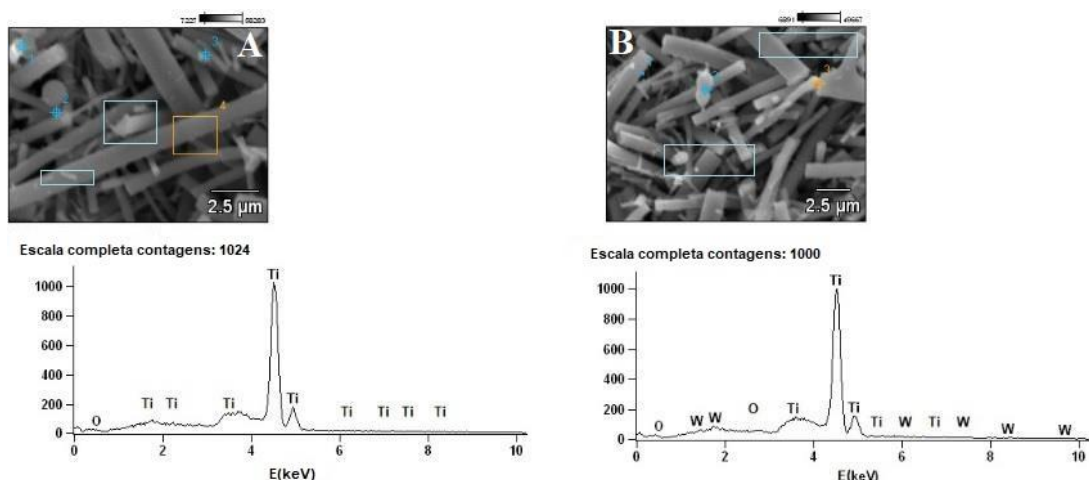


FIGURA 2. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras nanoestruturadas de (a) TiO_2 e de (b) TiO_2/WO_3 tratadas a $800^\circ C$. Fonte. Autoras do trabalho (2021).

A Figura 3 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 o comportamento das amostras, percebe-se que as fibras de TiO_2 mais fotoativas foram as tratadas termicamente a $650\text{ }^\circ\text{C}$. Elas degradaram aproximadamente 35% do corante em 135 minutos de irradiação UV. As fibras nanoestruturadas tratadas a $700\text{ }^\circ\text{C}$ e $750\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, tiveram um comportamento similar, degradando 33% do corante, em 135 minutos de irradiação UV. Mesmo as fibras tratadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$, que apresentaram menor eficiência fotocatalítica (27%), estas superaram a eficiência fotocatalítica do padrão P25 (26%).

Segundo Ziolli e Jardim (1998), o decréscimo observado na fotoatividade das fibras nanoestruturadas, é consequência da formação da fase rutilo, que surge com o aumento da temperatura de calcinação. A estrutura cristalina rutilo é menos fotoativa do que a forma anatase e, por esta razão, o seu aparecimento reduz a atividade fotocatalítica das fibras nanoestruturadas de TiO_2 tratadas termicamente a $750\text{ }^\circ\text{C}$ e $800\text{ }^\circ\text{C}$.

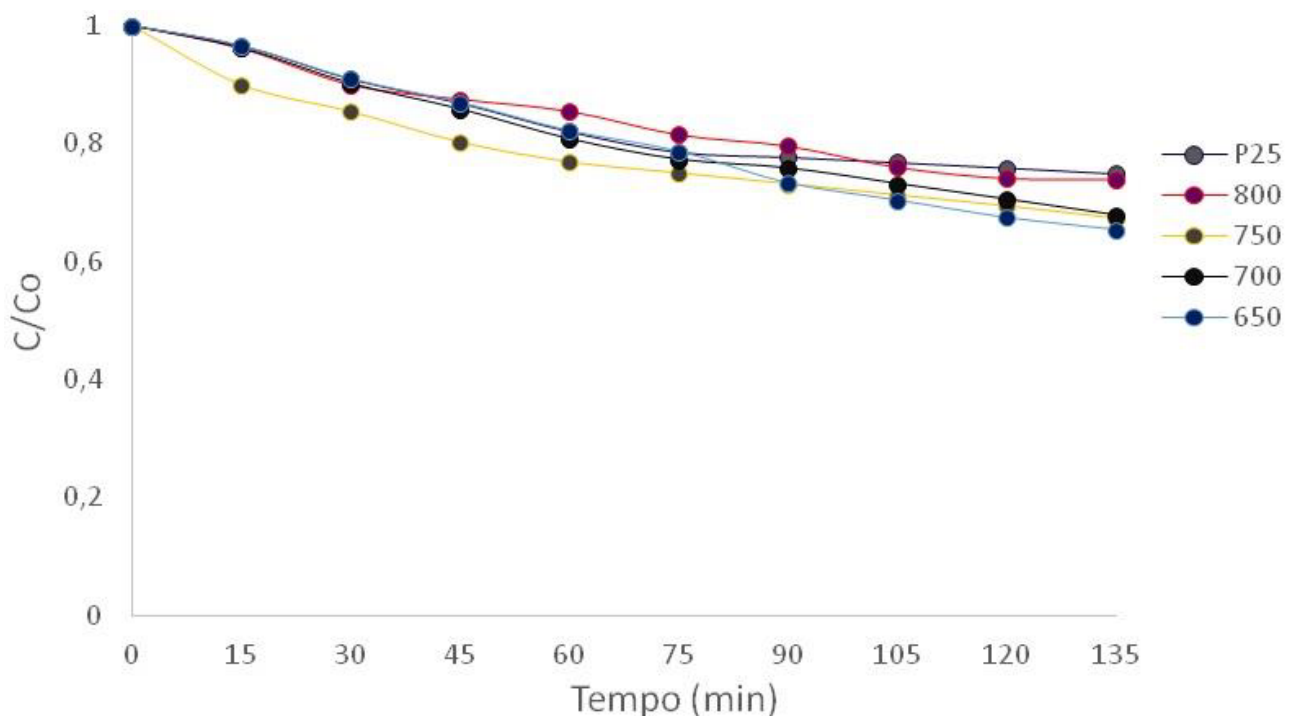


FIGURA 3. Comportamento fotocatalítico do padrão P25 e das fibras nanoestruturadas de TiO_2 na degradação do corante alaranjado de metila. Fonte. Autoras do trabalho (2021).

A Figura 4 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 ácido túngstico (H_2WO_4) aumentou consideravelmente a eficiência

fotocatalítica das fibras, pois as que foram tratadas a 750 °C e 800 °C foram capazes de degradar 100% do corante alaranjado de metila. Devido, a: redução de *band gap* destas amostras para valores entre 2,5-2,8 eV, que inicialmente apresentavam valores entre 3,0-3,2 eV, presença de tungstênio que inibiu a recombinação das cargas do par elétron/lacuna permitindo a transferência de cargas entre os dois semicondutores, associada a elevação da temperatura de tratamento térmico, que fez com que as vacâncias de O₂ adquirissem a mobilidade necessária para passar para um estado desordenado na rede, aumentando a capacidade de degradação e a eficiência do processo.

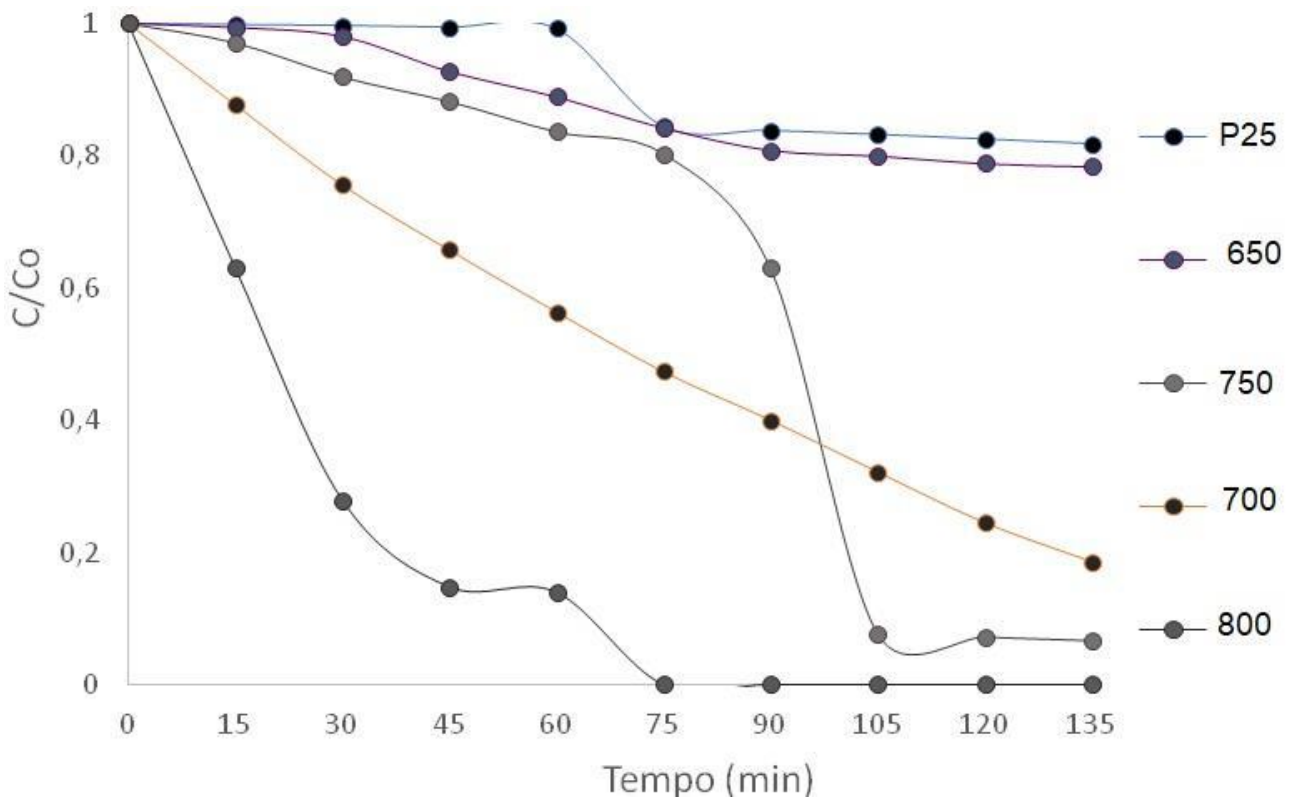


FIGURA 4. Comportamento fotocatalítico das fibras nanoestruturadas de TiO₂/WO₃ na degradação do corante alaranjado de metila. Fonte. Autoras do trabalho (2021).

Os resultados dos testes colorimétricos realizado no padrão P25 e nas fibras nanoestruturadas de TiO₂ e de TiO₂/WO₃ foram obtidos com base no sistema CIE-L*a*b* e, a faixa de medição abrangeu todo o espectro visível (400 a 700 nm). Os valores de luminescência (%L), ou seja, a quantidade de luz que é percebida em determinada cor, também foram medidos. Se a luminescência (%L) for próxima de 0% representa a ausência total de luz refletida (preto) e se for próxima de 100% representa a reflexão total da luz (branco). Os valores de ΔL*, que informam a

respeito das diferenças entre as tonalidades em mais claro ou escuro. Os valores positivos (+) de ΔL^* indicam a cor mais clara e os valores negativos (-) de ΔL^* indicam a cor mais escura. Assim, durante os testes colorimétricos o padrão P25 e as fibras nanoestruturadas de TiO_2 tiveram máxima absorbância na região da cor azul-escuro, influência dos valores positivos de a^* (cor vermelho) e negativos de b^* (cor azul). A tonalidade escura das amostras foi determinada com base nos valores negativos de ΔL^* . As fibras nanoestruturadas de TiO_2/WO_3 tiveram máxima absorbância na região da cor azul-claro, influência dos valores negativos de a^* (cor verde) e negativos de b^* (cor azul). A tonalidade clara das amostras foi determinada com base nos valores positivos de ΔL^* . Segundo Silva (2018), a máxima absorbância na região da cor azul alcançada pelas fibras nanoestruturadas de TiO_2 e de TiO_2/WO_3 , ocorre em razão, de ambas soluções precursoras possuírem coloração amarela, diferindo apenas na tonalidade. E, em análises colorimétricas a máxima absorbância ocorre na região da coloração complementar e, neste caso a cor complementar ao amarelo é o azul. Tanto o padrão P25 como as fibras nanoestruturadas de TiO_2 e de TiO_2/WO_3 tiveram uma boa quantidade de luz percebida.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos com as fibras nanoestruturadas, quando da sua utilização em colorimetria e fotocatalise, é devido a sincronicidade existente entre as propriedades químicas e físicas dos óxidos de titânio e tungstênio, e pela ocorrência de fenômenos semelhantes. Em ambos os eventos a luz irradiada, a energia de *band gap*, o comprimento de onda, e a formação de defeitos (Vacâncias de O_2) foram essenciais tanto para a absorbância de cor quanto para a fotoatividade na degradação do corante alaranjado de metila. Todas as fibras nanoestruturadas puderam ser utilizadas como fotocatalisadores e nos testes fotocromicos. Mesmo as amostras de TiO_2 tratadas em temperaturas mais elevadas (750 °C e 800 °C) que tiveram baixa fotoatividade, apresentaram capacidade de degradar o corante alaranjado de metila e absorver cor. A presença de tungstênio aumentou a eficiência fotocatalítica dos materiais, inibiu da recombinação do par elétron/lacuna [$(e^-)/(h^+)$], permitindo a transferência de cargas entre o TiO_2 e o WO_3 . A elevação da temperatura de tratamento térmico possibilitou que as vacâncias de O_2 adquirissem a mobilidade necessária para passar para um estado desordenado na rede, aumentando a capacidade de degradação e absorção de luz.



REFERÊNCIAS

CALLISTER, W. D. Jr. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução*. LTC, Rio de Janeiro, BRASIL, 589 p., 2002.

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.

GRIEBELER, C. G. O. Colorimetria da madeira de *eucalyptus grandis w.hill ex maiden* modificada termicamente. Dissertação de Mestrado (Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná, 69p., 2013.

LOPES, L. C. Controle metrológico da cor aplicado à estamperia digital de materiais têxteis. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Metrologia para a Qualidade e Inovação) – Programa de Pós-Graduação em Metrologia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 102p., 2009.

PASCHOALINO, M.P.; MARCONE, G. P. S; JARDIM, W. F. Os nanomateriais e a questão ambiental. *Química Nova*, v.33, p.421-430, 2010.

QUINTANILHA, R. C.; ROCHA, I.; VICHESSI, R. B.; LUCHT, E.; NAIDEK, K.; WINNISCHOFER H.; VIDOTTI, M. Eletrocromismo: fundamentos e a aplicação de nanomateriais no desenvolvimento de eletrodos de alto desempenho. *Química Nova*, v.37, p.677-688, 2014.

SILVA, L. G. S. Correlação entre as propriedades fotocromicas 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° Congresso Brasileiro de Cerâmica*, São Paulo, Brasil, p. 561-570, 2020.

ZIOLLI, R. L.; e JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Química Nova*, v.21, p.319-325, 1998.

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 Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico CNPq.