

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM

OBTENÇÃO DE MICRO E NANOFIBRAS DE TiO_2 POR *ELECTROSPINNING*:
CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

Annelise Kopp Alves

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre - RS

2008

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM

OBTENÇÃO DE MICRO E NANOFIBRAS DE TiO_2 POR *ELECTROSPINNING*:
CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

Annelise Kopp Alves

Mestre em Engenharia

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Esta tese foi julgada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, na área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Prof. Dra. Vânia Caldas de Sousa

Prof. Dr. João Marcos Hohemberger

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGEM

*Dedico este trabalho à minha mãe
e ao meu marido.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, em especial:

Ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, que em muito contribuiu com seu apoio e suas idéias para a realização deste trabalho.

Aos colegas do LACER, em especial aos amigos Roberto Morkis Junior, Tânia Maria Basegio, Daniela Lupinacci Villanova e Juliane Vicenzi.

Aos colegas do Laboratório de Cerâmicas de Alta Performance do EMPA-Dübendorf, em especial aos amigos Frank Clemens, Thomas Graule, HansJuergen Schindler e Marina Rojas Ismael.

Às amigas Patrícia, Graciane, Andréia e Elidiane e suas famílias, pelo apoio e pela amizade de muitos anos.

Aos meus familiares, em especial minha mãe, Aura Dolores Kopp, que foi sempre foi um exemplo de integridade e perseverança para mim.

Aos professores componentes da banca examinadora.

Aos funcionários e professores do PPGEM.

Ao CNPq pelo apoio financeiro como bolsa de doutorado e doutorado-sanduíche no exterior.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	VIII
ÍNDICE DE TABELAS.....	XII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XIV
RESUMO.....	XVII
ABSTRACT.....	XVIII
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA	4
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
4.1. <i>ELECTROSPINNING</i>	5
4.1.1. <i>Formação do jato</i>	12
4.1.2. <i>Fatores de influência nas características das fibras</i>	17
4.1.3. <i>Electrospinning de fibras cerâmicas</i>	18
4.2. NANOFIBRAS E NÃO-TECIDOS	19
4.3. PRINCÍPIOS DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA.....	21
4.3.1. <i>Radiação Eletromagnética</i>	21
4.3.2. <i>Luz e Radiação Ultravioleta</i>	22
4.3.3. <i>Lâmpadas UV</i>	25
4.4. FOTOCATÁLISE.....	26
4.4.1. <i>Óxido de Titânio (TiO₂)</i>	28
4.4.2. <i>Parâmetros fundamentais na cinética da fotocatalise por TiO₂</i>	32
4.4.3. <i>Fixação dos catalisadores</i>	34
4.4.4. <i>Aplicação de fotocatalise para tratamento de água</i>	35
4.5. PROCESSO SOL-GEL.....	36
4.5.1. <i>A formação do sol</i>	37
4.5.2. <i>Gelificação</i>	37
4.5.3. <i>Envelhecimento</i>	39
4.5.4. <i>Secagem</i>	39
4.5.5. <i>Densificação</i>	40
4.6. VISCOSIDADE DE SOLUÇÕES	40
4.6.1. <i>Comportamento invariante com o tempo</i>	42

4.6.2. Comportamento variante com o tempo.....	42
4.7. CONDUCTIVIDADE IÔNICA.....	43
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	45
5.1. MATERIAIS.....	46
5.2. MÉTODOS.....	47
5.2.1. Obtenção das Fibras.....	47
5.2.2. Electrospinning.....	49
5.2.3. Tratamento térmico.....	51
5.3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	51
5.3.1. Caracterização das soluções poliméricas.....	51
5.3.2. Caracterização das fibras.....	52
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
6.1. OBTENÇÃO DE FIBRAS.....	60
6.1.1. Seleção do veículo polimérico.....	60
6.1.2. Electrospinning de fibras de TiO ₂	80
6.2. CARACTERIZAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DAS FIBRAS DE TiO ₂	95
7. CONCLUSÕES.....	104
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	108
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	109

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4.1 - Montagem esquemática de um sistema de <i>electrospinning</i> ^[3]	5
Figura 4.2 - Mudanças na forma dos jatos emitidos pela ponta de uma agulha contendo um líquido frente a um potencial elétrico crescente ^[5]	6
Figura 4.3 - Comportamento de um fluido em <i>electrospinning</i> a) fluxo laminar b) fluxo instável ^[7]	7
Figura 4.4 - <i>Electrospinning</i> : a) espalhamento (<i>splaying</i>) ^[7] ; b) morfologia típica das fibras na superfície do coletor ^[8]	8
Figura 4.5 – Diâmetro do jato em função da tensão aplicada ^[15]	9
Figura 4.6 - Tensão de emissão como função da concentração da solução ^[15]	10
Figura 4.7 - Relação entre a viscosidade e a concentração de uma solução polimérica. a) ensaios em PEVA em clorofórmio ^[16] , b) ensaios em PLA em clorofórmio ^[17]	11
Figura 4.8. Forças que atuam em um cone líquido ^[14]	12
Figura 4.9. Instabilidades do jato: (A) Instabilidade axisimétrica condutiva; (B) Instabilidade de deformação que resulta em chicoteamento ^[13]	16
Figura 4.10. Espectro eletromagnético ^[67]	21
Figura 4.11. Localização do espectro visível dentro do espectro eletromagnético ^[69]	22
Figura 4.12. Espectro ultravioleta e seus comprimentos de onda ^[74]	24
Figura 4.13. Destino de elétrons e buracos dentro de uma partícula esférica de titânia na presença de um elétron receptor (A) e um doador (D) ^[77]	27
Figura 4.14. Fotocatalisadores e respectivos valores do <i>gap</i> de energia ^[78]	27
Figura 4.15. Estruturas das fases do óxido de titânio: (a) anatase (b) rutilo (c) brookita ^[82]	29
Figura 4.16. Diagrama esquemático mostrando alguns dos eventos fotoquímicos e fotofísicos que podem acontecer em uma partícula de TiO ₂ irradiada com UV ^[96]	30

Figura 4.17 a) Diagrama esquemático de um cisalhamento em um cubo; (b) taxa de cisalhamento em função da tensão de cisalhamento; (c) gráfico da taxa de cisalhamento em função da viscosidade ^[127]	41
Figura 5.1. Fluxograma do trabalho experimental.	45
Figura 5.2. Equipamento para <i>electrospinning</i> . (1) Bomba de infusão; (2) Conjunto seringa e agulha; (3) anteparo/coletor.	50
Figura 5.3. (a) Sistema de irradiação UVA: A-conjunto de suporte das lâmpadas, B-frasco reator, C-borbulhador de ar, D-agitador magnético; (b) detalhes do frasco reator.	55
Figura 5.4. Fita para mediação da dose de radiação UV (entre 10 e 200mJ/cm ²).....	57
Figura 5.5. Distribuição da dose de radiação UV medida após 45 minutos de exposição nas paredes externas e no interior do reator.....	57
Figura 5.6. Absorbância do azul de metileno em diferentes diluições.....	58
Figura 5.7. Ação da radiação ultravioleta sob a solução de azul de metileno sem adição de catalisador.....	59
Figura 6.1. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento das soluções poliméricas de PVA, PVB e POE.....	62
Figura 6.2. Variação da viscosidade das soluções de PVB em função de sua concentração (escala logarítmica natural).	62
Figura 6.3. Viscosidade Brookfield das soluções alcoólicas de PVP a 5, 10 e 15%.....	64
Figura 6.4. Relação entre as concentrações de soluções de PVP e suas respectivas viscosidades.....	64
Figura 6.5. Micrografia por MEV do material obtido no coletor após o ensaio de <i>electrospinning</i> utilizando os polímeros (a) PVA 10%, (b) POE 1% e (c) PEO 2%.	66
Figura 6.6. Micrografia por MEV do material obtido no coletor após o ensaio de <i>electrospinning</i> utilizando o polímero PVB nas concentrações (a) 10%, (b) 15% e (c) 20%.	68
Figura 6.7. Micrografia por MEV do material obtido no coletor após o ensaio de <i>electrospinning</i> utilizando solução de PVP (a) 5%, (b) 10% e (c) 20%.	70
Figura 6.8. Relação entre o diâmetro das fibras e a viscosidade da solução de PVP.....	71

Figura 6.9. Viscosidade das soluções de POE 2% e PVB 20% contendo 0,0125mol dos sais de cério e zircônio após 24h de repouso.....	73
Figura 6.10. Micrografia das fibras obtidas por <i>electrospinning</i> frente à adição de zircônio em soluções poliméricas de POE e PVB.....	74
Figura 6.11. Micrografia por MEV das fibras obtidas por <i>electrospinning</i> frente à adição de cério em soluções poliméricas de POE e PVB.....	75
Figura 6.12. Viscosidade das soluções de PVP contendo ácido acético e TiP.....	76
Figura 6.13. Condutividade das soluções poliméricas POE 2% e PVB 20% com adição de sais de cério e zircônio.....	77
Figura 6.14. Variação em escala logarítmica (ln) entre o diâmetro das fibras e a <i>ICE</i> aplicado no <i>electrospinning</i>	82
Figura 6.15. Diâmetro do capilar e sua relação com o diâmetro da fibra no coletor.....	84
Figura 6.16. Micrografias por MEV das fibras obtidas por <i>electrospinning</i> com diferentes relações entre a concentração de polímero e TiP+ácido acético: (a) 0,5; (b) 1, (c) 2.....	85
Figura 6.17. Análises térmicas (gravimétrica e térmica diferencial) das fibras obtidas por <i>electrospinning</i> da formulação F1:1 (PVP em relação a TiP + ácido acético).....	86
Figura 6.18. Espectro de difração de raios X das fibras obtidas por <i>electrospinning</i> da formulação F1:1 (PVP em relação a TiP + ácido acético).	87
Figura 6.19. Diâmetro das fibras sem tratamento térmico (STT) e após tratamento térmico a 500 e 700°C, obtidas por <i>electrospinning</i> de soluções poliméricas de PVP com diferentes concentrações relativas entre o polímero PVP e TiP+ácido acético.	89
Figura 6.20. Variação entre a área superficial e a temperatura de tratamento térmico das fibras obtidas por <i>electrospinning</i> de solução polimérica de PVP com concentração relativa entre o polímero PVP e TiP+ácido acético de 1:1, após tratamento térmico a 450, 500, 550, 600, 650 e 700°C.	92
Figura 6.21. Espectros de infravermelho de solução alcoólica de PVP a 10%, fibras sem tratamento térmico (STT) e após a calcinação a 450°C.	93
Figura 6.22. Micrografia por MEV de fibras contendo PVP e TiP (F1:1) sem tratamento térmico (STT) e após tratamento térmico a 500, 700 e 1000°C.....	94

Figura 6.23. Estimativa do gap de energia (a) TiO₂ P25; (b) fibras com tratamento térmico a 650°C. 101

Figura 6.24. Transmitância das soluções contendo alaranjado de metila, em diferentes pHs, após a irradiação com luz UV. (a) padrão TiO₂ P25; (b) fibras tratadas à 650°C. 102

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1. Classes de radiação ultravioleta segundo a norma ISO-DIS-21348 ^[75]	24
Tabela 4.2. Dose média de radiação UV após 45 minutos em locais mais comuns do cotidiano ^[76]	25
Tabela 4.3. Reações de síntese no processo sol-gel ^[120]	36
Tabela 4.4. Comportamento da condutividade de uma substância pura e em solução aquosa ^[131]	43
Tabela 5.1. Substâncias utilizadas e sua função principal	46
Tabela 5.2. Soluções poliméricas utilizadas	47
Tabela 5.3. Formulações utilizadas no desenvolvimento dos experimentos	48
Tabela 5.4. Composições do sol-gel baseado em TiP-PVP utilizado	49
Tabela 5.5. Tipos de corantes e concentrações utilizados no ensaio de fotocatalise	56
Tabela 6.1. Observações após 24 de repouso das soluções poliméricas contendo POE 2% e sais de cério e zircônio	72
Tabela 6.2. Observações após 24 de repouso das soluções poliméricas de PVB 20% contendo sais de cério e zircônio	72
Tabela 6.3. Observações após 24 de repouso das soluções poliméricas de PVP contendo sal de titânio e ácido acético.	76
Tabela 6.4. Relação entre a aparência das fibras obtidas por <i>electrospinning</i> e a condutividade iônica das soluções contendo íons cério e zircônio.	78
Tabela 6.5. Micrografias por MEV das fibras obtidas por <i>electrospinning</i> , em função da viscosidade e a condutividade iônica das soluções contendo PVP, ácido acético e TiP.	79
Tabela 6.6. Influência da intensidade do campo elétrico sob o diâmetro e aparência das fibras	81
Tabela 6.7. Relação entre o diâmetro do capilar e o diâmetro médio das fibras contendo titânio obtidas por <i>electrospinning</i>	83

Tabela 6.8. Diâmetro, tamanho de cristalito e fração em massa de rutilo das fibras obtidas por <i>electrospinning</i>	88
Tabela 6.9. Comparação entre os tempos até atingir-se a descoloração máxima da solução de azul de metileno e a área superficial específica.....	97
Tabela 6.10. Comparação entre os tempos até atingir-se a descoloração máxima da solução de azul de metileno e alaranjado de metila.....	100

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- σ – Densidade de cargas superficiais
- γ – Tensão superficial da solução
- η – Viscosidade de uma solução
- λ – Comprimento de onda da radiação eletromagnética
- σ – Carga superficial no jato
- \varnothing_c – Diâmetro do capilar
- \varnothing_f – Diâmetro da fibra
- A – Espécie receptora
- ATD – Análise térmica diferencial
- ATG – Análise termogravimétrica
- B_C - Banda de condução
- b_j, a_j – Constantes de escala
- B_V – Banda de valência
- C – Concentração
- c – Velocidade da radiação eletromagnética no vácuo
- d – Diâmetro de uma fibra
- D – Espécie doadora
- D_C – Diâmetro do cristalito
- DCCA – Aditivo químico de controle de secagem
- d_j – Diâmetro do jato
- E – Campo elétrico local
- e^- – Elétron
- E_{bg} – Energia relativa ao *band gap*
- $E_{\text{emissão}}$ – Tensão mínima para formação de jato no *electrospinning*

EHN – Eletrodo de Hidrogênio Normal

E_λ – Energia associada a um determinado comprimento de onda

E_∞ – Campo elétrico externo

h – Constante de Planck

h^+ – Buraco ou vacância (*hole*)

I – Corrente elétrica através do jato

k – Constante da taxa de reação

K – Constante de adsorção do composto

l – Comprimento

m – Massa de catalisador

M – Metal

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

p.a. – Grau de pureza analítico

PC – Policarbonato

pH – Potencial hidrogeniônico

PIE – Ponto isoelétrico

POE – Polióxido de etileno

PVA – Álcool polivinílico

PVAc – Polivinil Acetato

PVB – Polivinilbutiral

PVP – Polivinilpirrolidona

Q – Fluxo

R – Radical orgânico

r – Raio interno do capilar

STT – Sem tratamento térmico

TiP – Propóxido de titânio

TIP-Ti – Tetraisopropóxido de titânio

TOA – Tecnologia de oxidação avançada

t_r – Taxa de reação

UV – Ultravioleta

X_A – Fração em massa da fase anatase

X_R – Fração em massa da fase rutilo

RESUMO

Este trabalho versou sobre a obtenção de micro e nanofibras de óxido de titânio pela técnica de *electrospinning* de uma solução polimérica. A obtenção do sistema sol-gel, precursor de óxidos e aditivos, foi baseada na hidrólise e condensação de sais, como propóxido de titânio, cloreto de zircônio e nitrato de cério. Foram investigadas soluções poliméricas de PVA, PVB, PVP e POE, em diferentes concentrações, 5, 10, 15 e 20%, em meio aquoso, ou alcoólico. Esses sistemas foram caracterizados quanto a sua viscosidade e condutividade iônica. Após um período de 24h de repouso, as soluções poliméricas contendo os íons de interesse foram submetidas ao processo de *electrospinning*. Utilizaram-se como parâmetros de processo: tensão elétrica entre 5 e 20kV, capilares entre 0,3 e 2,5mm, e distâncias entre 100 e 150mm. Após 30 minutos, as fibras foram coletadas em um cilindro rotativo, formando um não-tecido. As fibras assim obtidas foram submetidas a um tratamento térmico até a temperatura de 1000°C, com taxa de aquecimento de 86K/h. Após o tratamento térmico, as fibras foram caracterizadas quanto a sua morfologia, área superficial, cristalinidade (fases cristalinas e tamanho de cristalito), e atividade fotocatalítica. O sistema contendo PVP em solução alcoólica e formulado com propóxido de titânio (TiP) e ácido acético na proporção de 1:1 (PVP:TiP+ácido acético) mostrou-se o mais adequado para a produção de fibras. Após o tratamento térmico, as fibras de óxido de titânio apresentaram diâmetros médios entre 150 e 525nm. Dependendo da formulação utilizada, fibras tratadas termicamente acima de 700°C deram origem à fase anatase ou a uma mistura das fases anatase e rutilo. A área superficial dessas fibras aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico até o máximo de 142,1m²/g, quando tratadas a 650°C, diminuindo após essa temperatura. A atividade fotocatalítica foi comparada ao produto comercial TiO₂ P25, para a descoloração de uma solução contendo 20ppm de azul de metileno e outra contendo 20ppm de alaranjado de metila. Para ambos os sistemas, as fibras com tratamento térmico a 650°C obtiveram a maior eficiência, degradando totalmente o corante em 65 e 55 minutos, respectivamente para o azul de metileno e o alaranjado de metila. O padrão P25 degradou tais compostos em 45 minutos.

ABSTRACT

The synthesis of titanium oxide micro and nanofiber using electrospinning of a polymer solution was studied in this thesis. The development of a sol-gel system, containing oxide precursor and additives, was based on the hydrolysis and condensation of salts such as titanium propoxide, zirconium chloride and cerium nitrate. Polymer solutions, PVA, PVB, PVP and POE, have been investigated for different concentrations, 5, 10, 15 and 20%, in water or alcohol. These systems were characterized by their viscosity and ionic conductivity. After a period of 24 hours, the polymer solutions containing the ions of interest were submitted to the electrospinning process. The operation parameters were: electric tension between 5 and 20kV, capillaries between 0.3 and 2.5mm, and distances between 100 and 150mm. After 30 minutes, the fibers were collected in a rotating cylinder, as a non-tissue. Fibres thus obtained were subjected to heat treatment until the temperature of 1000°C, with heating rate of 86K/h. After heat treatment, the fibres were characterized by their morphology, surface area, crystallinity (crystalline phases and cristalite size), and photocatalytic activity. The system containing PVP in alcoholic solution and made of titanium propoxide (TiP) and acetic acid in the proportion of 1:1 (PVP: TiP + acetic acid) proved to be the most suitable for the production of fibres. After heat treatment, the fibres of titanium oxide had average diameters between 150 and 525nm. Depending on the composition used, fibres heat treated above 700°C led to anatase or a mixture of anatase and rutile phases. The surface area of these fibers increases with increasing temperature heat treatment up to 142.1 m²/g, when treated at 650°C, decreasing after this temperature. The photocatalytic activity of the fibers was compared to commercial TiO₂ P25, for discoloration of a solution containing 20ppm of methylene blue and another containing 20ppm of methylorange. For both systems, fibers with heat treatment at 650°C degraded completely the dyes in 65 and 55 minutes, respectively, for the methylene blue and methylorange. The standard P25 deteriorated such compounds in 45 minutes.

1. INTRODUÇÃO

Electrospinning é uma tecnologia que utiliza campos elétricos de alta tensão (5-50kV) e baixa corrente (0,5-1 μ A) para produção de fibras de não-tecido. Neste processo um jato de material fluido é acelerado e estirado através de um campo elétrico produzindo fibras de diâmetro reduzido.

De uma maneira geral, a partir de um capilar carregado eletricamente forma-se um cone de Taylor de cuja ponta, um jato único de fluido é ejetado. Desta maneira, um filamento do material viaja através do campo elétrico ganhando velocidade e reduzindo sua espessura. Durante seu trajeto, o jato de fluido é submetido a cargas de repulsão radiais que ocasionam sua divisão em pequenos filamentos, em um processo chamado de espalhamento (*splaying*). Estes múltiplos e minúsculos filamentos dão origem, ao atingirem o pólo elétrico oposto, a fibras de diâmetro reduzido.

Está bem estabelecido que o diâmetro das fibras pode ser influenciado pela divisão do jato da solução enquanto este viaja do capilar ao coletor; que a viscosidade da solução polimérica tem um papel importante no diâmetro das fibras; que a concentração da solução, que é proporcional a viscosidade e, que a tensão elétrica utilizada durante o *electrospinning* também podem afetar seu diâmetro. Defeitos como contos e diâmetro não-uniforme estão entre os problemas mais freqüentes na formação das fibras por *electrospinning*.

De uma maneira geral, ao se utilizar o processo de *electrospinning*, busca-se alcançar fibras cada vez mais finas, através do controle de parâmetros da solução tais como viscosidade e concentração. A concentração é um parâmetro crítico, pois observar-se que em concentrações muito baixas, logo com viscosidade muito baixas, pode haver deficiências na secagem do material durante o curto trajeto das fibras no ar, devido ao excesso de solvente e falta de carga sólida, ocasionando a perda da forma da fibra ao atingir o anteparo. A solução deve ter também uma tensão superficial suficientemente baixa, uma densidade de cargas alta e uma viscosidade adequada para prevenir o colapso do jato em gotas antes do solvente evaporar^[26].

A técnica de *electrospinning* é utilizada tradicionalmente na fabricação de fibras poliméricas, contudo o estudo da fabricação de fibras cerâmicas é ainda incipiente. Raras são as investigações sistemáticas sobre a produção de fibras cerâmicas e a influência dos diversos parâmetros críticos na fabricação e propriedades destas fibras.

Aplicações de fibras cerâmicas estendem-se desde reforço em materiais compósitos, passando por mantas refratárias, fibras e cabos supercondutores a alta temperatura, sensores e aplicações óticas. Geralmente, estas fibras são produzidas a partir de um material fundido forçado a passar por um pequeno orifício. Este método apresenta diversas desvantagens, sendo as principais o gasto energético elevado para fusão dos materiais cerâmicos e a falta de controle do diâmetro das fibras.

Nanofibras cerâmicas têm grande potencial tecnológico e industrial. Materiais nanoestruturados apresentam características diversas das de um material tradicional, em especial a condutividade elétrica, que é aumentada consideravelmente em nanomateriais. Contudo, as propriedades desta classe de materiais dificilmente podem ser preditas através de simples adequações de escala.

Entre os vários semicondutores conhecidos, o óxido de titânio (titânia) TiO_2 , provou ser o mais adequado para uma ampla faixa de aplicações ambientais. O titânio é o nono elemento mais abundante, constituindo 0,63% da crosta terrestre, e o quarto metal mais abundante da crosta terrestre, depois de alumínio, ferro e magnésio. O óxido de titânio é biologicamente e quimicamente inerte, é resistente à corrosão luminosa e química, apresenta baixo custo e não é tóxico.

Além disso, o TiO_2 é especialmente interessante uma vez que pode ser ativado pela radiação UV natural (solar). De fato, TiO_2 tem uma apropriada separação energética entre as bandas de valência e condução, que pode ser ultrapassada pela energia de um fóton solar. As energias das B_V e B_C do TiO_2 da fase anatase são respectivamente +3,1 e -0,1 eV, assim o seu *gap* de energia é +3,2 eV, e por isso, absorve luz UV ($\lambda < 387$ nm).

Os mecanismos que determinam sua atividade fotocatalítica estão relacionados às suas características superficiais, tais como sua área superficial e características de adsorção superficial e, às fases presentes, em especial a anatase. A obtenção, portanto, de fibras de dimensões diminutas, micro e/ou nanométrica, de óxido de titânio para aplicações de fotocatalise representa um desafio científico e tecnológico no intuito de controlar as características químicas, físicas e microestruturais, de tal forma que se maximize a atividade fotocatalítica.

Neste contexto se insere esta proposta de tese de doutorado: estudar a produção e os parâmetros críticos na obtenção de fibras de titânia produzidas por *electrospinning*, além de avaliar sua aplicação como fotocatalisador.

2. OBJETIVOS

O objetivo desta tese de doutorado é a obtenção de micro e nanofibras de óxido de titânio por *electrospinning* a partir de fluidos preparados por sol-gel e avaliação de suas propriedades fotocatalíticas.

Para a obtenção dos objetivos propostos, foi necessário atingir os seguintes objetivos específicos:

i) Avaliar a influência de parâmetros na preparação de fibras pelo processo de *electrospinning* e influência destes parâmetros nas características das fibras obtidas.

ii) Caracterizar as fibras de óxido de titânio obtidas tanto do ponto de vista morfológico (aspecto da superfície, área superficial, cristalinidade e tamanho de cristalito), quanto do ponto de vista funcional (atividade fotocatalítica);

iii) Estudar a influência de características, como a área superficial e a cristalinidade, na fotoreatividade das fibras de óxido de titânio.

3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

A interpretação e transposição dos resultados e conclusões no contexto desta tese de doutorado devem considerar as seguintes limitações do trabalho de pesquisa realizado:

i) na síntese do óxido de titânio por sol-gel não foram consideradas variações no tempo de secagem e de envelhecimento;

ii) na análise térmica dos materiais investigados foram desconsideradas pequenas variações na taxa de aquecimento, material de referência, porta-amostras e granulometria das amostras que eventualmente poderiam influenciar na detecção, posição e amplitude dos picos relacionados aos eventos térmicos estudados.

iii) os tratamentos térmicos foram realizados em fornos elétricos tipo mufla. Fornos com diferenças no tipo construtivo, nas dimensões e na forma de aquecimento, em relação aos utilizados, podem levar a transferências de calor diferentes no tratamento térmico aplicado aos materiais investigados.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. ELECTROSPINNING

A idéia de usar um campo elétrico para produção de fibras têxteis a partir de um polímero fundido ou solução polimérica foi concebida no início dos anos 30^[1]. Em 1969, Taylor fez um estudo sobre uma gota de polímero na ponta de um capilar em um equipamento de *electrospinning*. Este estudo levou a um maior entendimento do comportamento de soluções poliméricas ejetadas a partir de um capilar^[2].

Em um processo de *electrospinning* típico, usa-se alta tensão, entre 5 a 50kV, para se criar um campo elétrico entre uma gota de polímero em solução na ponta de um tubo capilar e uma placa coletora, como exemplifica a Figura 4.1.

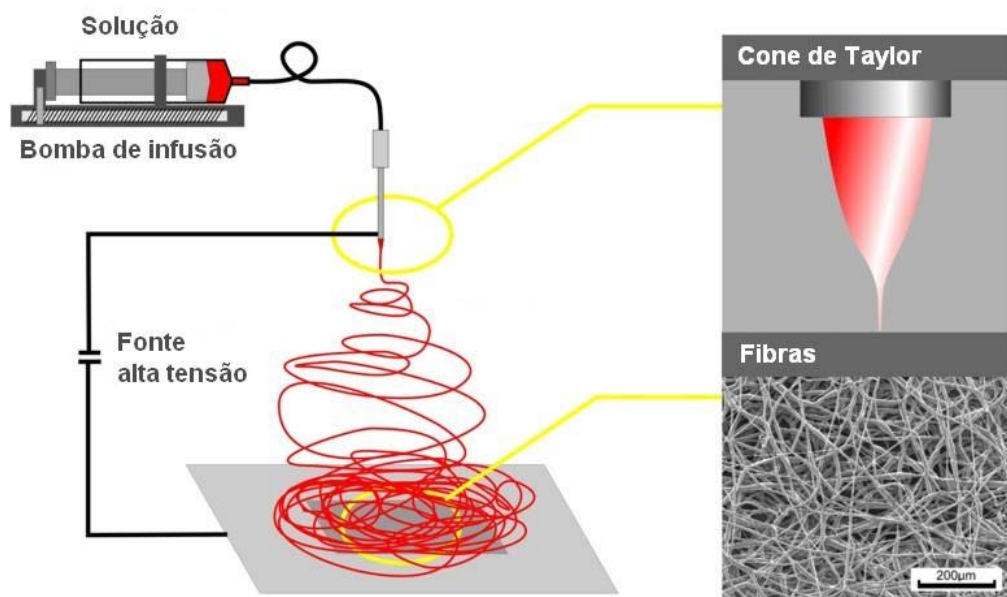


Figura 4.1 - Montagem esquemática de um sistema de *electrospinning*^[3].

Um eletrodo é conectado a um tubo capilar e outro a um coletor, geralmente o terra do sistema, criando assim uma diferença de potencial entre a ponta do capilar e o coletor. Com o aumento da tensão elétrica, o campo elétrico se intensifica causando a formação de uma gota que pende da ponta do capilar. Esta força age em direção oposta à tensão superficial da gota, levando ao seu alongamento. Ao se atingir um equilíbrio entre a tensão superficial e a força

eletrostática, forma-se um perfil cônico conhecido como cone de Taylor.

Cloupeau e Prunet-Foch^[4] descreveram os diferentes modos de jatos que podem surgir quando uma diferença de potencial é aplicada à ponta de um capilar contendo um líquido. Os diferentes modos dependem de fatores geométricos (como a distância entre a agulha e o anteparo), do fluxo do material, de propriedades do líquido (como tensão superficial e condutividade elétrica) e do potencial aplicado. A Figura 4.2 exemplifica cada tipo de jato frente ao aumento gradual do potencial elétrico.

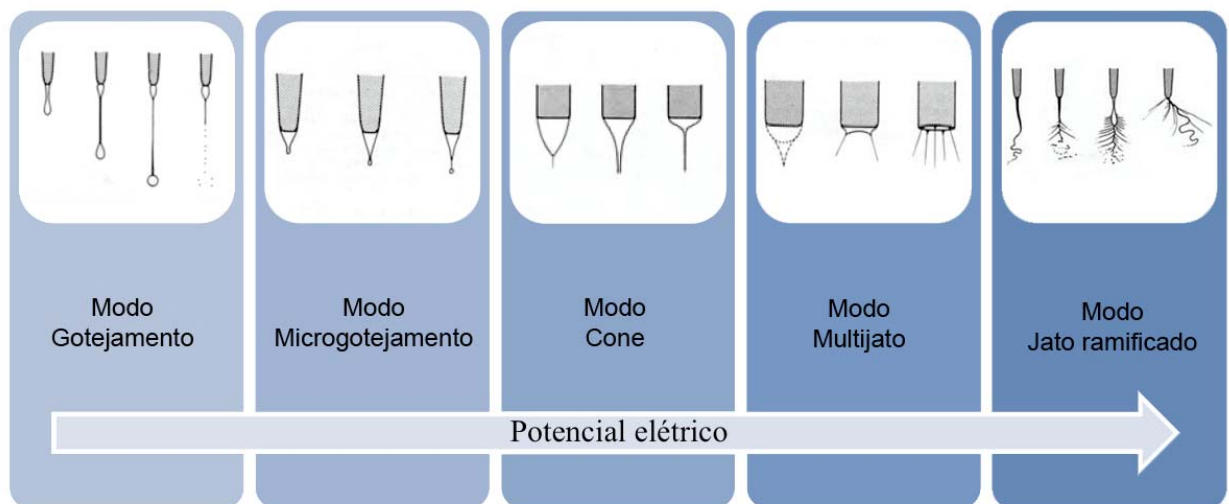


Figura 4.2 - Mudanças na forma dos jatos emitidos pela ponta de uma agulha contendo um líquido frente a um potencial elétrico crescente^[5].

No modo gotejamento há ausência de um campo elétrico e o líquido flui gota a gota.

Aumentando o potencial a partir de zero inicia-se o modo chamado microgotejamento. Há um aumento na velocidade de gotejamento e a diminuição do tamanho da gota. Este comportamento tem dois motivos principais: o líquido é atraído ao coletor aterrado devido à ação do campo elétrico externo, e a tensão superficial é reduzida devido à acumulação de cargas na superfície da gota pendente^[4, 5].

Em maiores potenciais inicia-se o modo cone de Taylor, ou apenas modo cone, quando a gota é deformada pelo campo elétrico e assume a forma de um cone^[4, 5]. Variações do modo cone aparecem em potenciais menores ou maiores que o potencial em que se observa um cone estável. Se o potencial for levemente menor que o potencial necessário para formar um jato permanente, um modo cone intermitente é observado.

Em potenciais ainda maiores, o modo cone se torna instável e mais jatos emergem da

superfície do líquido: é o início do modo multijato. O número de jatos aumenta com o aumento do potencial, podendo ocorrer ramificações devido à elevada quantidade de cargas elétricas instáveis no fluido^[4,5].

O modo jato ramificado ocorre em potenciais elétricos bastante altos ou com fluxos intensos, na ordem de centenas de mm^3/s ^[5]. O jato não possui uma espessura uniforme e um ou mais jatos emergem da superfície do fluido, sendo emitidos em várias direções.

Procura-se a condição do modo cone para ocorrer a formação de fibras por *electrospinning*.

Tipicamente, *electrospinning* possui dois estágios: no primeiro, um jato de material fluido é ejetado da ponta de uma agulha vazada, com um fluxo laminar e estável. No segundo estágio, o jato torna-se gradualmente mais fino e alongado e instável, girando em longas espirais circulares^[6].

Na primeira etapa, um reservatório de fluido é conectado a uma fonte de potencial através de um capilar. A carga elétrica que se desenvolve na superfície livre do fluido interage com o campo elétrico externo, emitindo um jato uniforme de fluido. Este jato de material na sua viagem rumo ao pólo oposto, o coletor, acelera e torna-se cada vez mais fino.

Na grande maioria dos casos, o jato exibe uma instabilidade durante o seu percurso, de maneira a formar espirais que aumentam de diâmetro com o aumento da intensidade da instabilidade ocasionada pela aproximação do coletor^[7]. Esta instabilidade ocasiona uma redução acentuada no diâmetro do jato, podendo chegar até 3 ordens de magnitude enquanto viaja a pequena distância que separa os eletrodos, geralmente em torno de 200 mm. Um exemplo do comportamento de fluxo laminar e de fluxo instável em um ensaio de *electrospinning* é mostrado na Figura 4.3.

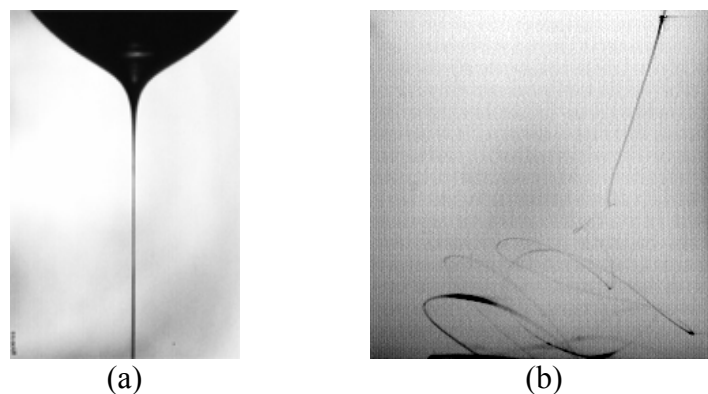


Figura 4.3 - Comportamento de um fluido em *electrospinning* a) fluxo laminar b) fluxo instável^[7].

Ainda durante seu trajeto, o fluido é submetido a cargas de repulsão radiais que ocasionam sua divisão em pequenos filamentos, em um processo chamado de espalhamento (*splaying*)^[8]. Estes múltiplos e minúsculos filamentos dão origem pela evaporação do solvente, a fibras de diâmetro reduzido, como mostra a Figura 4.4.

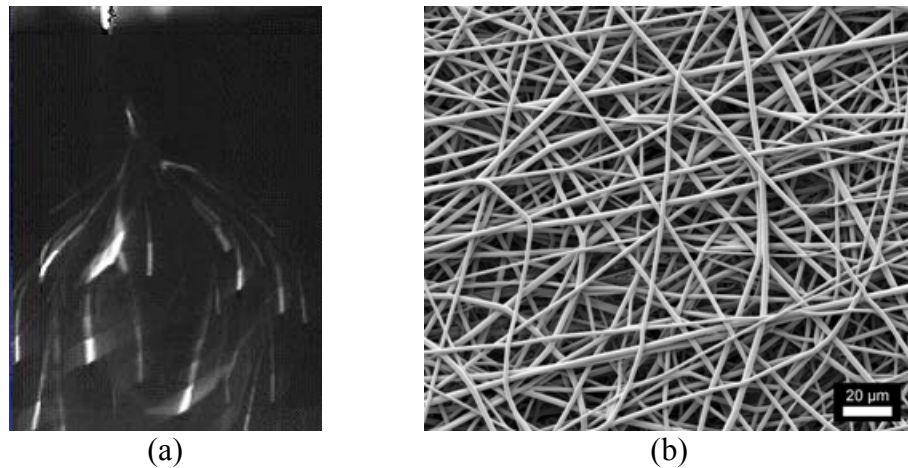


Figura 4.4 - *Electrospinning*: a) espalhamento (*splaying*)^[7]; b) morfologia típica das fibras na superfície do coletor^[8].

As fibras obtidas por *electrospinning* são produzidas, em sua maioria, a partir de soluções, e o diâmetro das fibras pode variar de acordo com a concentração da solução, devido à remoção do solvente. O diâmetro final do jato é resultado do balanço entre a tensão superficial e as cargas de repulsão eletrostáticas. Contudo, o controle do diâmetro das fibras está limitado a uma janela de concentrações na qual a solução apresenta características próprias para o processo de *electrospinning*^[9].

Observações empíricas^[9, 10] indicam que menores diâmetros de fibras são obtidos utilizando baixos fluxos de material. Considerações experimentais mostram que a viscosidade afeta muito o diâmetro das fibras. Com o aumento da viscosidade, a gota de material que será submetida ao campo elétrico muda de uma forma semi-esférica para uma forma cônica, além de aumentar o comprimento do jato no fluxo estacionário/laminar. O diâmetro das fibras aumenta com o aumento da viscosidade, de maneira proporcional ao aumento do comprimento do jato.

O diâmetro da fibra depende da viscosidade da solução de acordo com a Equação 4.1, confirmada por experimentos de Baumgarten^[11] e de He^[12], onde d é o diâmetro da fibra e η é a viscosidade da solução.

$$d \approx \eta^{0,5}$$

Equação 4.1

O diâmetro do jato torna-se cada vez mais fino ao longo do trajeto até o pólo oposto devido: i) à evaporação do solvente e, ii) ao contínuo alongamento do jato em função do campo elétrico. Muitos autores tentaram investigar a relação entre a tensão aplicada e o diâmetro do jato, contudo não há uma teoria analítica conclusiva na literatura^[13,14]. Os experimentos de Demir *et al.*^[15] mostram um crescimento do diâmetro do jato com o aumento da tensão aplicada, como mostra a Figura 4.5.

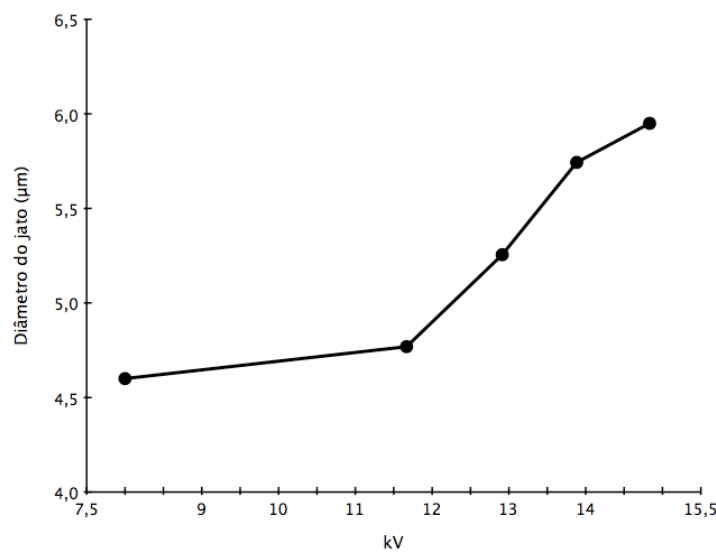


Figura 4.5 – Diâmetro do jato em função da tensão aplicada^[15].

Segundo estes autores^[15], de uma maneira geral, o diâmetro final da fibra, sob fluxo e corrente constantes, depende da tensão aplicada E , na forma da Equação 4.2.

$$d = E^{-0,5}$$

Equação 4.2

A Equação 4.2 indica que quanto menor a tensão aplicada, mais finas serão as fibras formadas. Contudo, quando a tensão aplicada é pequena demais, as forças elétricas não conseguem superar a tensão superficial e o jato não é emitido. Logo, existe uma tensão limite de emissão, abaixo da qual o jato de fluido não é emitido. Hendricks *et al.*^[16] calcularam o mínimo potencial para emissão de uma gota semi-esférica suspensa no ar de acordo com a

Equação 4.3, onde $E_{emissão}$ é o valor mínimo de tensão que deve ser aplicada para um jato de líquido ser emitido da ponta do cone de Taylor, γ é a tensão superficial da solução e r é o raio interno do capilar.

$$E_{emissão} = 300\sqrt{20 \cdot \pi \cdot \gamma \cdot r} \quad \text{Equação 4.3}$$

Com o aumento da viscosidade, maiores forças elétricas são necessárias para superar a tensão superficial e forças viscoelásticas, alongando a fibra. A tensão necessária para se emitir um jato de fluido carregado a partir de uma gota na ponta de um capilar depende principalmente da viscosidade do fluido. Logo, há a possibilidade de se reduzir a tensão de emissão a valores bastante baixos, de maneira a se obter fibras cada vez mais finas e com maior resistência^[10].

Experimentos de Demir *et al.*^[15] mostram que a tensão de emissão é proporcional à concentração da solução, de acordo com a Figura 4.6.

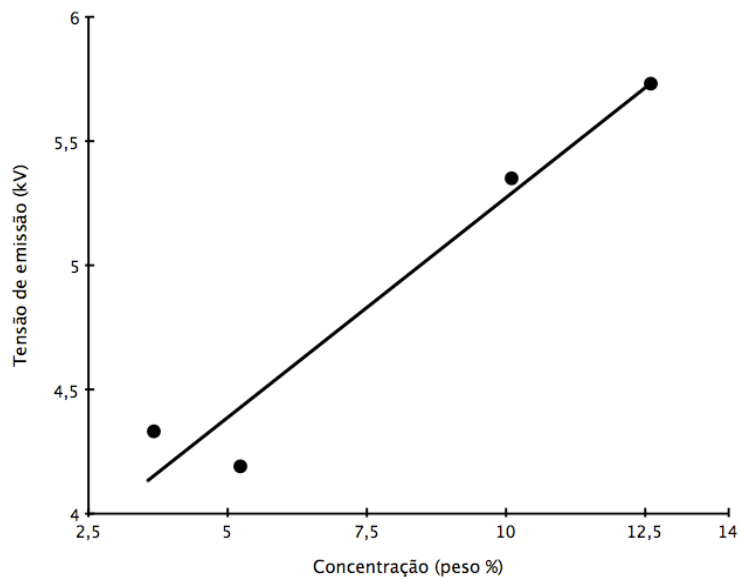
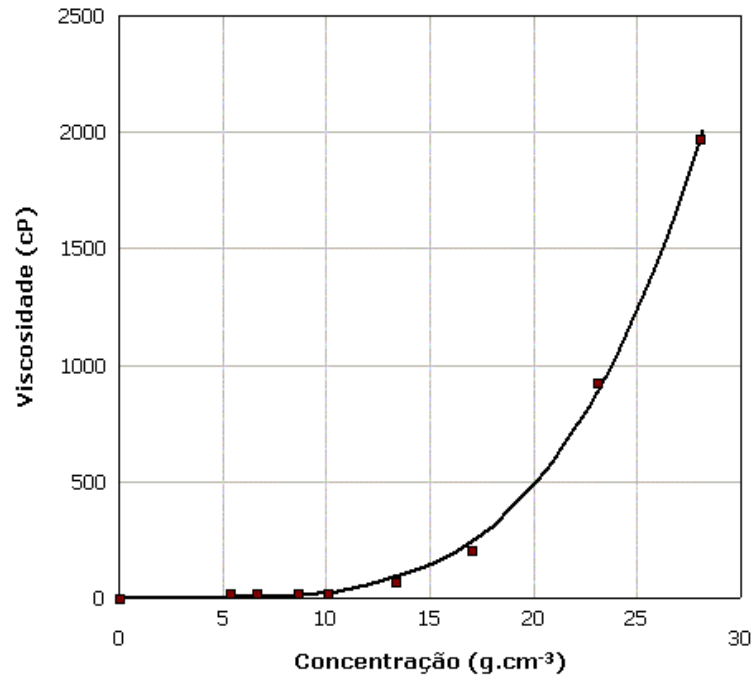


Figura 4.6 - Tensão de emissão como função da concentração da solução^[15].

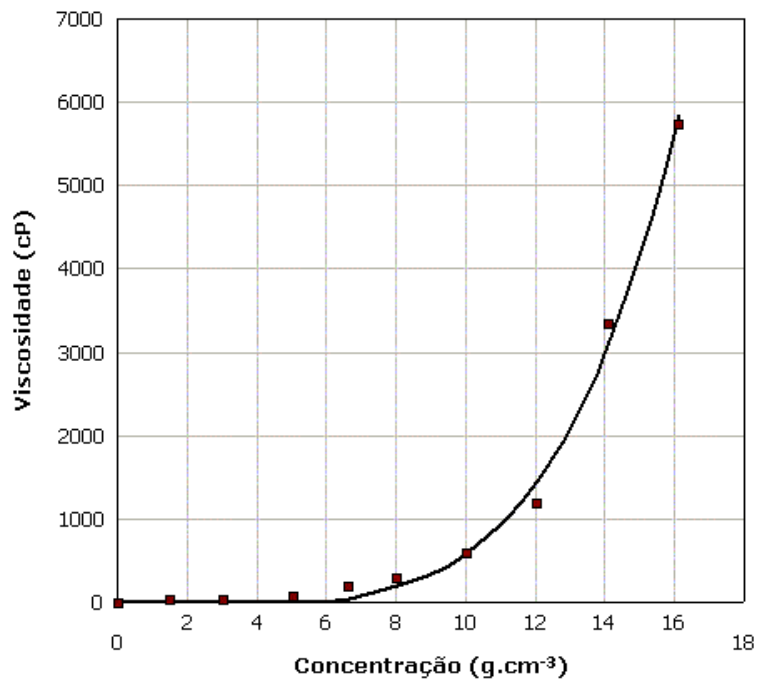
Muitos experimentos mostraram que a viscosidade apresenta uma relação bem determinada com a concentração. Experimentos^[16, 17], cujos resultados são apresentados na Figura 4.7, indicam que a viscosidade Brookfield e a concentração têm uma relação descrita pela Equação 4.4 onde C é a concentração da solução.

$$\eta \approx C^4$$

Equação 4.4



(a)



(b)

Figura 4.7 - Relação entre a viscosidade e a concentração de uma solução polimérica. a) ensaios em PEVA em clorofórmio^[16], b) ensaios em PLA em clorofórmio^[17].

4.1.1. Formação do jato

Para ocorrer o fenômeno de *electrospinning* precisa-se de um sistema relativamente simples. Os componentes incluem uma fonte de tensão capaz de formar altas diferenças de potencial ($>0,5$ kV/cm), um contra-eletrodo, uma solução viscosa polimérica e meios de bombear esta solução.

Enquanto a solução é forçada para fora de um capilar, por gravidade ou força externa, há forças atuando imediatamente no líquido, tais como gravidade, tensão superficial e tensões elétricas (Figura 4.8)^[14]. Estas forças competem e balançam umas às outras para formar o cone de Taylor e, dependendo da situação de equilíbrio do cone, poderão ser ejetados gotas ou jatos.

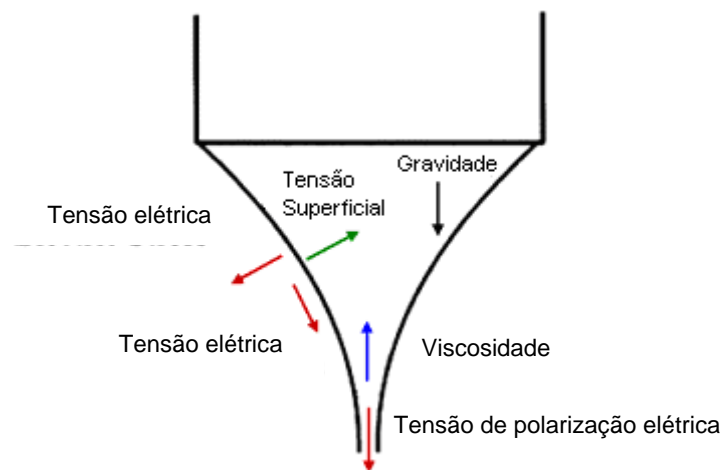


Figura 4.8. Forças que atuam em um cone líquido^[14].

A formação de um jato é fundamental na formação de nanofibras, todavia depende de alguns fatores. A formação do jato pode ser dividida em quatro regiões^[13]. O jato inicia na base do cone do Taylor e viaja como um único jato, decrescendo em diâmetro, em direção ao contra-eletrodo (o terra do sistema). Em algum momento, o jato experimenta instabilidades originárias pelo efeito de cargas superficiais e praticamente desaparece a olho nu. Neste ponto, o jato experimenta o que é comumente denominado instabilidade de chicoteamento (*whipping*), onde o jato é acelerado, esticado e seco. A região final, como descrita por Reneker^[13] é a região coletora. É nesta região que o jato e todas as instabilidades cessam e as fibras são coletadas.

4.1.1.1. Região 1: O Cone de Taylor

A formação do cone ocorre pela combinação de mecanismos de repulsão de carga e tensão superficial^[18]. Uma vez que há um campo elétrico aplicado entre a agulha e o contra-eletrodo, uma tensão elétrica é induzida na gota, com componentes normal e tangencial. Quando o campo elétrico e o fluxo do fluido estão em uma combinação tal que, o valor da tensão elétrica ultrapassa o valor da tensão superficial do líquido, forma-se o cone de Taylor^[18]. O campo elétrico tangencial acelera, então, os portadores de carga no líquido, aumentando a velocidade do fluido circundante em direção ao contra-eletrodo na tentativa de completar o circuito.

Devido a elevadas cargas superficiais no material ejetado, as gotas ou as fibras produzidas continuam altamente carregadas até serem descarregadas tanto por um efeito corona de íons, como por condução elétrica^[13].

Taylor calculou que a tensão superficial é perfeitamente balanceada pela tensão elétrica normal para criar um cone com um ângulo de ápice de 98,6°. Assume-se que este cone não apresenta perda de material, e a partir daí, leis de escala foram criadas que predizem o diâmetro da gota e a corrente como função das propriedades do líquido e do fluxo^[18].

4.1.1.2. Região 2: O Jato

Hartman *et al.*^[19] desenvolveram leis relacionando o diâmetro e as cargas superficiais de fibras emitidas de um cone de Taylor, de acordo com as Equações 4.5 e 4.6:

$$d_j = b_j \cdot Q^{a_j} \quad \text{Equação 4.5}$$

$$\sigma = \frac{0,59 \cdot I \cdot d_j}{4Q} \quad \text{Equação 4.6}$$

Onde:

d_j é o diâmetro do jato

b_j, a_j são constantes de escala

Q é o fluxo

I é a corrente elétrica através do jato

σ é a carga superficial no jato

As Equações 4.5 e 4.6 não são aplicáveis no caso das instabilidades que resultam em fibras com diâmetros nanométricos. Sem um controle adequado das condições de operação ou das propriedades dos fluidos, as fibras podem se formar com gotas misturadas às fibras, ou se a evaporação do solvente não ocorrer, as fibras serão coletadas ainda úmidas no contra-eletrodo.

Fridrikh *et al.*^[20] estimou um diâmetro final de fibra obtida por *electrospinning* de um polímero. O diâmetro final do jato é alcançado quando há um balanço entre todas as forças que contribuem para alongar o jato e a tensão superficial. O diâmetro final do jato depende, pela análise de Fridrikh *et al.*^[20], do fluxo de material, da corrente elétrica e da tensão superficial do fluido.

Para os sistemas contendo polióxido de etileno (POE) e poliacrilo nitrila (PAN), os portadores de cargas primários são o polímero^[20] e os solventes pouco voláteis (água e N,N-dimetil formamida). Quando um solvente volátil é o principal portador de carga, as cargas são perdidas quando o solvente se evapora. Isto origina densidades de carga mais baixas que o calculado teoricamente, resultando em diâmetro de fibras maiores.

Esta previsão foi feita sob condição de não haver nenhum outro mecanismo de afinamento do jato. Contudo, foi observado^[21] que efeitos de espalhamento também ocorrem. Fibras produzidas sob esse efeito apresentam 1/3 do diâmetro das fibras da população primária.

Para a formação das fibras ocorrer, é necessária a presença de um solvente com alta pressão de vapor^[22]. Isto é um desafio quando se usa precursores cerâmicos, como alcóxidos, pois estes tendem a se combinar com certos polímeros e álcoois. Sistemas que utilizam água como solvente também funcionam, contudo se a pressão de vapor não for alta o suficiente, pode haver a formação excessiva de contas (gotículas presas nas fibras). Em testes usando dietilenoglicol-monoetiléter^[23], cujo ponto de ebulição é de aproximadamente 200°C, não houve a formação de fibras devido à falta de evaporação do solvente. Nestes casos, o aumento da distância entre o capilar e o coletor pode ser benéfico.

Para fabricar fibras uniformes, tensão superficial e cargas superficiais concorrem entre si, enquanto a viscosidade também tem um papel muito importante. A tensão superficial tenta minimizar a área superficial específica, transformando jatos em esferas^[14]. Por outro lado, o excesso de cargas elétricas tende a aumentar a área superficial, o que favorece a formação de jatos mais finos. Enquanto isso, a viscosidade da solução do polímero resiste a mudanças

rápidas na forma^[24].

Quando a viscosidade da solução cresce, o tamanho das contas cresce, e a forma destas contas se torna mais cilíndrica^[24]. Com o decréscimo das densidades de carga, as contas tendem a desaparecer. Por isso, para um jato fino e estável, é importante observar a viscosidade, a densidade de carga e a tensão superficial^[14].

Reneker^[25] usou uma descarga corona para neutralizar as cargas das fibras assim que estas foram produzidas. Conforme as fibras foram neutralizadas, mais contas se formaram, confirmando a análise de densidade de cargas superficiais da formação estável de fibras.

4.1.1.3. Região 3: A Região de Instabilidade

Ao ser emitido do cone de Taylor, o jato permanece estável até certa distância que é específica para cada solução e configuração elétrica. Não existe uma teoria que leva em conta todas as variáveis e descreve o processo com precisão quantitativa. Todavia, Rutledge *et al.*^[26, 27] criaram a teoria mais ampla sobre o comportamento do jato e das regiões de instabilidade até o momento.

Inicialmente, acreditava-se que quando o jato passava por uma certa instabilidade, dividia-se em jatos múltiplos de magnitude menor que o jato inicial^[13]. Fotografias de alta velocidade contrariaram esta teoria e demonstraram que na realidade o jato chicoteia tão rápido que se assemelha a vários jatos, sendo na realidade apenas um único jato^[13]. Conforme o jato viaja em direção ao coletor, a densidade de cargas superficiais muda ao longo do jato, juntamente com o seu diâmetro, resultando em diferentes instabilidades.

Há dois tipos principais de instabilidades (Figura 4.9) e, cada uma pode ser considerada como um fenômeno independente, concorrendo para a estabilidade, similarmente às várias fases de um metal em relação à estabilidade termodinâmica. Essas áreas de instabilidade competem pela estabilidade e um diagrama de operação, como um diagrama de fases, pode ser criado para cada sistema individualmente^[13].

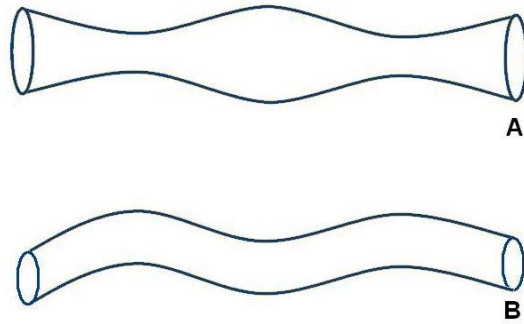


Figura 4.9. Instabilidades do jato: (A) Instabilidade axisimétrica condutiva; (B) Instabilidade de deformação que resulta em chicoteamento^[13].

A instabilidade varia e cresce em intensidade com a distância, o campo elétrico e o diâmetro das fibras, em diferentes fluxos dependendo dos parâmetros do fluido e das condições de operação. Cada instabilidade cresce em intensidade a diferentes taxas^[25].

A instabilidade do tipo Rayleigh é o primeiro modo de instabilidade para uma gota sob a ação de um campo elétrico. Corresponde a um aumento do gotejamento do fluido emitido pelo capilar. Essa instabilidade é axisimétrica e é suprimida quando o campo elétrico ou a densidade de cargas na superfície excede um dado limite^[25].

A instabilidade do tipo Rayleigh é geralmente tratada como modo de instabilidade não-condutivo, pois a condutividade do meio não possui um papel muito importante neste fenômeno. É a tensão superficial que governa esta instabilidade^[25].

O próximo modo de instabilidade encontrado é dependente de um valor finito e diferente de zero da condutividade do fluido, o modo axisimétrico condutivo. Instabilidades axisimétricas condutivas podem ser visualizadas como uma competição direta entre as cargas superficiais e a tensão superficial da fibra, enquanto esta se move (Figura 4.9 a)^[13].

Embora na literatura não haja relatos de formação de contas em instabilidades axisimétricas, este parece um caso apropriado para descrever o fenômeno de sua formação. As fibras tendem a diminuir de diâmetro e formar protuberâncias em uma determinada frequência que depende das cargas superficiais. De acordo com a literatura, existe um excesso de cargas superficiais nas áreas com protuberâncias e uma menor densidade de cargas superficiais nas áreas em que o jato é mais fino^[13, 25].

A instabilidade de chicoteamento não apresenta simetria axial e é responsável pelos menores diâmetros de fibras produzidas por *electrospinning*^[13]. Esta instabilidade é o

resultado de pequenas deformações no inicialmente retilíneo jato carregado. Conforme a fibra se deforma, as cargas superficiais ao redor da circunferência do jato ficam distribuídas heterogeneamente. Um momento de dipolo $P(z)$ é induzido perpendicularmente ao jato, resultando em um torque localizado que deforma o jato (Figura 4.9 b). A deformação se amplia conforme o jato se move adiante, transformando-se em uma instabilidade chicoteamento que leva à redução do diâmetro das fibras. O jato diminui mais ainda de diâmetro (até 3 ordens de magnitude) pela evaporação do solvente^[28].

O modelamento do modo chicoteamento foi intensamente estudado pelo grupo de Rutledge^[29-31]. É assumido que o decréscimo no diâmetro devido a esta instabilidade é resultado de um acréscimo no caminho percorrido pelo jato, como resultado de uma relação complexa entre tensão superficial, viscosidade e aceleração das cargas na superfície e internas do jato pela ação do campo elétrico externo.

4.1.1.4. Região 4: Coletor

A base é a região final do fenômeno de *electrospinning*. Consiste de um eletrodo de carga oposta, para o qual as fibras são aceleradas. Eletrodos diferentes e com diferentes orientações, tais como chapa de metal, tela ou cilindro rotativo, foram utilizados por diversos pesquisadores^[32-34].

Um coletor plano é o tipo mais usado para coletar as fibras. Pode ser tanto uma chapa de metal, como uma folha ou tela^[32]. Existem métodos que utilizam um cilindro rotativo para coletar as fibras^[34]. Um carretel de fibras pode ser obtido se a velocidade angular do cilindro estiver combinada com a velocidade de emissão das fibras^[35]. O comportamento aleatório do jato em chicoteamento limita a possibilidade das fibras serem completamente alinhadas, provocando entrelaçamentos e sobreposições^[35].

4.1.2. Fatores de influência nas características das fibras

Em geral, o processo de *electrospinning* pode ser afetado por vários parâmetros, entre eles, os principais são: características do polímero, viscosidade e condutividade da solução polimérica, tensão superficial, campo elétrico, distância entre o capilar e o objeto coletor, objeto coletor e parâmetros ambientais.

Na prática, uma mistura dos fatores mencionados acima pode influenciar as

propriedades das fibras. As principais conquistas na fabricação de fibras por *electrospinning* são: controle no diâmetro das fibras, fibras livres de defeitos, controle da superfície das fibras, fibras alinhadas e fibras únicas contínuas.

Em resumo, está bem estabelecido que o diâmetro das fibras pode ser influenciado pela divisão do jato da solução enquanto este viaja do capilar ao coletor^[36-38]; que a viscosidade da solução polimérica tem um papel importante no diâmetro das fibras^[39, 40]; que a concentração da solução, que é proporcional a viscosidade, pode afetar o diâmetro das fibras^[41, 42] e que a tensão elétrica utilizada durante o *electrospinning* também pode afetar o seu diâmetro^[43, 44].

O diâmetro não-uniforme das fibras^[44] e os defeitos^[40, 42], tais como contas, estão entre os problemas mais freqüentes. Demir *et al.*^[15] demonstraram o efeito da temperatura na uniformidade das fibras. Temperaturas mais altas para as soluções do polímero com a mesma concentração resulta em fibras com diâmetros mais uniformes. A concentração mais elevada das soluções poliméricas leva à diminuição no número de contas. Observou-se^[45] que a adição de um sal à solução de polímero pode diminuir a formação de contas. A razão para isto foi descrita como a existência da densidade mais elevada da carga na superfície do jato da solução.

De uma maneira geral, ao se utilizar o processo de *electrospinning*, busca-se alcançar fibras cada vez mais finas, através do controle de parâmetros da solução tais como viscosidade e concentração. A concentração é um parâmetro crítico, pois se deve observar que com concentrações muito baixas, logo com viscosidade muito baixas, pode haver deficiências na secagem do material durante o curto trajeto das fibras no ar, devido ao excesso de solvente e falta de carga sólida, ocasionando a perda da forma da fibra ao atingir o anteparo^[45]. A solução deve ter também uma tensão superficial suficientemente baixa, uma densidade de cargas alta e uma viscosidade adequada para prevenir o colapso do jato em gotas antes do solvente evaporar^[46].

4.1.3. *Electrospinning* de fibras cerâmicas

Larsen *et al.*^[47] foram os primeiros a combinar *electrospinning* com o método sol-gel para obtenção de nanofibras feitas a partir de óxidos inorgânicos e materiais híbridos (orgânicos e inorgânicos).

Várias fibras de óxidos cerâmicos, com diâmetros entre 200 e 400nm, foram obtidas através de calcinação a altas temperaturas de um composto híbrido (material inorgânico e polimérico) obtido por *electrospinning*^[47-59]. Nestes trabalhos, foi observado que a temperatura de calcinação possui grande influência na cristalinidade das fases e na morfologia das fibras obtidas.

Xia *et al.*^[50] investigaram a formação de nanofibras híbridas polímero/cerâmica por *electrospinning* na forma de uma rede alinhada. Através do *electrospinning* de uma solução em etanol, contendo ambos polivinilpirrolidona (PVP) e tetraisopropóxido de titânio (TIP-Ti), foram formadas nanofibras compostas de PVP e óxido de titânio amorfo. Após a calcinação destas fibras em ar a 500°C, os autores obtiveram nanofibras de óxido de titânio com diâmetros entre 20-200nm.

Em pesquisas recentes, estes autores obtiveram nanofibras ocas, nanotubos cerâmicos, com as paredes compostas por um compósito polímero/inorgânico ou puramente cerâmico^[53]. A obtenção de nanotubos por *electrospinning* é possível através do uso de dois líquidos imiscíveis em um sistema de dois capilares coaxiais, e posterior remoção seletiva do composto do núcleo. A capacidade de execução deste método foi provada por Xia *et al.*^[53], em um estudo onde nanotubos de titânia/polímero ou anatase pura foram obtidos. A presença de um precursor sol-gel foi necessária para a formação de um jato estável e coaxial e a formação de fibras ocas com paredes resistentes. Os autores destacam que a seção circular uniforme destas fibras, seu tamanho uniforme, e boa orientação espacial, são particularmente atrativas na fabricação de dispositivos de transporte de fluidos e, também, como guia de sinais óticos.

4.2. NANOFIBRAS E NÃO-TECIDOS

Nanofibras são nanomateriais sólidos caracterizados por sua flexibilidade e uma razão de aspectos (relação diâmetro/comprimento) maior que 1:1000^[60]. De acordo com a Fundação Nacional de Ciência dos Estados Unidos, nanomateriais são materiais que possuem ao menos uma dimensão igual ou menor que 100nm. Nanofibras, em uma definição ampla, são fibras cujos diâmetros variam entre 100 a 500nm^[61].

Materiais na forma de fibras apresentam grande importância prática. A combinação de

grande área específica, flexibilidade e resistência direcional fazem das fibras o material preferido para diversas aplicações, desde produtos têxteis até reforço em estruturas aeroespaciais.

Nanofibras cerâmicas e seus compósitos podem ser fabricados para um grande número de aplicações práticas, tais como sistema de liberação de drogas, vasos sanguíneos, capacitores, resistores, diodos, baterias, compósitos estruturais e sensores^[62].

Ao final do processo de *electrospinning*, o produto resultante é chamado de não-tecido. Para melhor entendimento do que é um não-tecido, é importante saber o que é tecnicamente um tecido. Conforme a ABNT/TB-293^[63], tecido é uma estrutura produzida pelo entrelaçamento de um conjunto de fios de urdume¹ e outro conjunto de fios de trama², formando um ângulo de (ou próximo a) 90°.

De acordo com a norma NBR-13370^[64], não-tecido é uma estrutura plana, flexível e porosa, constituída de véu ou manta de fibras ou filamentos, orientados direcionalmente ou ao acaso, consolidados por processo mecânico (fricção) e/ou químico (adesão) e /ou térmico (coesão) e combinações destes.

Em 1930, iniciaram-se nos EUA as primeiras experiências para a fabricação do não-tecido de celulose consolidado com látex^[65]. Por volta de 1957, observou-se uma estrutura semelhante ao não-tecido, fabricada em equipamentos da indústria de papel, usando-se polpa de celulose, bambu, asbestos, algodão, viscose, poliamida, vidro, poliéster e outras fibras químicas^[65]. Do lado têxtil, a invenção para a obtenção de não-tecidos pode ser conferida à Carta Britânica n° 114, concedida em 1853 à Belford^[65].

A década de 60 marca o lançamento do não-tecido no mercado como matéria-prima industrial e como produto de consumo^[65]. Em 1960, apareceram as primeiras patentes para a fabricação do não-tecido de fiamento contínuo através da fiação por fusão. No início de 1960, surge também a primeira patente^[1] sobre *electrospinning*.

¹ *Urdume*: Conjunto de fios dispostos na direção longitudinal (comprimento) do tecido.

² *Trama*: Conjunto de fios dispostos na direção transversal (largura) do tecido.

4.3. PRINCÍPIOS DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

4.3.1. Radiação Eletromagnética

Radiação é a emissão de partículas ou energia em forma de ondas. Consistem da interação de campos elétricos e magnéticos que se propagam no vácuo com velocidade de 299.792 km/s. É gerada por meio de excitação térmica, por processos nucleares (fusão ou fissão) ou por bombardeamento por meio de outra radiação. A radiação eletromagnética não necessita de um meio para se propagar e varia em comprimento e frequência^[66].

O espectro eletromagnético é dividido em regiões em função do comprimento de onda e frequência da radiação, como mostra a Figura 4.10.

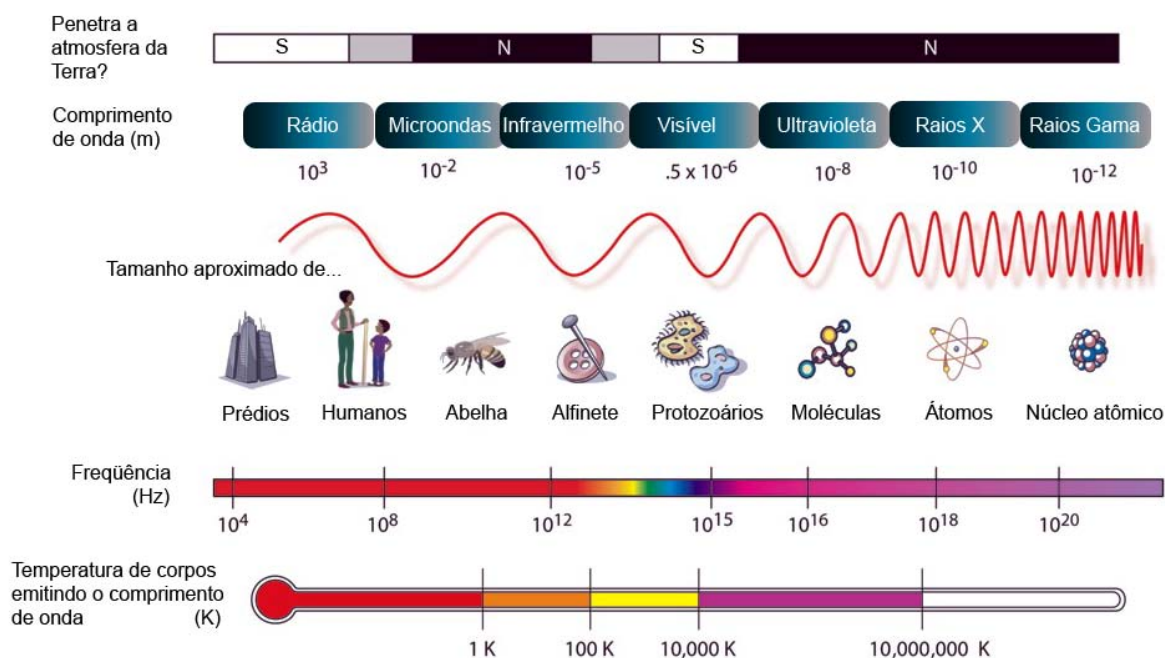


Figura 4.10. Espectro eletromagnético^[67].

A radiação pode ser dividida em dois tipos: radiação ionizante e não ionizante. A diferença entre os dois tipos é baseada no nível de energia de cada radiação. A radiação não ionizante é definida como uma radiação com suficiente energia para causar excitação dos elétrons dos átomos, ou das moléculas, mas insuficiente para causar a formação de íons (ionização). A radiação ionizante possui uma quantidade de energia muito superior à energia da radiação não ionizante. No espectro eletromagnético, a radiação ionizante encontra-se na região dos raios X e gama^[68].

4.3.2. Luz e Radiação Ultravioleta

A luz pode ser caracterizada como uma parte do espectro de ondas eletromagnéticas que cobre uma grande faixa de comprimentos de ondas, desde ondas de rádio ($\lambda \geq 1$ m) até raios X ($\lambda \leq 10^{-9}$ m). A radiação óptica, ou luz visível, apresenta conjuntamente as propriedades quânticas de raios e de onda eletromagnética, e encontra-se entre a luz ultravioleta e a infravermelho, como ilustra a Figura 4.11^[69].

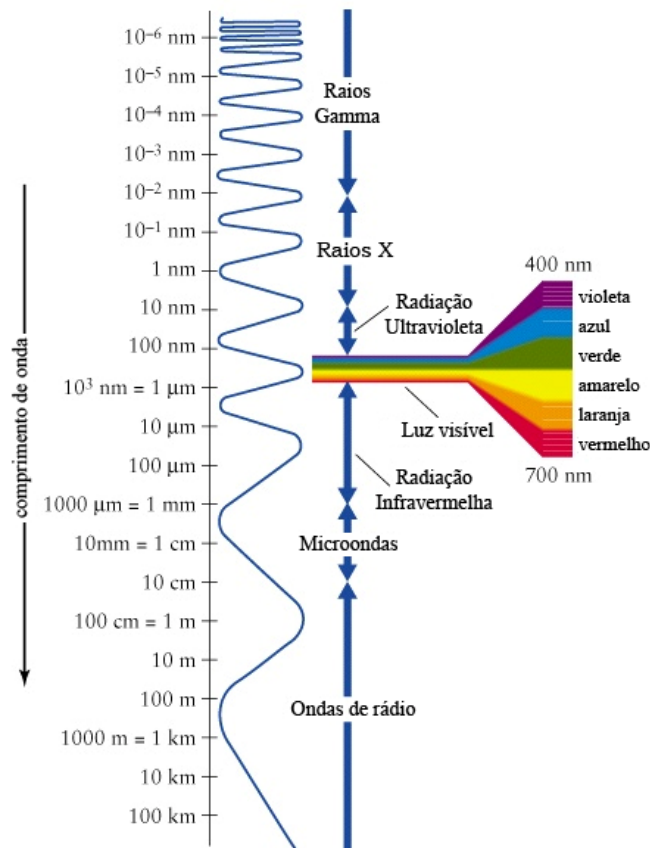


Figura 4.11. Localização do espectro visível dentro do espectro eletromagnético^[69].

Para comprimentos de onda curtos, como a luz ultravioleta, a radiação eletromagnética tende a um comportamento corpuscular (fótons) governado pela física quântica^[70]. A quantidade de energia que os fótons concentram é inversamente proporcional ao comprimento de onda da luz, de acordo com a Equação 4.7:

$$E_{\lambda} = \left(\frac{h \cdot c}{\lambda} \right) \quad \text{Equação 4.7}$$

onde:

E_λ é a energia associada a um determinado comprimento de onda

h é a constante de Planck

c é a velocidade da radiação eletromagnética no vácuo

λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética

De acordo com a Equação 4.7, em que h e c são constantes, a energia concentrada em um fóton é inversamente proporcional ao comprimento de onda da radiação emitida. Por isso, por exemplo, a radiação infravermelha, de comprimento de onda superior a 1200nm e baixa energia associada, é praticamente incapaz de causar alguma modificação química nos compostos. Seu principal efeito é o aumento de temperatura por intermédio da conversão em calor associada à radiação^[70].

Por outro lado, a energia dos fótons pode ser suficiente para romper uma ligação específica ou várias ligações entre os átomos que compõem uma molécula. O termo fotólise refere-se à interação da radiação luminosa com as moléculas, provocando ruptura das ligações químicas, fragmentando-as. As modificações fotoquímicas ocorrem comumente associadas às radiações com comprimento de onda entre 1200 e 200nm^[71].

As radiações ultravioleta (UV) foram descobertas em 1801 pelo físico alemão John Wilhelm Ritter^[72]. O Sol é a mais poderosa fonte natural de produção de raios UV e, até alguns séculos atrás, era a única fonte de exposição humana a este tipo de radiação. Somente em 1901, o norte americano Peter Hewitt as produziu artificialmente^[72, 73].

O espectro ultravioleta pode ser dividido, de uma maneira geral, em quatro partes, como mostra a Figura 4.12^[74].

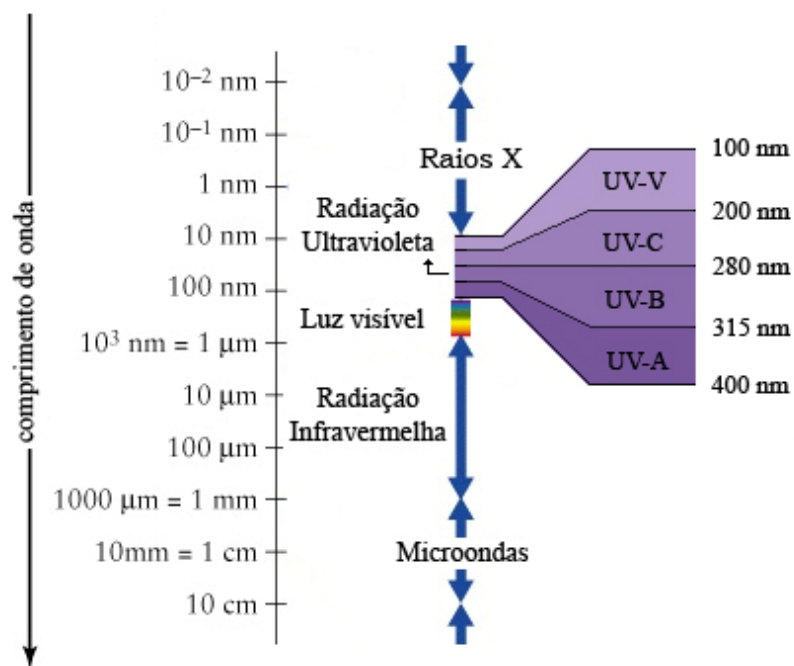


Figura 4.12. Espectro ultravioleta e seus comprimentos de onda^[74].

Contudo, o espectro eletromagnético do ultravioleta pode ser subdividido de várias maneiras. A norma ISO de determinação da irradiação solar (ISO-DIS-21348)^[75] descreve as seguintes classes:

Tabela 4.1. Classes de radiação ultravioleta segundo a norma ISO-DIS-21348^[75].

Nome	Abreviação	Comprimento de onda	Energia do fóton
Ultravioleta A, onda longa ou luz negra	UVA	400 nm – 315 nm	3,10 – 3,94 eV
Próximo	NUV	400 nm – 300 nm	3,10 – 4,13 eV
Ultravioleta B ou onda média	UVB	315 nm – 280 nm	3,94 – 4,43 eV
Médio	MUV	300 nm – 200 nm	4,13 – 6,20 eV
Ultravioleta C, onda curta ou germicida	UVC	280 nm – 100 nm	4,43 – 12,4 eV
Distante	FUV	200 nm – 122 nm	6,20 – 10,2 eV
Vácuo	VUV	200 nm – 10 nm	6,20 – 124 eV
Extremo	EUV	121 nm – 10 nm	10,2 – 124 eV

As ondas menores que 250nm causam a dissociação do oxigênio molecular do ozônio; ondas menores que 160nm podem causar a dissociação do nitrogênio molecular o qual reage

formando óxido de nitrogênio; ondas menores que 290nm causam a decomposição de hidrocarbonetos clorados^[68-70].

A Tabela 4.2 mostra a dose de radiação UV medida após 45 minutos de exposição, em locais comuns ao cotidiano de um indivíduo^[76].

Tabela 4.2. Dose média de radiação UV após 45 minutos em locais mais comuns do cotidiano^[76].

Local		Dose de radiação UV (mJ/cm ²)	Observação
Ar livre	Exposição direta à luz do sol	12150	Tempo bom
		6075	Levemente nublado
		2025	Encoberto
Interior de um prédio	Abaixo de uma lâmpada fluorescente	6,75	
Automóvel	Através da janela frontal	3,38	Tempo bom, levemente nublado

4.3.3. Lâmpadas UV

A radiação ultravioleta pode ser emitida por lâmpadas incandescentes e fluorescentes, por solda elétrica, por pistola de plasma, telas de computadores, equipamentos a laser, entre outros meios^[69]. As lâmpadas para a radiação ultravioleta podem ser classificadas como segue.

a) *Lâmpadas de baixa pressão e baixa intensidade de radiação*^[69]

As lâmpadas de baixa pressão emitem de 80 a 90% da energia no comprimento de onda de 253,4 nm, podendo ser consideradas monocromáticas. A energia emitida neste comprimento de onda representa de 30 a 50% da potência nominal da lâmpada, sendo o restante dissipado na forma de calor. Há, no mercado, lâmpadas com potências variando de 4 a 60 W. A mistura de vapor mercúrio-argônio encontra-se a uma pressão de 0,007 mmHg em seu interior e sua temperatura ótima de trabalho é de 40°C.

b) *Lâmpadas de baixa pressão e alta intensidade de radiação*^[69]

Basicamente, são lâmpadas muito semelhantes às descritas anteriormente, à exceção da mistura mercúrio-índio que substitui o mercúrio-argônio do caso anterior. Sua capacidade de emitir radiação UV a 254 nm é 2 a 4 vezes superior a das lâmpadas convencionais. A

pressão no interior das lâmpadas dessa natureza pode ser de 0,001 a 0,01 mmHg.

Esse tipo de lâmpada é mais eficiente e mais resistente do que as lâmpadas da baixa pressão e baixa intensidade, em função da mistura mercúrio-índio manter um nível constante de átomos de mercúrio na forma de vapor.

c) *Lâmpadas de média pressão e alta intensidade de radiação*^[69]

Este tipo de lâmpada opera sob pressões próximas da pressão atmosférica dentro de uma faixa de temperatura ideal de 600 a 800°C. Sob tais condições, praticamente todo o mercúrio existente em seu interior é vaporizado. As lâmpadas de média pressão e alta intensidade são policromáticas, emitindo radiações com comprimento de ondas de 180 a 1370 nm. A potência nominal varia de 0,7 a 5 kW. Estas lâmpadas geram quantidade de UV 50 a 100 vezes superiores às geradas pelas lâmpadas de baixa pressão e baixa intensidade.

4.4. FOTOCATÁLISE

A fotocatalise heterogênea pode ser considerada uma das tecnologias de oxidação avançada (TOA) para tratamentos de água e do ar. Esta tecnologia está baseada na irradiação de um catalisador sólido, geralmente um semicondutor, e pode ser realizada em vários meios: fase gasosa, fases orgânicas líquidas puras ou soluções aquosas^[77].

Semicondutores, tais como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , e ZnS , podem atuar como “sensibilizador” para processos redox de redução pela luz devido a sua estrutura eletrônica, que é caracterizada pelo preenchimento da banda de valência (B_V) e uma vacância na banda de condução (B_C). As duas bandas estão separadas por uma distância em energia referida como *band gap* (E_{bg})^[77]. Quando o semicondutor é iluminado com luz ($h\nu$) de energia maior que este *gap*, um elétron é promovido da B_V para a B_C , deixando um buraco positivo na banda de valência. Depois da separação, o par elétron (e^-) e buraco (h^+) pode recombinar gerando calor ou pode se envolver em reações de transferência de elétrons com outras espécies em solução, como por exemplo, oxidação ou redução de, respectivamente, espécies doadoras (D) e receptoras (A) de elétrons mostradas na Figura 4.13. Na ausência de capturadores adequados de elétrons e buracos, a energia armazenada é dissipada em poucos nanosegundos por recombinação^[77].

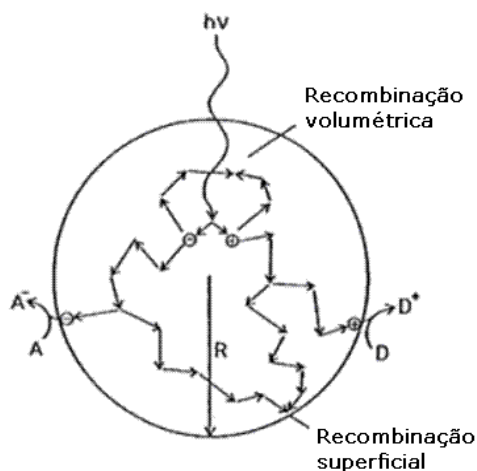


Figura 4.13. Destino de elétrons e buracos dentro de uma partícula esférica de titânia na presença de um elétron receptor (*A*) e um doador (*D*)^[77].

Para que as reações de oxidação ocorram, a B_V deve ter potencial de oxidação maior que o material em consideração. O potencial redox das B_V e B_C de diferentes semicondutores variam entre +4,0 e -1,5 eV, respectivamente, em relação ao Eletrodo de Hidrogênio Normal (*EHN*). Alguns semicondutores usados como fotocatalisador e seus valores típicos do *gap* de energia são apresentados na Figura 4.14^[78].

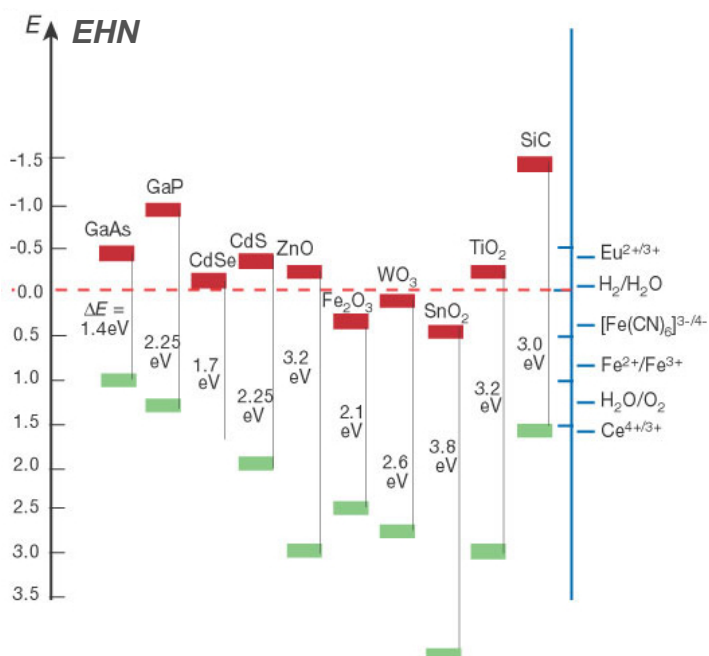


Figura 4.14. Fotocatalisadores e respectivos valores do *gap* de energia^[78].

Conseqüentemente, através de uma cuidadosa seleção do fotocatalisador semicondutor, um amplo espectro de espécies pode ser tratado por estes processos. Óxidos metálicos e sulfetos representam uma grande classe de materiais semicondutores adequados para processos fotocatalíticos^[79]. Contudo, para ativar o catalisador, a radiação deve ter um comprimento de onda λ igual ou menor que o calculado pela equação de Planck (Equação 4.8):

$$\lambda \leq \frac{hc}{E_{bg}} \leq \frac{1240,5}{E_{bg}} \quad \text{Equação 4.8}$$

onde:

E_{bg} é o *gap* de energia do semicondutor,

h é a constante de Planck e,

c é a velocidade da luz no vácuo.

4.4.1. Óxido de Titânio (TiO₂)

Entre os vários semicondutores conhecidos, o óxido de titânio (titânia – TiO₂), provou ser o mais adequado para uma ampla faixa de aplicações ambientais^[80]. O titânio é o nono elemento mais abundante, constituindo 0,63% da crosta terrestre, e o quarto metal mais abundante da crosta terrestre, depois de alumínio, ferro e magnésio. O dióxido de titânio é biologicamente e quimicamente inerte, é resistente à corrosão luminosa e química, apresenta baixo custo e não é tóxico. O óxido de titânio é amplamente utilizado no dia-dia e pode ser encontrado em pigmento de tintas brancas, em material bloqueador solar, em cosméticos, ou como carga em diversos produtos^[80, 81].

Além disso, o TiO₂ é especialmente interessante uma vez que pode ser ativado pela radiação UV natural (solar). De fato, TiO₂ tem uma apropriada separação energética entre as bandas de valência e condução, que pode ser ultrapassada pela energia de um fóton solar. As energias das B_V e B_C do TiO₂ da fase anatase são respectivamente +3,1 e -0,1 eV, assim o seu *gap* de energia é +3,2 eV, e por isso, absorve luz UV ($\lambda < 387$ nm)^[81].

O óxido de titânio pode se apresentar sob três formas cristalinas distintas: rutilo, anatase e brookita. O rutilo é a fase termodinamicamente estável, a anatase é metaestável e a

brookita é formada em condições hidrotérmicas^[82]. A mudança de fase de anatase para rutilo ocorre acima de 635°C e, pode ocorrer também através de moagem a temperatura ambiente^[83-85]. Fatores como a cristalinidade, o tamanho das partículas e de grão, área superficial, impurezas, composição e natureza de dopantes e o método de preparação afetam a temperatura de transformação^[82, 86-92].

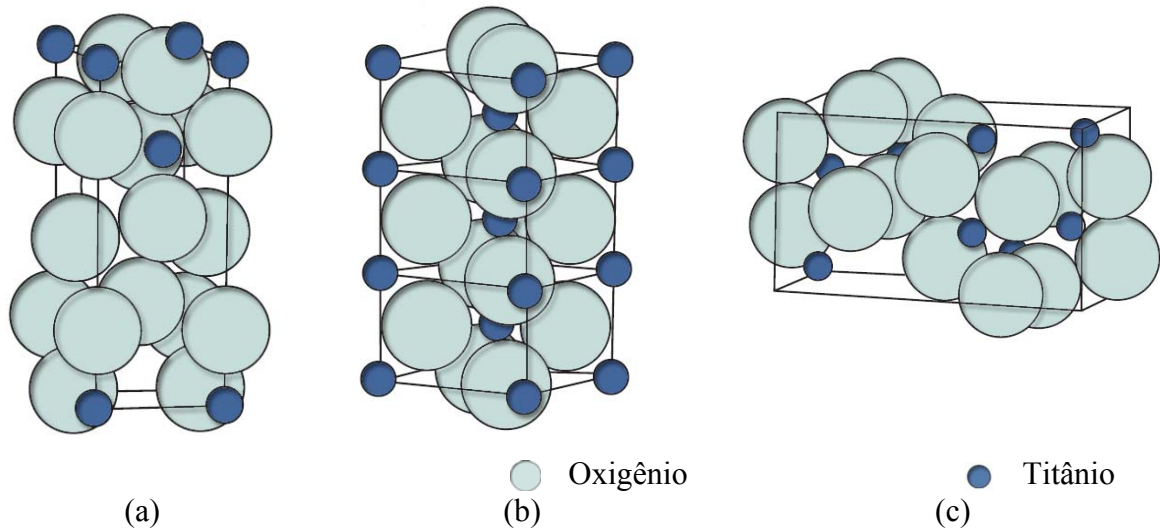


Figura 4.15. Estruturas das fases do óxido de titânio: (a) anatase (b) rutilo (c) brookita^[82].

A anatase e o rutilo podem absorver raios UV. O rutilo pode absorver também comprimentos de onda próximos ao visível. Como o rutilo pode absorver luz em um espectro mais amplo, parece correto assumir que o rutilo seria mais ativo como fotocatalisador. Contudo, na realidade, a anatase exibe uma atividade fotocatalítica maior. Uma das razões para esta diferença é a estrutura das bandas de energia entre estes dois tipos de TiO_2 ^[82].

Em ambas a posição da banda de valência é bastante positiva e os buracos positivos (h^+_{BV}) formados pela ação da radiação UV apresentam suficiente poder oxidativo (potenciais em torno de +2,0 a +3,5 eV)^[82]. Contudo, a banda de condução (em torno de -0,2eV) está posicionada muito próxima ao potencial de oxi-redução do hidrogênio (0,0eV), indicando que os dois tipos de titânia são relativamente fracos em termos de potencial de redução. A banda de condução da anatase é mais negativa que a do rutilo e, por isso, o poder redutor da anatase é superior ao do rutilo. Devido à esta diferença na posição da banda de condução, a anatase exibe em geral uma atividade fotocatalítica mais alta que o rutilo^[82].

O óxido de titânio denominado Aeroxide Degussa P25, comercialmente disponível, tornou-se um fotocatalisador padrão em aplicações ambientais^[93-95]. É produzido por hidrólise na chama de TiCl_4 em temperaturas maiores que 1200°C, na presença de hidrogênio e

oxigênio. O TiO_2 é então tratado com vapor para remover HCl , o qual é também produzido como subproduto. O produto final apresenta 99,5% de pureza de TiO_2 (razão anatase:rutilo 75:25), é não-poroso e está na forma de partículas cúbicas de cantos arredondados. O pó P25 TiO_2 tem área superficial de $56 \text{ m}^2/\text{g}$, e um diâmetro médio de partícula de 25 nm . É importante salientar que 90% do material apresenta-se como agregados primários de aproximadamente $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro. As posições das B_V e B_C para o P25 da Degussa foram calculadas como $+2,9$ e $-0,3 \text{ V}$, respectivamente em $\text{pH} = 0$ ^[94].

Atualmente, a teoria amplamente aceita na fotocatalise utilizando-se óxido de titânio, afirma que o radical hidroxila (OH^\bullet) é a principal espécie oxidante responsável pela foto-oxidação da maioria dos compostos orgânicos^[96]. De fato, depois da absorção da radiação ultravioleta próximo em $\lambda < 387 \text{ nm}$, pares elétron/buraco (Equação 4.9) separados entre a B_C e B_V são gerados, como mostrado na Figura 4.16.

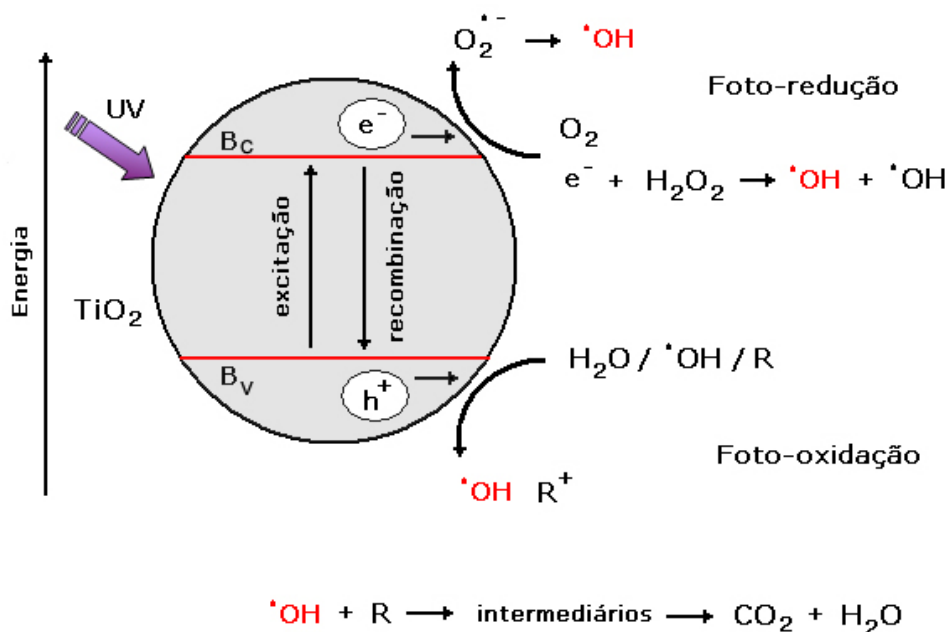
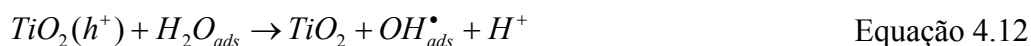


Figura 4.16. Diagrama esquemático mostrando alguns dos eventos fotoquímicos e fotofísicos que podem acontecer em uma partícula de TiO_2 irradiada com UV^[96].

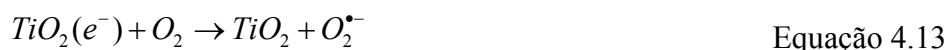
Os diferentes eventos que se sucedem uma vez que a luz UV tenha sido absorvida pelas partículas de TiO_2 e os subsequentes elétrons (e^-_{BC}) e buracos (h^+_{BV}) gerados e

separados, são resumidos nas Equações 4.10 a 4.12^[96] e na Figura 4.16.



Três reações de oxidação foram experimentalmente observadas: transferência de elétrons de R (Equação 4.10), de OH^- (Equação 4.11), e de H_2O (Equação 4.12) adsorvidos na superfície do catalisador^[96]. As reações das Equações 4.11 e 4.12 parecem ter grande importância nos processos de degradação oxidativa, mais provavelmente devido à alta concentração de OH^- e H_2O adsorvidos na superfície do TiO_2 .

Para evitar recombinação, um receptor de elétron deve estar presente em todo o processo de degradação oxidativa. Em uma reação de transferência de elétrons com o fotocatalisador, o oxigênio molecular é geralmente a espécie receptora (Equação 4.13). O ânion superóxido e sua forma protonada dismuta subsequentemente para produzir peróxido de hidrogênio ou o ânion peróxido (Equações 4.14 a 4.16)^[96].



Também já foi demonstrado que a adição de peróxido de hidrogênio melhora a taxa de fotodegradação, provavelmente via reação mostrada na Equação 4.17, ou por dismutação catalisada na superfície de H_2O_2 ^[97].



Poluentes orgânicos adsorvidos na superfície de partículas de TiO_2 serão então oxidados pelos radicais OH^\bullet ou diretamente pelos buracos (h^+_{BV})^[97].

4.4.2. Parâmetros fundamentais na cinética da fotocatalise por TiO_2

a) *Concentração de catalisador*: Tanto em fotoreatores estáticos, como em suspensão, ou de fluxo dinâmico, as taxas iniciais de reação são diretamente proporcionais à massa de catalisador (m), indicando um regime catalítico heterogêneo. No entanto, acima de certa massa de catalisador, as taxas de reação diminuem e tornam-se independentes de m . Este limite depende da natureza dos compostos a serem tratados e da geometria e condições experimentais do fotoreator^[97, 98].

O valor acima referido corresponde à concentração máxima de TiO_2 na qual todas as partículas (isto é, toda a superfície exposta) está totalmente iluminada. De fato, com concentrações mais altas de catalisador, um efeito peneira gerado pelas partículas excedentes mascara parte da superfície fotosensível. A concentração ótima de catalisador que assegura uma total absorção de fótons eficientes para o TiO_2 - Degussa P25 varia de 0,1 a 5,0 g/L^[97-98].

b) *Concentração inicial do composto*: Geralmente, a cinética de degradação de um composto segue o mecanismo Langmuir-Hinshelwood, com taxa de reação (t_r) variando proporcionalmente com a fração de superfície coberta pelo substrato (Equação 4.18)^[97, 98]:

$$t_r = k \left(\frac{KC}{1 + KC} \right) \quad \text{Equação 4.18}$$

onde:

k é a constante da taxa de reação,

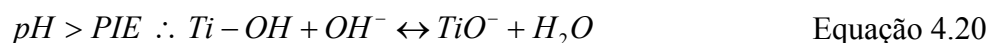
K é a constante de adsorção do composto e,

C a concentração inicial do composto.

Para soluções diluídas, $KC \ll 1$ e a reação é de primeira ordem aparente, enquanto que para concentrações mais altas, $KC \gg 1$, a taxa de reação é máxima e de ordem zero^[99-101].

c) *Temperatura e pH*: A maioria das fotoreações não são sensíveis a pequenas variações de temperatura. De fato, a Lei de Arrhenius raramente é obedecida em experimentos de detoxificação^[97, 98]. Ainda, o pH de soluções aquosas afeta significativamente o tamanho

de partícula, a carga da superfície, e as posições limites de banda do TiO_2 ^[98]. O ponto de carga zero ou ponto isoelétrico (*PIE*) ou o pH no qual a superfície de um óxido está descarregada, é cerca de 7 para o TiO_2 ^[98]. Acima e abaixo deste valor, o catalisador é carregado positiva ou negativamente (Equação 4.19 e Equação 4.20), e a degradação fotocatalítica de compostos orgânicos é por consequência afetada pelo pH^[98].



d) *Intensidade da luz*: A taxa de degradação é proporcional à intensidade da luz, o que confirma a natureza do processo de ativação catalítica, com o envolvimento de cargas elétricas foto-induzidas (elétrons e buracos) no mecanismo de reação^[97, 98]. Contudo, em altas intensidades luminosas, a taxa de degradação torna-se proporcional à raiz quadrada do valor da intensidade luminosa^[98]. A intensidade luminosa ótima está dentro de uma faixa na qual a taxa de degradação é ainda proporcional à intensidade luminosa.

e) *Oxigênio*: As taxas e as eficiências das degradações foto-assistidas de substratos orgânicos são relatadas como sendo significativamente melhoradas na presença de oxigênio ou pela adição de várias espécies oxidantes, tais como, peroxidissulfatos ou peróxidos^[97, 98, 99]. A dependência da concentração de oxigênio é explicada pela adsorção e depleção (exaustão) de O_2 , tanto no escuro como durante a iluminação da superfície do fotocatalisador. Oxigênio molecular atua como uma armadilha de elétrons da banda de condução, suprimindo total ou parcialmente a recombinação elétron-buraco, como mostrado na Equação 4.13. O superóxido resultante O_2^- é um efetivo agente oxidante. Alternativamente, a seqüência mostrada nas Equações 4.14 a 4.16 gera peróxido de hidrogênio para formar radicais OH^\bullet , que também iniciam reações oxidativas^[97].

f) *Comprimento de onda da luz*: A variação das taxas de reação como função do comprimento de onda da luz segue o espectro de absorção do catalisador, com um limite inferior correspondente ao seu *gap* de energia. Adicionalmente, é importante que os reagentes não absorvam neste comprimento de onda para conservar a fotoativação do catalisador como um regime catalítico heterogêneo verdadeiro (não homogêneo, nem fotoquímico na fase adsorvida)^[97, 98].

4.4.3. Fixação dos catalisadores

Os fotocatalisadores podem ser usados em suspensão, dispersos em solução aquosa ou fixados sobre um suporte adequado. Recentemente, tem sido investigada a fixação do catalisador TiO_2 sobre vários suportes, sílica gel^[100, 101], fibras de quartzo ótico^[102], fibras de vidro^[103], pérolas de vidro^[104], membranas de celulose^[105], entre outros.

Contudo, de acordo com vários relatórios^[106-109], principalmente em investigações em escala laboratorial, reatores tipo suspensão parecem ser mais eficientes que aqueles baseados em catalisadores imobilizados. Isto, principalmente, devido a limitações de transferência de massa em sistemas fixos de TiO_2 . Também, a superfície de catalisador disponível para os reagentes e fótons pode ser significativamente maior no caso de suspensões de pequenas partículas eficientemente agitadas do que em qualquer arranjo com catalisador fixo.

Porém, para aplicações tecnológicas, há um inconveniente intrínseco nesta opção: o catalisador deve ser removido da água após o tratamento. Devido ao tamanho das partículas de catalisador (entre 30 e 300nm), os altos custos e complexidade dos processos de remoção pós-tratamento, tornam esta opção muito complexa para a maioria das aplicações^[110].

Além disso, a profundidade de penetração da luz em meios sólido-líquido é outro parâmetro importante, o qual depende do tamanho das partículas, da carga do catalisador (concentração da suspensão em um caso, cobertura da superfície do suporte em outro) e transparência do suporte à radiação. Ainda, devido à complexidade do processo fotocatalítico e a multiplicidade das variáveis envolvidas, não é uma tarefa fácil realizar um controle de variáveis efetivo e encontrar uma base para comparação dos desempenhos dos catalisadores suportados e não-suportados^[110].

Em geral, considera-se que um bom suporte para a titânia como fotocatalisador deve ter os seguintes atributos^[109, 110]:

- i) se transparente à radiação UV;
- ii) apresentar fortes ligações físico-químicas superficiais com as partículas de TiO_2 sem afetar a sua reatividade;
- iii) ter alta área superficial específica;
- iv) ter boa capacidade de adsorção dos compostos orgânicos a serem degradados;
- v) estar em uma configuração física que favoreça a separação das fases sólido-líquido

no final do processo;

- vi) permita projetos de reatores que facilitem os processos de transferência de massa e,
- vii) ser quimicamente inerte.

Do ponto de vista de cobertura, a situação ideal é dada por duas condições básicas: boa aderência catalisador-suporte, e nenhuma diminuição da atividade catalítica pelo processo de fixação. A primeira condição é essencial, uma vez que a junção catalisador-suporte deve resistir a esforços derivados de interações mecânicas partícula-partícula e partícula-fluido no ambiente do reator, a fim de evitar o arrancamento de partículas do catalisador do suporte^[110].

4.4.4. Aplicação de fotocatalise para tratamento de água

a) Degradação de poluente orgânico

O primeiro claro reconhecimento e implementação de semicondutores sensibilizadores para mineralização oxidativa de poluentes orgânicos ocorreu em 1983 com os trabalhos de Ollis *et al.*^[111] na fotomineralização de hidrocarbonetos halogenados, incluindo tricloroetileno, diclorometano, clorofórmio e tetracloroeto de carbono, sensibilizados por TiO₂. Desde então, a aplicação de catálise heterogênea usando TiO₂ irradiada para remediação de águas contendo diferentes poluentes tem sido extensivamente estudada. Uma revisão recente relatou mais de 1200 referências no assunto^[112]. Atualmente, vários livros e revisões foram dedicadas a este tópico^[109, 112].

Alguns dos poluentes mais investigados são alcanos, álcoois alifáticos, ácidos carboxílicos alifáticos, alcenos, fenóis, ácidos carboxílicos aromáticos, pigmentos, aromáticos simples, alcanos e alcenos halogenados, surfactantes, pesticidas e íons metálicos perigosos. Os principais tópicos investigados são, entre outros, cinética e compostos intermediários da fotodegradação, a modificação e imobilização do catalisador, o uso de outros oxidantes além do oxigênio, e a mudança de escala dos processos fotocatalíticos^[113].

b) Desinfecção da água

O primeiro exemplo de aplicação de fotocatalise por semicondutor como método de

desinfecção foi publicado por Matsunaga^[114]. Neste trabalho, partículas de TiO₂ foram efetivas para sensibilizar a inativação de bactérias, tais como, *Lactobacillus acidophilus*, *Saccharomyces cerevisiae* e *Escherichia coli*. Hoje em dia, diversos estudos estão relacionados com este assunto e pelo menos três revisões foram dedicadas à desinfecção fotocatalítica^[114-116].

A maioria dos estudos sobre desinfecção fotocatalítica com TiO₂ está focada em bactérias e células cancerosas^[114], poucos estudaram também outros microorganismos, tais como leveduras e vírus^[117, 118]. O tópico mais comumente investigado é a cinética de fotoinativação para diferentes grupos de bactérias em diferentes condições experimentais.

Até agora, o desenvolvimento de reatores fotocatalíticos em larga escala para aplicações práticas na desinfecção de água não foi suficientemente investigado e pesquisa adicional é necessária^[115].

4.5. PROCESSO SOL-GEL

Em 1972, Yoldas^[119] utilizou pela primeira o método sol-gel para reparo em tijolos refratários porosos. Como precursores, foram empregados silanos tetrafuncionais, e através de hidrólises e condensações obteve um polímero com silício. Este material não era nem um sol nem um gel, mas um material precursor que foi usado mais tarde para a confecção de sols e géis. A ênfase destes primeiros resultados foi a comprovação da possibilidade de usar uma rota líquida para a obtenção de óxidos metálicos, levando a sólidos num estágio subsequente.

De uma maneira geral, a síntese completa de um material no processo sol-gel pode ser descrita pelas reações de permutação de radicais álcool, hidrólise e condensação descritas na Tabela 4.3^[120], onde *M* é um metal como o Si, Ti, Zr.

Tabela 4.3. Reações de síntese no processo sol-gel^[120].

Permutação	$M(OR)_z + xR'(OH) \leftrightarrow M(OR)_{z-x}(OR')_x + xROH$
Hidrólise	$M(OR)_n + nH_2O \leftrightarrow M(OH)_n + nROH$
Condensação aquosa	$MOH + MOH \rightarrow M-O-M + H_2O$
Condensação alcoólica	$MOR + MOH \rightarrow M-O-M + ROH$

O processo sol-gel pode ser dividido basicamente em cinco etapas: formação do sol, gelificação, envelhecimento, secagem e densificação^[120].

4.5.1. A formação do sol

O primeiro passo na metodologia sol-gel é a formulação de uma solução ou sol. Uma solução verdadeira não apresenta espalhamento de luz (efeito Tyndall), enquanto que em um sol este efeito pode ser observado.

Durante esta etapa, todos os componentes devem ser misturados de maneira a formar uma solução ou sol límpido. Precipitação ou turvamento pode indicar a segregação de um dos componentes. Dependendo do precursor, o sol ou solução pode ser obtido em meio aquoso ou não. Um exemplo é o caso do tetraetil-ortosilicato, onde a água reage preferencialmente, levando à precipitação precoce do precursor. Neste caso, a reação de formação do sol ocorre em meio alcoólico^[121].

Após a mistura, são adicionados os componentes e realizadas as etapas que levam à transição sol-gel.

4.5.2. Gelificação

Através de uma série de processamentos que podem envolver concentração do sol, adição de determinados agentes e o controle do pH, um sol pode sofrer a transição ao estado gel. Na prática, o fenômeno de transição sol-gel pode ser observado quando há um súbito aumento da viscosidade do sistema. Nesta etapa, o sistema é constituído por duas fases: a rede tridimensional do óxido e a fase solvente no interior dos poros.

Define-se um sistema sol-gel coloidal quando os sóis são formados pela dispersão e/ou pela formação de partículas carregadas ou não, com diâmetros típicos de 1-100nm em um meio líquido. A união entre as partículas, pelo processo de crescimento e agregação, pode levar à desestabilização da dispersão coloidal, formando géis ou precipitados^[120].

Em um sistema sol-gel polimérico o gel é formado pela interação entre cadeias poliméricas, resultantes da polimerização de um monômero disperso em um solvente^[120]. Óxidos cerâmicos são tradicionalmente formados a partir de géis poliméricos obtidos principalmente por dois tipos de reagentes: solução de alcóxidos metálicos ou solução de

alcóxido de silício com sais inorgânicos^[121].

A diferença entre a transição sol-gel da solução do alcóxido hidrolizado e a coalescência do sol é que na solução a transição é irreversível, enquanto que no sol a transição pode ser reversível^[121].

O comportamento do gel depende do tipo de ligação responsável pela coerência do gel. Há quatro classes^[122]:

i) Géis lamelares: Um exemplo de gel lamelar são as argilas. Este sistema é muito ordenado, com as lamelas paralelamente arranjadas. Materiais naturais como a bentonita e a montmorilonita têm sido usados no crescimento de cristais de oxalato de cálcio e gipsita.

ii) Géis químicos: Se a rede polimérica que forma o gel é obtida por ligação química, os géis são chamados de géis químicos. Podem ser obtidos por condensação ou copolimerização. Géis de poliacrilamidas são utilizados no crescimento de cristais de PbHPO_4 .

iii) Géis físicos: Em contraste com os géis químicos, os géis físicos são fracamente ligados e a gelificação é obtida através da variação de parâmetros físicos tais como a temperatura ou pressão. Gelatina e agar-agar são géis físicos comumente utilizados no crescimento de materiais orgânicos e inorgânicos.

iv) Partículas agregadas: Um caso intermediário entre géis químicos e físicos. Estas partículas, formadas por reação química (ligações fortes), agregam-se para formar um gel por causa das cargas eletrostáticas em sua superfície (ligações fracas). Este é o caso da sílica gel.

O processo de concentração do sol faz com que as partículas se aproximem levando a sua agregação e, conseqüentemente à formação de uma estrutura completamente conectada, o gel. A adição de alguns agentes (grupos orgânicos ou certos sais) pode facilitar a floculação

ou gelificação através da atração iônica, pontes de hidrogênio e/ou redução da tensão superficial das partículas.

O controle de pH exerce um papel muito importante. Em certos pHs, a adição de determinados sais pode causar a ruptura das camadas repulsivas, permitindo a agregação das partículas. Em pH básico, por exemplo, pode haver a coalescência das partículas graças às pontes de hidrogênio formadas pelos grupos OH^{-} ^[120].

4.5.3. Envelhecimento

Chama-se de envelhecimento a etapa de repouso do gel antes da secagem. Nesta etapa, ocorre uma lenta evaporação de solvente do interior dos poros. Este é um processo no qual as propriedades físicas do gel podem ser alteradas como resultado dos seguintes mecanismos: polimerização, espessamento e transformações de fase. As transformações na estrutura e propriedades do gel que ocorrem durante o envelhecimento têm profundos efeitos nos processos subsequentes^[120].

Durante a formação e o envelhecimento dos géis, ocorre a hidrólise, que leva à quebra das cadeias e diminuição do seu tamanho médio. Amostras envelhecidas em ambientes com alta umidade relativa tendem a absorver água e isso contribui para que as reações de hidrólise ocorram de forma pronunciada, tornando-se líquidos viscosos. Por outro lado, as amostras expostas a umidades relativas da ordem de 20% tornam-se sólidos quebradiços em que as cadeias maiores tendem a se manter estáveis^[121].

Foi verificado por Hsiang e Lin^[124] que o aumento do tempo de envelhecimento causava o decréscimo na concentração de grupos hidroxila nas redes da anatase, bem como afetava a concentração de vacâncias de oxigênio no produto após calcinação. Além disso, partindo-se de uma fase amorfa, os autores concluíram que, com o aumento do tempo de envelhecimento, iniciava-se, antes da calcinação, o processo de cristalização.

4.5.4. Secagem

As dificuldades do processo sol-gel estão presentes principalmente na etapa de secagem do gel. O fenômeno da secagem em corpos cerâmicos tem sido exaustivamente investigado^[124]. Uma retração não uniforme durante esta etapa produzirá tensões residuais que

muitas vezes causam trincas e deformações nas peças.

Uma maneira eficiente de reduzir o tempo de secagem é a utilização de álcool. Usando igual proporção de água e álcool, Chakrabarti *et al.*^[125] conseguiu diminuir o tempo de secagem de um gel de praticamente um mês (usando apenas água) para três a quatro dias.

A etapa de secagem é muito importante, pois também define o tipo de produto obtido através do processo sol-gel. Alguns dos vários tipos de géis formados após diferentes condições de secagem são: aerogel, xerogel, sonogel, criogel e vapogel^[125].

4.5.5. Densificação

O tratamento térmico dos géis resulta na formação de partículas de óxido do metal presente no precursor. Este processo é considerado o mais importante para determinar a formação de fases, bem como, as características do pó próprias à conformação e densificação^[120].

A densificação ocorre em temperaturas elevadas, geralmente até se atingir a temperatura em que a fase estável do material se forme. Previamente a esta etapa, é interessante a realização de análises térmicas (ATG/ATD) e DRX para acompanhar o desenvolvimento das fases em função da temperatura. Durante a calcinação há uma considerável perda de massa, devido à desidratação profunda e à combustão de espécies orgânicas utilizadas na síntese^[120].

4.6. VISCOSIDADE DE SOLUÇÕES

A viscosidade pode ser considerada a principal propriedade reológica de um fluido, pois indica a facilidade de escoar continuamente sob a ação de uma tensão de cisalhamento externa e, do ponto de vista físico, é um indicativo da coesão entre as moléculas que constituem as lâminas adjacentes do fluido^[126].

O modelo de Newton para a viscosidade de um fluido pode ser ilustrado pela Figura 4.17a, onde um corpo na forma de um cubo, representado por camadas (ou lâminas) sobrepostas, sofre a ação de uma força aplicada no topo, produzindo uma deformação na superfície. Essa deformação diminui gradativamente nas camadas inferiores do corpo^[127].

A força (F) por unidade de área (A) é determinada como a tensão de cisalhamento (σ),

cuja deformação é caracterizada pelo ângulo γ , chamado de ângulo de cisalhamento. Então, se σ for mantida por um determinado tempo, o ângulo γ mudará com o tempo, porém a taxa de mudança do ângulo será constante, o que é conhecido como taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$).

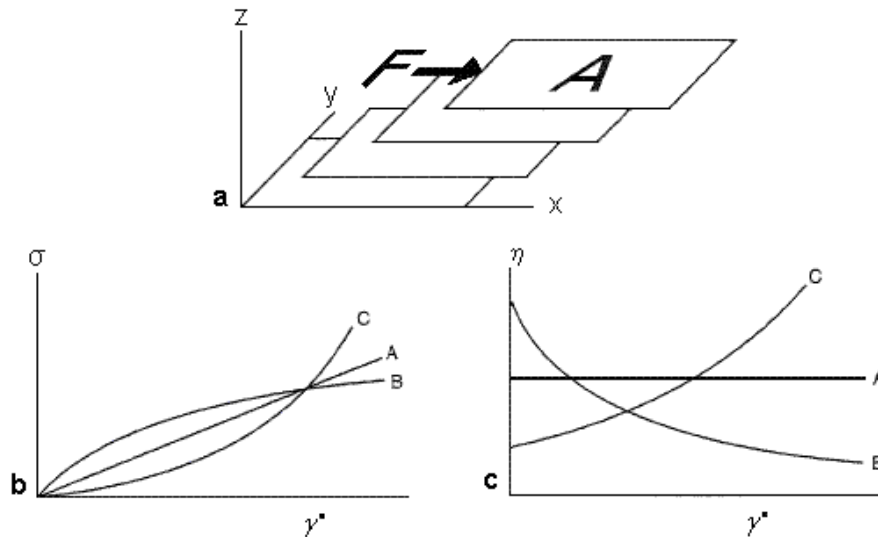


Figura 4.17 a) Diagrama esquemático de um cisalhamento em um cubo; (b) taxa de cisalhamento em função da tensão de cisalhamento; (c) gráfico da taxa de cisalhamento em função da viscosidade ^[127].

A viscosidade (η) do material é definida como a relação da tensão aplicada pela taxa de cisalhamento (Equação 4.21).

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad \text{Equação 4.21}$$

A tensão de cisalhamento é expressa em Pa (N/m^2) e a taxa de cisalhamento em s^{-1} , o que define a viscosidade sendo Pa.s.

Todos os fluidos que obedecem à Equação 4.21 são denominados fluidos newtonianos, sendo então a viscosidade uma característica intrínseca que depende da temperatura e da pressão. A Figura 4.17b mostra a linha de inclinação constante (A) passando pela origem no gráfico $\dot{\gamma}$ em função da σ . A Figura 4.17c indica com uma linha horizontal (A) a viscosidade constante com a taxa de cisalhamento. Deve-se observar que fluidos quando aquecidos são

menos resistentes à deformação que quando resfriados^[127].

Nas soluções conhecidas como não-newtonianas, a viscosidade é variável com a taxa de cisalhamento ou com a tensão de cisalhamento. Conforme ilustra a Figura 4.17 b e a Figura 4.17 c, os fluidos não-newtonianos não apresentam uma relação linear da viscosidade. Neste caso, a viscosidade deixa de ser uma característica intrínseca do fluido e passa a depender da taxa de cisalhamento e de outros fatores tais como: características físicas das partículas na suspensão (distribuição granulométrica, densidade, forma) e tipo de interação entre as partículas na suspensão (repulsão, atração)^[128].

4.6.1. Comportamento invariante com o tempo

As Figura 4.17 b e c mostram que os fluidos podem apresentar, além de newtoniano, comportamento pseudoplástico e dilatante.

A pseudoplasticidade é observada quando a viscosidade aparente diminui pelo aumento da taxa de cisalhamento – linha B na Figura 4.17 c. Se o sistema é coloidal, então, um aumento na taxa de cisalhamento irá reduzir a agregação das partículas, e isso resultará na redução da viscosidade aparente do sistema^[129].

A dilatância é caracterizada por um aumento na viscosidade aparente da solução com o aumento na taxa de cisalhamento – linha C na Figura 4.17 b e na Figura 4.17 c. Neste caso, pode-se considerar que agregados de partículas estão muito próximo um dos outros. Por esta razão, existe maior dificuldade no movimento relativo dos agregados para maiores taxas de cisalhamento. Em consequência, a viscosidade aumenta^[127].

4.6.2. Comportamento variante com o tempo

Os comportamentos variáveis com o tempo são fortemente influenciados pela história do cisalhamento da suspensão (seqüência e duração das taxas aplicadas anteriormente à avaliação reológica).

O fenômeno da tixotropia é a redução da viscosidade aparente em função do tempo em suspensões submetidas a uma taxa de cisalhamento constante. Este fenômeno se manifesta em suspensões onde o processo de formação e destruição dos aglomerados fracos é relativamente lento, o que o torna dependente não só da condição de cisalhamento como também do tempo

a uma determinada taxa de solitação fixa^[126].

O fenômeno da reopexia ou anti-tixotropia é o aumento da viscosidade aparente em soluções durante um cisalhamento constante em função do tempo. É o inverso da tixotropia e por isso, é observado em suspensões contendo aglomerados fracos ou partículas assimétricas. Os dois comportamentos se distinguem com relação à história de cisalhamento da suspensão^[128].

4.7. CONDUTIVIDADE IÔNICA

A condutividade iônica é definida como a habilidade de uma substância de conduzir corrente elétrica, com íons como os principais agentes condutores. Resulta da soma das contribuições de todos os íons presentes, da concentração destes íons e da facilidade com que se movimentam na solução.

Segundo a teoria da dissociação eletrolítica de Arrhenius, quando uma substância se dissolve em água, ela vai se dividindo em partículas cada vez menores. Em alguns casos, essa divisão pára nas moléculas e a solução não conduz corrente elétrica. Em outros casos, a divisão vai além de moléculas; estas se dividem em partículas ainda menores, com carga elétrica, denominadas íons. Nestes casos, a solução conduz corrente elétrica.

A dissociação iônica é a separação dos íons de uma substância iônica, quando ela se dissolve na água. Ionização é a formação de íons na reação de uma substância molecular com a água, quando esta substância molecular nela se dissolve. A Tabela 4.4 apresenta o comportamento da condutividade elétrica para uma substância pura e diluída em água^[131].

Tabela 4.4. Comportamento da condutividade de uma substância pura e em solução aquosa^[131].

Condutividade elétrica de substâncias puras	Composto iônico: conduz somente quando fundido.
	Composto molecular: não conduz em nenhum estado físico.
Condutividade elétrica em solução aquosa	Composto iônico: conduz.
	Composto molecular: conduz ou não, dependendo do fato de haver ou não reação de ionização entre o composto dissolvido e a água.

Segundo a Lei de diluição de Ostwald, Equação 4.22, quanto mais diluído for um eletrólito, maior será seu grau de ionização e, portanto a condutividade da solução.

$$K_i = \frac{[C^+] \cdot [A^-]}{[CA]} = \frac{M\alpha^2}{1 - \alpha} \quad \text{Equação 4.22}$$

Onde:

K_i = constante de ionização

$[C^+]$ = concentração dos cátions

$[A^-]$ = concentração dos ânions

$[CA]$ = concentração do composto não ionizado ou não dissociado

M = concentração molar em mol/L

α = grau de ionização

Se $\alpha \leq 5\%$, admite-se que $K_i = M\alpha^2$, pois o resultado de $(1 - \alpha)$ é aproximadamente igual a 1.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 5.1 apresenta o fluxograma do trabalho experimental executado.

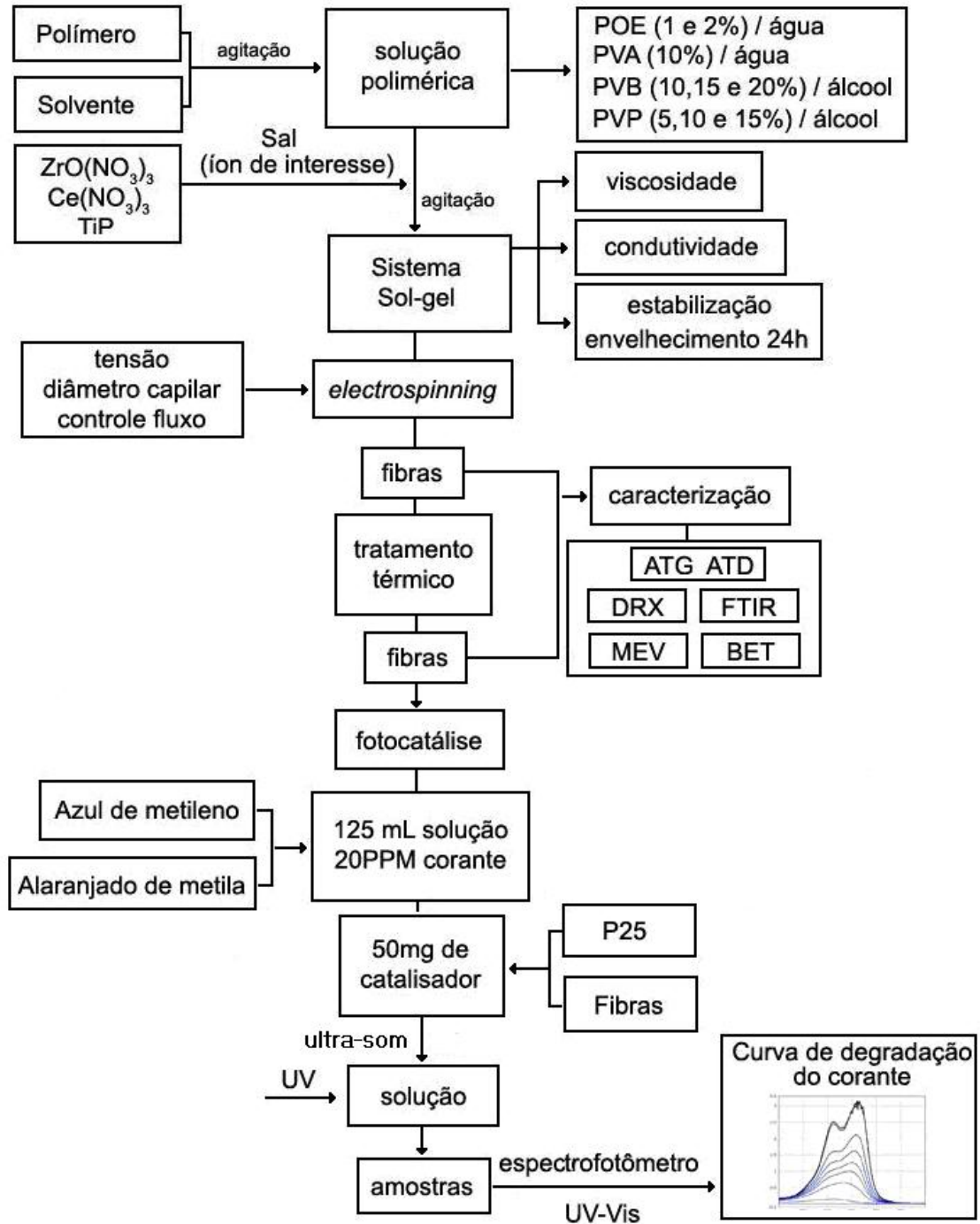


Figura 5.1. Fluxograma do trabalho experimental.

5.1. MATERIAIS

As substâncias utilizadas neste trabalho estão listadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Substâncias utilizadas e sua função principal.

SUBSTÂNCIAS [pureza]	FORNECEDOR	FUNÇÃO
Oxinitrato de zircônio (IV) hidratado [>99%]	Sigma-Aldrich	Precursor
Nitrato de cério (III) hexahidratado [>99%]	Sigma-Aldrich	Precursor
Propóxido de titânio (IV) [98%]	Sigma-Aldrich	Precursor
Ácido nítrico (p.a.)	Sigma-Aldrich	Ajuste de pH
Hidróxido de sódio [solução aquosa 30%]	Sigma-Aldrich	Ajuste de pH
Álcool polivinílico (PVA)	Sigma-Aldrich	Ajuste de viscosidade e formador da fibra
Polivinil butiral (PVB)	Clariant	Ajuste de viscosidade e formador da fibra
Polivinil pirrolidona (PVP)	Sigma-Aldrich	Ajuste de viscosidade e formador da fibra
Polióxido de etileno (PEO)	Sigma-Aldrich	Ajuste de viscosidade e formador da fibra
Álcool etílico anidro	Proton química	Diluição
Água deionizada	LACER	Diluição
Ácido acético glacial	Sigma-Aldrich	Catalisador

O propóxido de titânio (IV) ($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ – PM 284,26) contém o íon titânio para síntese do óxido de titânio (TiO_2 - titânia). O oxiclreto de zircônio ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – PM 231,23) é um sal que contém o íon zircônio, para processo de síntese do óxido de zircônio (ZrO_2 - zircônia). Da mesma maneira, o nitrato de cério (III) hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

– PM 434,23) contém o íon cério para síntese do óxido de cério (CeO_2 - céria).

Estes precursores foram escolhidos por sua disponibilidade, alta pureza e concentração dos íons de interesse. O ácido acético foi utilizado sem diluição para ajustes de pH na faixa ácida. Para o ajuste de pH na faixa básica foi utilizada uma solução aquosa 30% de hidróxido de sódio.

Os polímeros foram utilizados em solução. A Tabela 5.2 apresenta o tipo de polímero, suas respectivas massas moleculares médias, os solventes e as concentrações utilizadas. As concentrações foram escolhidas pela análise de diferentes trabalhos onde estes polímeros foram utilizados no processo de *electrospinning*. A solução aquosa dos polímeros PVA e POE foi obtida através do aquecimento a 100°C de água deionizada e lenta adição do polímero, sob agitação magnética, até completa dissolução.

A solução alcoólica de PVB e PVP foi obtida pela adição do polímero em volume adequado de álcool etílico anidro, sem aquecimento e sob agitação magnética constante até dissolução completa do polímero.

Tabela 5.2. Soluções poliméricas utilizadas.

Polímero	Massa molecular média (g/mol)	Solvente	Concentração peso (%)
PVA	150.000	Água	10%
PVB	33.000	Álcool etílico	10, 15 e 20%
PVP	1.300.000	Álcool etílico	5, 10 e 15%
POE	100.000	Água	1 e 2%

5.2. MÉTODOS

5.2.1. Obtenção das Fibras

A metodologia utilizada para a obtenção das fibras envolveu as seguintes etapas:

- i) Preparação de um gel com reologia adequada ao processo de *electrospinning*;
- ii) *Electrospinning* do material polimérico contendo ou não um sal;
- iii) Seleção do sistema polimérico com adição de sal que desenvolveu fibras de boa qualidade após o processo de *electrospinning*;
- iv) Tratamento térmico das fibras do sistema contendo sal para eliminação do veículo polimérico.

5.2.1.1. Sol-Gel

O procedimento experimental para a obtenção do gel foi baseado na hidrólise e condensação de sais orgânicos ou inorgânicos, em presença de uma solução polimérica. Com base em trabalhos anteriores^[58,59], foram formulados géis com diferentes tipos de solvente (água ou álcool etílico) e diferentes tipos de polímeros (PVA, PVB, PVP e POE) em diferentes concentrações, de acordo com a Tabela 5.2.

Os sais inorgânicos precursores dos íons de interesse (zircônio, cério e titânio) foram pesados de modo a formar após o tratamento térmico 0,0125, 0,025 e 0,05 mol do correspondente óxido, de acordo com a Tabela 5.3. Esses sais foram dissolvidos em mínima quantidade água ou álcool, suficiente para sua dissolução completa. Seguiu-se agitação magnética por 15 minutos para melhor homogeneização e hidrólise do sal.

Tabela 5.3. Formulações utilizadas no desenvolvimento dos experimentos.

Sal	Mols do óxido	Polímero
Oxicloreto de zircônio	0,0125 – 0,025 – 0,05	PVA, PVB, POE
Nitrato de cério (III)	0,0125 – 0,025 – 0,05	PVA, PVB, POE

No caso do propóxido de titânio (TiP), a hidrólise ocorre em presença de ácido acético. Sendo ambos líquidos, mediu-se a quantidade adequada de cada componente de acordo com a

Tabela 5.4, para avaliar a influência da composição do gel no diâmetro e nas fases

formadas após tratamento térmico das fibras de TiO₂ obtidas por *electrospinning*. A formulação F1:1 foi utilizada como padrão para os demais ensaios. Após preparada, a solução de TiP e ácido acético foi deixada em repouso em local escuro em um frasco fechado por 15 minutos, para ocorrer a hidrólise do sal.

Após a formação das soluções, a cada uma foi adicionada 15g da solução polimérica. Os polímeros PVA, PVB e POE foram misturados com os sais de zircônio e cério. O polímero PVP foi adicionado à solução de TiP hidrolisada.

As soluções ficaram, então, em repouso por 24 horas antes dos ensaios de *electrospinning*, viscosidade e condutividade.

Tabela 5.4. Composições do sol-gel baseado em TiP-PVP utilizado.

Formulação	Solução PVP (10%) (mL)	TiP (mL)	Ácido acético (mL)	Relação entre PVP e TiP + ácido acético
F1:2	5,0	5,0	5,0	0,5
F1:1	5,0	2,5	2,5	1,0
F2:1	5,0	1,25	1,25	2,0

5.2.2. *Electrospinning*

Para a execução da etapa de *electrospinning*, foi montado um equipamento, como mostra a Figura 5.2. Este sistema é composto por:

i) *Fonte de potencial*: permite o ajuste da tensão aplicada entre dois pólos elétricos opostos. Foram aplicados valores de tensão entre 5 e 12kV de acordo com estudos realizados previamente por alguns autores^[23,27].

ii) *Conjunto de seringa plástica e capilar*: as seringas plásticas utilizadas foram da marca BD com capacidade de 5mL. Agulhas hipodérmicas de aço inox cirúrgico serviram como capilar, a partir do qual gotas do fluido foram submetidas ao campo elétrico. Os capilares possuíam o diâmetro interno de 0,3; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5mm.

Durante o processo de *electrospinning*, o capilar foi conectado diretamente à fonte de alta tensão.

iii) *Coletor*: o coletor foi constituído por um cilindro de alumínio de 100mm de diâmetro. Este cilindro pode girar ao redor de seu próprio eixo na velocidade de 90 rpm. Antes do início do ensaio, o coletor foi revestido com papel alumínio comum para facilitar a remoção das fibras formadas. O coletor ficou a uma distância variável da ponta do capilar. As distâncias foram ajustadas de maneira a originar uma determinada intensidade de campo elétrico entre os terminais. O coletor foi conectado ao sistema de aterramento da fonte de potencial.

iv) *Controlador de fluxo*: para manter constante o fluxo de material ejetado pelo capilar, foi necessária a utilização de uma bomba de infusão. Os fluxos utilizados foram entre 0,02mL/min e 2,5mL/h.

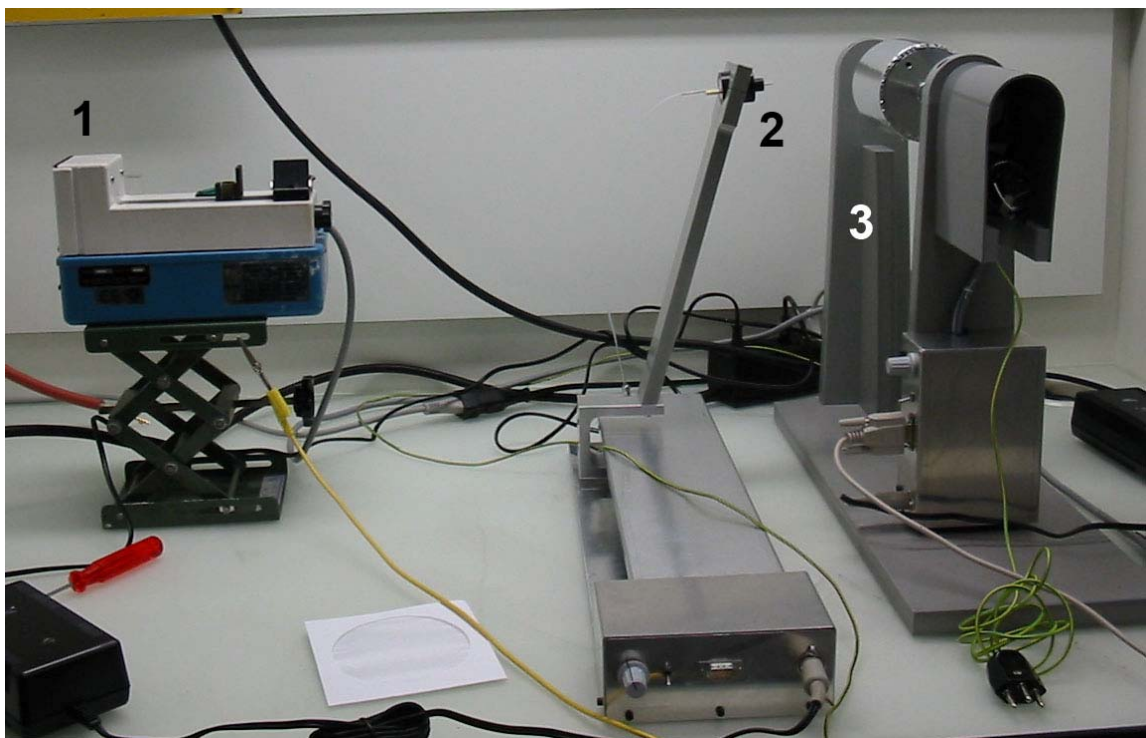


Figura 5.2. Equipamento para *electrospinning*. (1) Bomba de infusão; (2) Conjunto seringa e agulha; (3) anteparo/coletor.

Um ensaio típico de *electrospinning* consistiu na carga da seringa com a solução, o ajuste de seu fluxo na bomba de injeção, a conexão do capilar à fonte de potencial, a conexão

do cabo terra ao coletor, o acionamento do coletor, o início do fluxo de material e por fim, o acionamento e ajuste da tensão a ser aplicada. A aquisição de fibras no coletor inicia, de maneira geral, após se atingir a tensão de emissão do jato. As fibras foram coletadas durante 30 minutos.

5.2.3. *Tratamento térmico*

As fibras obtidas, constituídas de um polímero e um precursor do óxido de interesse, foram submetidas a tratamento térmico a fim de remover resíduos de solvente e o conteúdo orgânico. O tratamento térmico foi realizado em forno do tipo mufla a temperaturas de até 1000°C por um período de 3 horas, com taxa de aquecimento de 86K/h, segundo modelos propostos na literatura^[6,7].

5.3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

5.3.1. Caracterização das soluções poliméricas

5.3.1.1. *Reologia das soluções poliméricas*

Para a caracterização da reologia das soluções contendo PVA, PVB e POE, utilizou-se o reômetro Rheolab MC120, fabricado pela Paas Physica. Para se determinar a viscosidade das soluções contendo PVP foi utilizado um viscosímetro Brookfield modelo DVII+, com uma taxa de cisalhamento de 100 rpm.

O reômetro utilizado possui um sistema de controle de temperatura, o que permite ajustar e definir a temperatura de análise. Neste trabalho, as determinações da viscosidade das soluções ocorreram à temperatura de 25°C. No início de cada determinação, aguardou-se cinco minutos para que o cilindro e a solução entrassem em equilíbrio térmico. Foram realizadas um mínimo de três análises para cada amostra.

Para efetuar as análises no reômetro utilizou-se uma taxa de cisalhamento inicial de 100 s⁻¹ e taxa máxima de 1000s⁻¹, onde se avaliou 20 pontos entre estes limites. Posteriormente a taxa de cisalhamento foi mantida constante em 1000s⁻¹, e finalizou-se o teste com uma redução da taxa de cisalhamento de 1000s⁻¹ até a parada total da rotação do cilindro.

5.3.1.2. Condutividade iônica das soluções poliméricas

A condutividade iônica de uma solução resulta da soma das contribuições de todos os íons presentes, da concentração desses e da facilidade com que esses se movimentam na solução.

Para a determinação da condutividade iônica das soluções foi empregado o condutivímetro Metrohm 712. As medidas de condutividade iônica foram realizadas em temperatura de 20°C.

5.3.2. Caracterização das fibras

Após obtenção, as fibras foram divididas em dois grupos. O primeiro foi utilizado para a caracterização por análise térmica, cristalinidade (fases e tamanho de cristalito), morfologia, área superficial, presença de grupos funcionais. O segundo grupo foi submetido aos ensaios de fotocatalise.

5.3.2.1. Análises Térmicas

Para a obtenção de análises termogravimétricas (ATG), utilizou-se o equipamento da Mettler Toledo TGA/SDTA 851e. As análises térmicas diferenciais (ATD) foram realizadas em uma termobalança Harrop 736, utilizando como material de referência alumina calcinada. As análises foram realizadas na faixa de temperatura entre 30°C e 1000°C, com taxa de aquecimento de 10K/min e atmosfera de ar comprimido (vazão de 10mL/h).

Foi determinada uma linha de base, utilizando-se o cadinho porta-amostras vazio contra o padrão de alumina, nas mesmas condições de trabalho dos ensaios com as amostras. Esta linha de base serviu para o controle de eventuais variações devidas ao próprio funcionamento do aparelho (fluxo de gás, vibrações, entre outros).

Para a realização destas análises, as amostras foram previamente secas em estufa a 100°C por 12 horas.

5.3.2.2. Cristalinidade

As análises de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro da marca

PHILIPS, modelo X'PERT, com radiação da linha $K\alpha$ do cobre ($Cu K\alpha \rightarrow \lambda = 1,5418\text{\AA}$).

A fórmula de Scherrer^[132] foi utilizada para determinar o tamanho do cristalito, a partir da difração de raios X (Equação 5.1).

$$D_C = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Equação 5.1}$$

onde:

D_C é o tamanho do cristalito

λ é o comprimento de onda dos raios X

β é a largura do pico de difração de maior intensidade, medida à meia altura

θ é o ângulo correspondente ao pico de maior intensidade

A fração em massa de entre as fases rutilo (X_R) e anatase (X_A) foi determinada através da Equação 5.2^[83].

$$\frac{1}{X_R} = \left(1 + 0,8 \frac{I_A}{I_R} \right) \quad \text{Equação 5.2}$$

onde:

I_A é a intensidade integrada do pico de difração (101) da fase anatase

I_R é a intensidade integrada do pico de difração (110) da fase rutilo

5.3.2.3. Morfologia

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para analisar a morfologia das fibras obtidas. Foram utilizados os microscópios eletrônicos de varredura Vega Plus TS 5136MM, TeScan e JEOL JSM 6060. Para imagens com alta resolução foi utilizado um microscópio de varredura de emissão de campo (FESEM) JEOL 6300.

5.3.2.4. Área superficial

Para a determinação da área superficial específica das fibras obtidas, foram utilizadas técnicas isotérmicas de adsorção/dessorção de N_2 . O modelo mais aceito para quantificar as

isotermas de adsorção e determinar a formação da monocamada de gás é proposto por Brunnauer, Emmet e Teller (BET)^[133].

Para a determinação da área superficial, utilizou-se o equipamento Autosorb Quantachrome Instrument modelo Nova 1000. Foram adquiridos 5 pontos de adsorção de N₂ a temperatura de -196°C (nitrogênio líquido). Previamente à análise, as amostras foram secas à 70°C por 3h em vácuo.

5.3.2.5. *Presença de grupos funcionais*

Para a determinação da presença de grupos funcionais antes e após tratamento térmico, utilizou-se a técnica de espectroscopia de infravermelho (FTIR). Utilizou-se o espectrofotômetro Perkin-Elmer Spectrum 1000. O espectro de infravermelho foi registrado na faixa espectral de 4000cm⁻¹ a 400cm⁻¹.

As fibras foram secas em estufa a 110°C por 12h, sendo então trituradas em um almofariz para a obtenção de um pó fino. Este pó foi disperso em KBr para a preparação de pastilhas. As amostras fluidas foram colocadas sob uma janela de KBr na forma de filme.

5.3.2.6. *Absorbância e transmitância*

A absorbância ou transmitância das amostras foi determinada por espectrofotometria no ultravioleta e no visível (UV-Vis).

Por esse método, um corpo é inserido no caminho óptico do aparelho, sob a radiação de uma luz UV ou visível, de comprimento de onda (ou uma faixa de comprimentos de ondas) conhecido. As interações entre fótons e átomos ou moléculas absorventes atenuam a potência do feixe incidente de P_0 para P ^[134]. A transmitância (T) é a fração de radiação transmitida através do meio (Equação 5.3).

$$\%T = \frac{P}{P_0} \times 100\% \quad \text{Equação 5.3}$$

A absorbância (A) de um meio é definida pela Equação 5.4, e representa o quanto do feixe incidente foi absorvido pelo material.

$$\%A = -\log T = \log \frac{P_0}{P}$$

Equação 5.4

As análises de transmitância foram feitas em um espectrofotômetro Cary 50 Scan da marca Varian e, com um equipamento da marca Biospectro modelo SP200. Utilizou-se comprimento de onda entre 200 e 800 nm. As medidas de absorbância e transmitância foram realizadas posicionando-se cuvetas de polimetil-meta-acrilato (PMMA), com caminho ótico de 10 mm, perpendicularmente ao feixe de luz incidente.

5.3.2.7. Fotocatálise

Para realização dos ensaios de fotocatalise, foi desenvolvido um aparelho de irradiação de luz UV-A, apresentado na Figura 5.3a, consistindo de 12 lâmpadas UV-A (Xelux F8T5/BLB - *black light*) de 8W, dois meio-cilindros com superfície interna refletora, uma placa de agitação magnética, um sistema de alimentação de ar comprimido e um banho termostático.

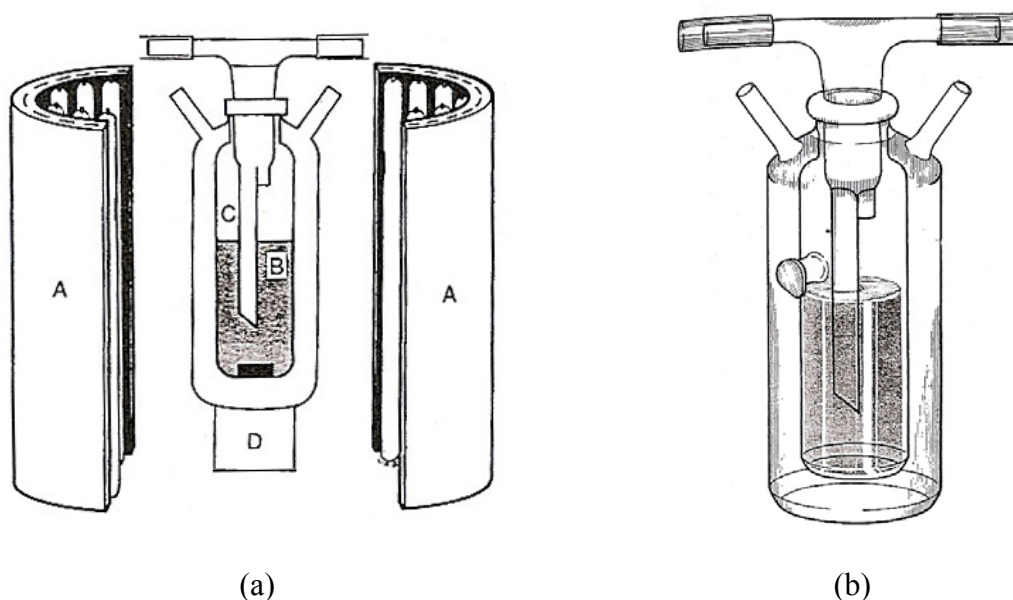


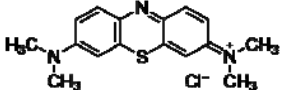
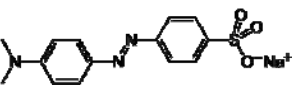
Figura 5.3. (a) Sistema de irradiação UVA: A-conjunto de suporte das lâmpadas, B-frasco reator, C-borbulhador de ar, D-agitador magnético; (b) detalhes do frasco reator.

O reator (Figura 5.3b) de vidro *pyrex* tem um orifício, vedado por um septo de silicone, para retirada de amostras, uma camisa externa para circulação de água e, uma tampa

com um prolongamento com ponta porosa para borbulhar ar comprimido.

Os corantes e as respectivas concentrações utilizadas no ensaio de fotocatalise estão descritos na Tabela 5.5.

Tabela 5.5. Tipos de corantes e concentrações utilizados no ensaio de fotocatalise.

Corante (fornecedor)	Fórmula molecular	Tipo	Concentração (ppm)
Azul de metileno(Acros-Organics)		Catiônico	20
Alaranjado de metila(Sigma-Aldrich)		Aniônico	20

Em um ensaio de fotocatalise típico, 125mL de uma solução de corante foi adicionada a 50mg de catalisador. Esta mistura foi homogeneizada com auxílio de ultra-som, em câmara escura, por 15 minutos para melhor dispersão do material e adsorção inicial do corante sobre a superfície do catalisador. Uma amostra, de aproximadamente 4mL, foi retirada logo após a homogeneização. O conteúdo foi então transferido para o reator de *pyrex*. Após o sistema de iluminação UVA ser ligado, amostras foram coletadas a cada cinco minutos e colocadas em cuvetas de PMMA com caminho ótico de 10mm para posterior análise via espectrofotometria.

Como material padrão para comparação da eficiência fotocatalítica das fibras, utilizou-se TiO₂ Aeroxide P25, produzido pela Degussa (Alemanha).

Para testar a dose de radiação fornecida pelas lâmpadas ultravioletas incidentes na parede do reator durante 45 minutos do ensaio de fotocatalise e, em seu interior em suspensão aquosa, foi utilizada uma fita que reage de acordo com a intensidade de radiação incidente, da marca UV-Tech Messtechnik GmbH com sensibilidade entre 10 e 200 mJ/cm², conforme escala de cores para comparação da leitura obtida (Figura 5.4).



Figura 5.4. Fita para mediação da dose de radiação UV (entre 10 e 200mJ/cm²).

No procedimento para o controle da dosagem de UV, foram coladas na superfície externa do reator dois pedaços de 10mm de fita: um, localizado na parede lateral do reator, onde a incidência da luz é de 90°, outro logo acima do amostrador, sem incidência direta de radiação UV. A parte interna do reator foi completada com água deionizada. No interior do reator foram colocados outros dois pedaços de 10mm da fita. Uma fita foi aderida ao fundo interno do reator e outra ficou em suspensão na água. A camisa externa foi completada com água a 30°C. Foi, então, simulado um ensaio de fotocatalise típico, durante 45 minutos. A Figura 5.5 mostra esquematicamente os resultados da medição.

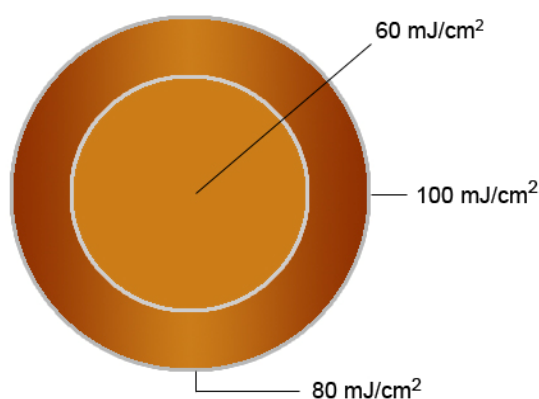


Figura 5.5. Distribuição da dose de radiação UV medida após 45 minutos de exposição nas paredes externas e no interior do reator.

Na parede que recebe radiação perpendicularmente às lâmpadas mediu-se a maior dose de radiação UV no valor de 100mJ/cm². Na posição externa situada acima do septo, a dose da radiação UV medida foi de 80mJ/cm². No interior do reator, cheio com água, as fitas localizadas no fundo e em suspensão mediram uma intensidade de 60mJ/cm². A redução da intensidade é devida às perdas por absorção da radiação UV principalmente pelo vidro *pyrex* e, também pela camada de água de refrigeração entre as paredes de *pyrex* e da própria água da suspensão.

Antes da realização do ensaio de fotocatalise, para se observar o efeito da simples diluição da solução de azul de metileno, uma curva de absorbância, no espectro UV-Vis, para as soluções nas concentrações de 20, 15, 10 e 5 ppm foi preparada. O resultado está representado na Figura 5.6.

Para as soluções de azul de metileno, o pico de maior absorbância se localiza, tipicamente, no comprimento de onda de 660nm e, um segundo pico, menos intenso, pode ser identificado em 610nm. Este padrão típico se mantém mesmo em soluções bastante diluídas, como a de 5ppm.

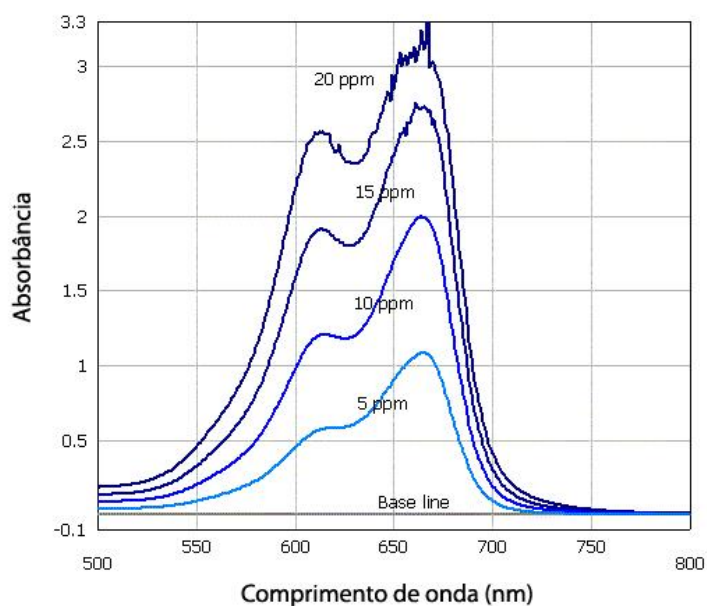


Figura 5.6. Absorbância do azul de metileno em diferentes diluições.

Um ensaio foi realizado para se verificar a ação da radiação UV sob o corante azul de metileno, na ausência de catalisador. Uma solução contendo 20ppm de azul de metileno foi preparada e submetida a todas as etapas do processo de fotocatalise, inclusive à ação do ultra-som.

A Figura 5.7 apresenta a curva das medidas de absorbância no espectro UV-Vis de amostras da solução de contendo apenas 20 ppm de azul de metileno, da solução logo após o uso de ultra-som, e após o início da irradiação UV nos tempos de exposição de 2,5; 5,0; 7,5; 10; 15; 30 e 45 minutos.

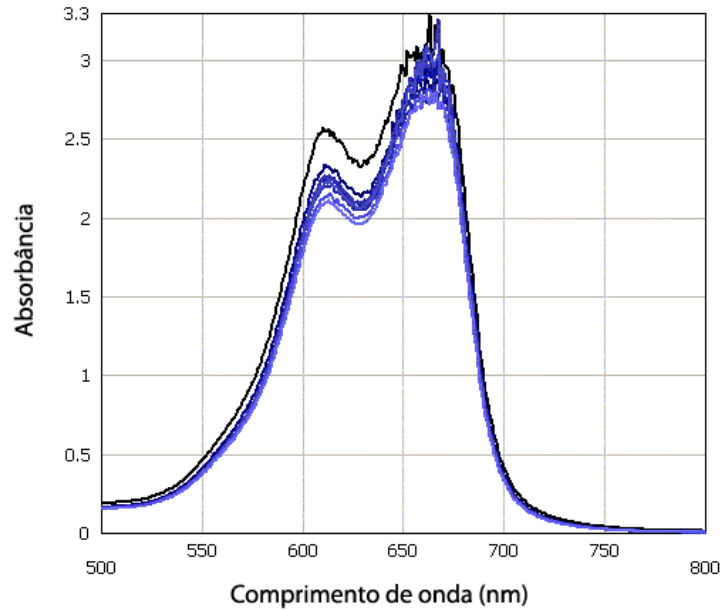


Figura 5.7. Ação da radiação ultravioleta sob a solução de azul de metileno sem adição de catalisador.

Percebe-se que na ausência de um catalisador, a degradação da solução de azul de metileno, sob irradiação UV, ocorre bastante lentamente. Após 45 minutos de irradiação o valor de absorvância caiu de aproximadamente 3,2 para 2,75.

Observa-se também que o ultra-som utilizado na dispersão das partículas de catalisador não apresenta um efeito significativo na degradação do corante. Contudo uma pequena degradação pode ser observada, mesmo sendo a dispersão realizada em local escuro, provavelmente causada pelo aquecimento da solução pela aplicação de ultra-som, que pode iniciar o processo de decomposição do corante.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação dos resultados foi subdividida nos seguintes tópicos para uma melhor análise e discussão:

Parte 1: Obtenção das fibras

Seleção do veículo polimérico

- Viscosidade das soluções poliméricas
- Efeito da adição de íons zircônio, cério e titânio na viscosidade das soluções poliméricas
- Condutividade iônica das soluções poliméricas contendo íons

Electrospinning de fibras de TiO₂

- Efeito da intensidade do campo elétrico - ICE
- Efeito do diâmetro do capilar
- Efeito da composição do gel
- Efeito do tratamento térmico

Parte 2: Caracterização da atividade fotocatalítica das fibras de TiO₂

6.1. OBTENÇÃO DE FIBRAS

6.1.1. Seleção do veículo polimérico

Para a seleção do sistema polimérico a ser empregado como veículo para a obtenção de fibras por *electrospinning*, adotaram-se como critérios duas propriedades das soluções poliméricas investigadas: a viscosidade (incluindo a adição de íons zircônio, cério e titânio) e condutividade iônica.

6.1.1.1. Viscosidade das soluções poliméricas

O grau de enovelamento pode ser estimado pelo peso molecular do polímero. Quando um polímero está em solução parte de suas cadeias se rompem, seu enovelamento é parcialmente desfeito pela ação do solvente. O grau de enovelamento das cadeias é um fator importante para o processo de *electrospinning*, pois durante o trajeto entre a agulha e o coletor, a força do campo elétrico irá estirar as cadeias dos polímeros ainda enoveladas dando origem às fibras. De acordo com a Tabela 5.2, a capacidade em formar fibras durante o processo de *electrospinning*, estimada pela massa molecular do polímero desconsiderando outros fatores, obedeceria à seguinte ordem: PVP>PVA>POE>PVB. Contudo, outros fatores interferem a formação das fibras, com a viscosidade da solução polimérica.

A Figura 6.1 apresenta a variação da viscosidade de soluções de polímeros sem adição de sal em função da taxa de cisalhamento, para as soluções de PVA 10%, PVB 10%, 15% e 20% e POE 1% e 2%. Como era de se esperar, a viscosidade dinâmica variou em função dos polímeros e de sua concentração. De maneira geral, para as soluções poliméricas de PVA e PVB, o comportamento da viscosidade frente a diferentes taxas de cisalhamento permanece aproximadamente constante, indicando um comportamento próximo ao Newtoniano, em solvente aquoso para o PVA ou em solvente alcoólico para o PVB. A solução de PVA 10%, cujo solvente foi água deionizada, possui a maior viscosidade dinâmica entre soluções aquosas estudadas, em torno de 0,26Pa.s.

Para o PVB, cujo solvente foi o álcool etílico, o valor da viscosidade cresce com o aumento da concentração da solução. A solução a 10% apresenta viscosidade bastante baixa, 0,05Pa.s. As soluções a 15% e 20% apresentaram viscosidades na ordem de 0,2Pa.s, cerca de 4 vezes a viscosidade da solução a 10%. Segundo a Equação 4.4, a viscosidade depende da concentração da solução elevada à quarta potência. A Figura 6.2 apresenta a variação da viscosidade em função da concentração do polímero PVB, utilizando-se a escala logarítmica (ln).

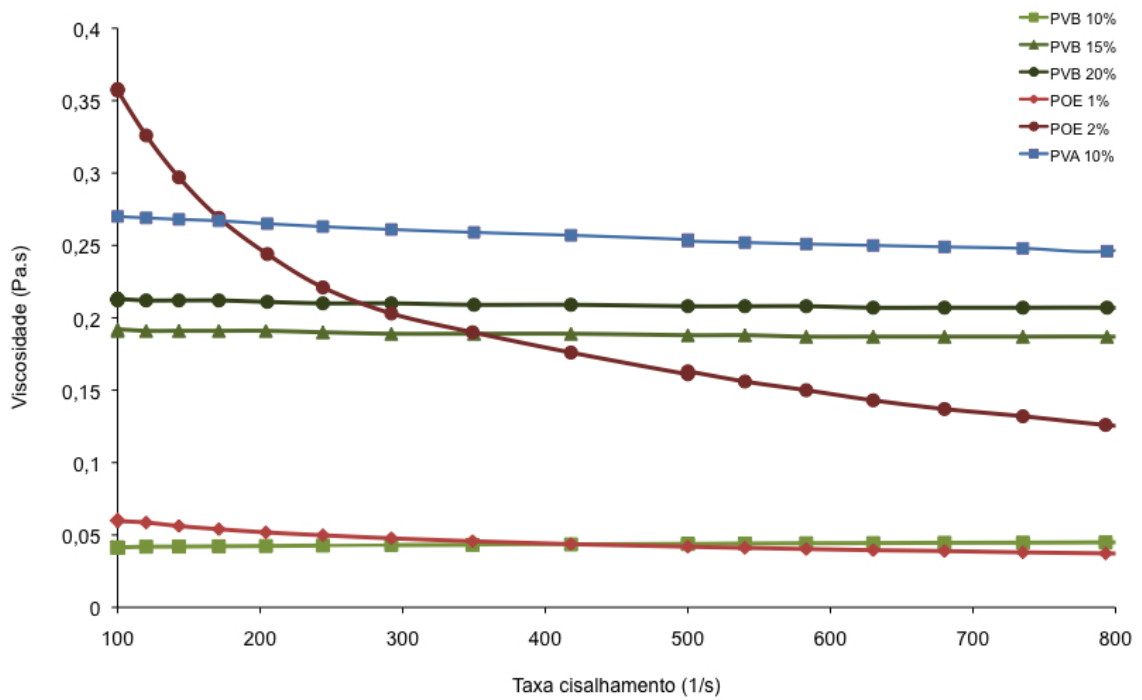


Figura 6.1. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento das soluções poliméricas de PVA, PVB e POE.

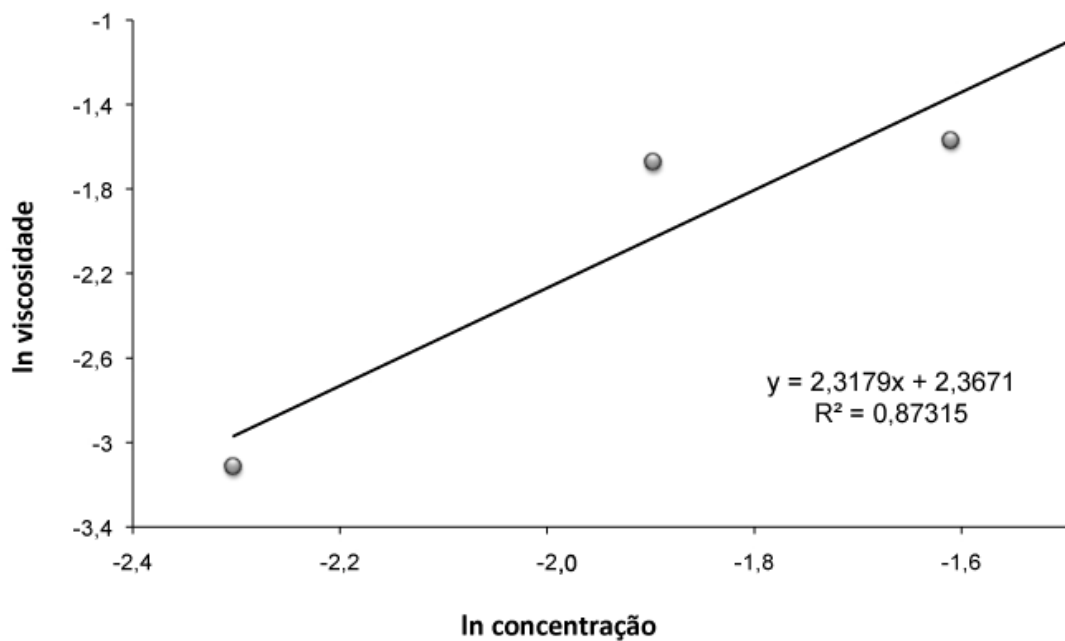


Figura 6.2. Variação da viscosidade das soluções de PVB em função de sua concentração (escala logarítmica natural).

Na mesma Figura 6.2, é apresentada a equação referente à regressão da curva obtida. Embora computando apenas 3 valores no cálculo, a inclinação da reta é aproximadamente 2,3; menor que 4, que seria o valor esperado pela Equação 4.4. Hendricks^[24] e Kamoeka^[25] determinaram experimentalmente os valores da Equação 4.4 para os polímeros PEVA e PLA, com massas moleculares médias de 60400g/mol e 205000g/mol, respectivamente. Sabe-se que diferenças de massa molecular e entrelaçamento nas cadeias do polímero podem alterar o comportamento da viscosidade do polímero quando em solução. Portanto, a razão da diferença de valores para a relação proposta e a determinada para o PVB de peso molecular 33000g/mol pode estar no fato deste último ter um peso molecular bem menor e, quando adicionado a uma solução, este não aumenta tão significativamente a viscosidade quanto um polímero de peso molecular maior.

Para o POE, o comportamento da viscosidade pode ser considerado pseudoplástico, isto é, a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. Este fenômeno está relacionado à fluência ou deslizamento das moléculas. Quanto mais o material é cisalhado, mais as cadeias são forçadas a deslizar umas sobre as outras e por isso a viscosidade diminui. Na solução a 1%, este efeito é bastante sutil, decréscimo no valor da viscosidade de 0,07 para 0,03 Pa.s. Contudo, duplicando a concentração do polímero POE (de 1% para 2%) este efeito se intensifica significativamente, passando de uma viscosidade próxima a 0,36 para 0,13Pa.s para a solução de POE a 2%. Este comportamento poderia ser indesejável para o processo de *electrospinning*, uma vez que submetido ao estiramento causado pelo campo elétrico, o material tornar-se-ia cada vez menos viscoso (mais fluido).

A Figura 6.3 apresenta os valores de viscosidade Brookfield (a 100 rpm) das soluções alcoólicas de PVP nas concentrações de 5, 10 e 15%.

Segundo a literatura^[131], as soluções de PVP apresentam um comportamento Newtoniano em uma ampla faixa de concentrações. A solução de PVP a 5% apresenta uma viscosidade bastante baixa, 0,05Pa.s, semelhante ao polímero PVB 10% em álcool e ao polímero POE 1% em água. A solução de PVP a 10% apresenta viscosidade 0,3Pa.s, pouco acima da solução aquosa de PVA 10% e pouco abaixo da solução aquosa a 1% de POE em baixas taxas de cisalhamento. A maior viscosidade entre os sistemas estudados foi apresentada pela solução de PVP 15%, atingindo 2,0Pa.s.

O comportamento das viscosidades das soluções de PVP estudadas em relação à concentração é descrito na Figura 6.4.

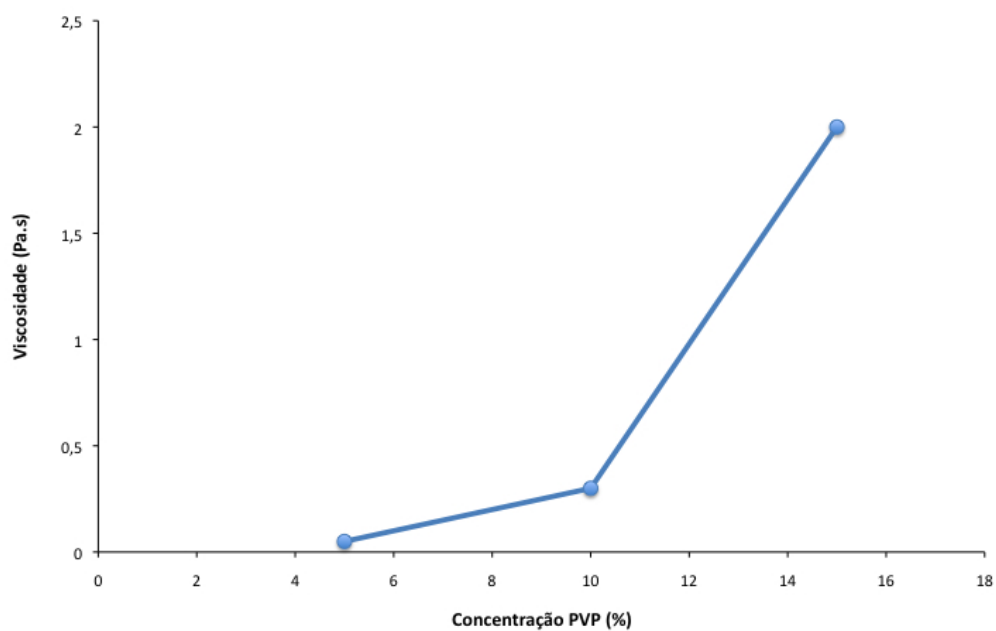


Figura 6.3. Viscosidade Brookfield das soluções alcoólicas de PVP a 5, 10 e 15%.

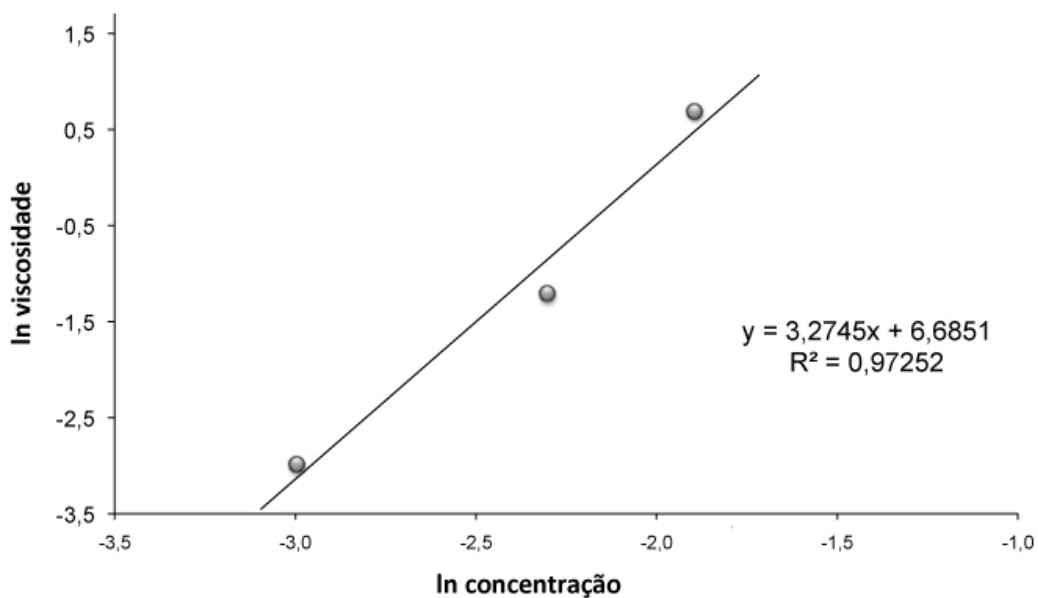


Figura 6.4. Relação entre as concentrações de soluções de PVP e suas respectivas viscosidades.

Conforme a equação obtida a partir da regressão dos valores (inserida na Figura 6.4), a viscosidade varia com a concentração elevada à potência 3,27, o que está mais próximo do estimado pela Equação 4.4, levando em consideração que são sistemas poliméricos distintos.

A fim de comparar o comportamento das diferentes soluções poliméricas frente à aplicação de um campo elétrico, utilizou-se para as diferentes soluções os mesmos valores de tensão (10kV), distância do coletor (100mm) e fluxo (0,02mL/min). Esses valores foram determinados em pré-testes, até se obter um jato estável para alguma das concentrações e soluções investigadas. O resultado obtido do *electrospinning* para os sistemas poliméricos PVA 10% e POE 1% e 2% é apresentado nas micrografias por MEV da Figura 6.5.

Uma primeira análise permite constatar que a solução polimérica aquosa contendo 10% em peso de PVA foi a solução que encontrou maior dificuldade na formação de fibras no coletor. A superfície do coletor (Figura 6.5a) apresenta-se coberta por um filme composto por fibras unidas. Uma das principais razões desta morfologia é que, nas condições de ensaio, a água utilizada como solvente tem dificuldade de evaporar no percurso entre o capilar e o coletor, levando à formação de um filme formado por fibras parcialmente coalescidas pelo solvente em excesso.

Para contornar esta dificuldade, tentou-se o aumento da distância entre o capilar e o coletor, oferecendo maior percurso para evaporação do solvente. Contudo, as fibras permaneceram com aspecto semelhante ao da Figura 6.5a, mesmo para distâncias de 200mm. Um aspecto negativo do aumento da distância é a diminuição da intensidade do campo elétrico sobre o fluido. Em um campo elétrico menos intenso, menor é a força que leva à alongação do jato, formando fibras mais espessas. Devido a essa dificuldade na eliminação do solvente, o uso de PVA foi descontinuado, optando-se pelos demais polímeros para dar seqüência aos ensaios de *electrospinning*.

Utilizando as mesmas condições de ensaio para as soluções aquosas contendo POE (1% e 2%), as fibras formadas apresentaram-se melhor definidas que as fibras de PVA. A principal diferença observada no comportamento entre as soluções aquosas de PVA e POE nos ensaios de *electrospinning* está intimamente ligada à viscosidade destas soluções aquosas. A solução contendo 10% em peso de PVA apresentou maior viscosidade em comparação com as soluções de POE. Uma solução com viscosidade elevada oferece maior resistência ao estiramento causado pela aceleração das cargas do jato no campo elétrico, causando a emissão de jatos mais espessos e dificultando a evaporação do solvente.

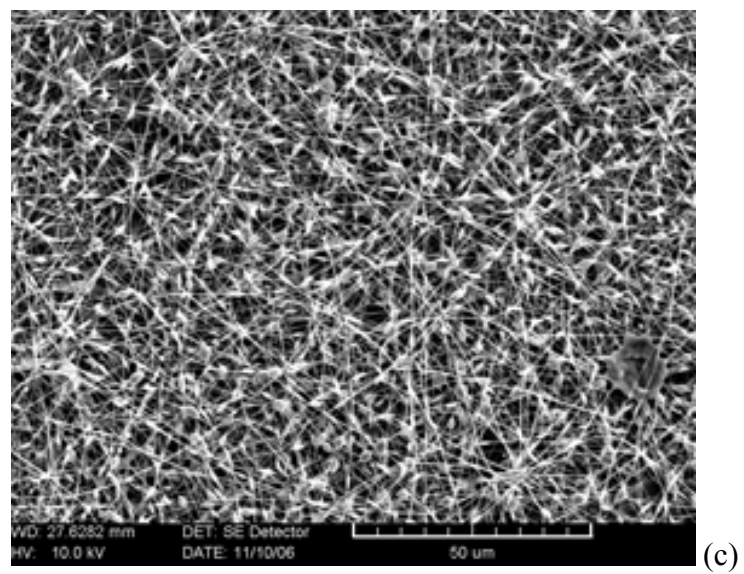
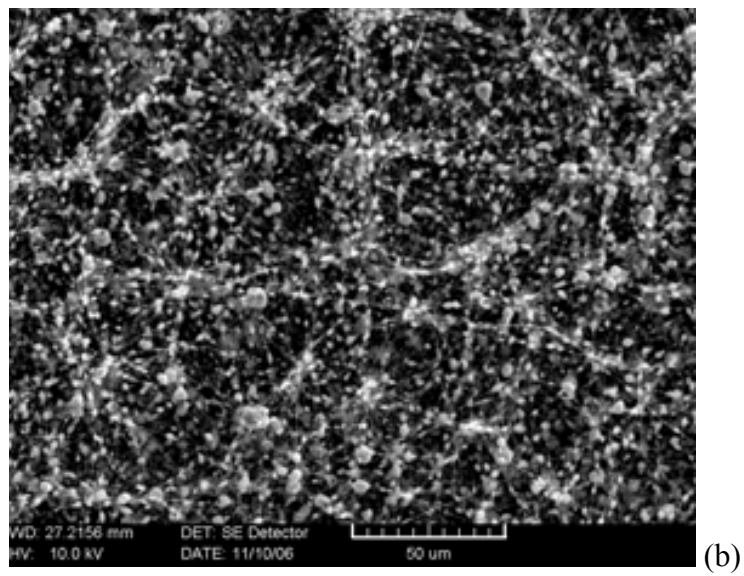
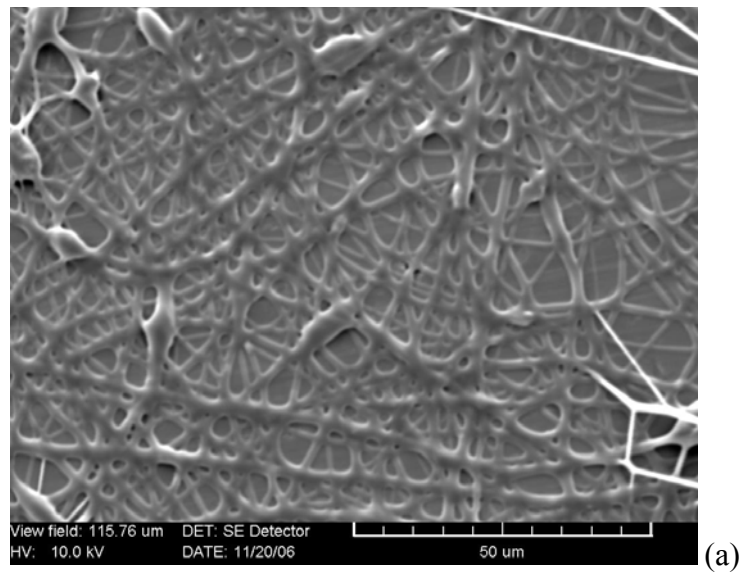


Figura 6.5. Micrografia por MEV do material obtido no coletor após o ensaio de *electrospinning* utilizando os polímeros (a) PVA 10%, (b) POE 1% e (c) PEO 2%.

Portanto, soluções aquosas podem levar à formação de fibras, como observado para o caso do POE nas Figura 6.5b e Figura 6.5c, desde que haja um controle na viscosidade do sistema.

Observa-se que para o POE o número de fibras definidas aumenta com o aumento da concentração do polímero, contudo uma tendência à formação de contas pôde ser observada em ambas as soluções. Com concentração de polímero de 1%, houve a tendência à formação de contas unidas por finíssimos fios. É comum em soluções de baixa viscosidade o surgimento de contas. Nestas condições há uma elevada quantidade de moléculas do solvente e baixa quantidade de entrelaçamento entre as cadeias. Estas são condições em que a tensão superficial tem uma influência dominante no processo de *electrospinning*, fazendo com que o material emitido pelo capilar tenha a tendência a formar gotas e não jatos. A formação de contas se deve ao acúmulo irregular de cargas superficiais, o que pode ser corrigido pela adição de pequenas quantidades de surfactantes ou sais à solução polimérica. Nas regiões em que há estiramento do material, pode-se observar fios muito finos interligando as contas. O aumento da concentração do polímero para 2% levou ao aumento do diâmetro destes fios causado pela melhor distribuição do material do jato, mas não eliminou totalmente a formação de contas.

Para as soluções de PVB, o resultado dos pré-testes de *electrospinning* levou a formação de fibras como as apresentadas nas micrografias por MEV da Figura 6.6.

Analogamente às condições anteriores, a viscosidade da solução é fator fundamental no comportamento de formação de fibras individuais no processo de *electrospinning*. Contudo, neste ensaio, se compara o mesmo polímero em solvente volátil (álcool etílico) em diferentes concentrações.

Analisando-se as micrografias por MEV da Figura 6.6, observa-se que o emprego de uma solução com 10% de PVB propicia a formação de contas. Como discutido anteriormente, sua formação é esperada devido à baixa viscosidade desta solução (0,05Pa.s). Na concentração de 15%, as fibras apresentam-se bastante conectadas umas às outras e regiões com grande acúmulo de material podem ser observadas. Aumentando-se a concentração para 20%, as contas desaparecem e uma estrutura homogênea de fibras pode ser observada. Porém, as fibras parecem ainda bastante interconectadas.

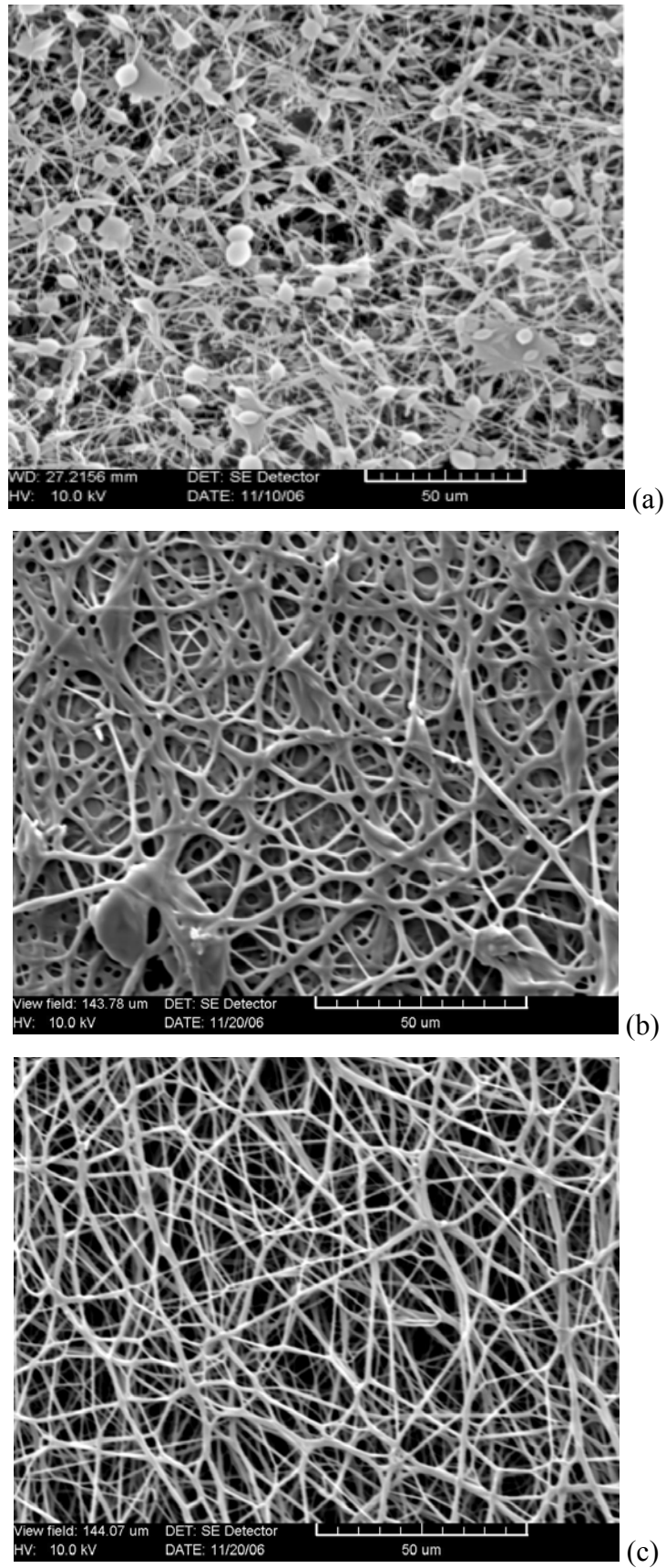


Figura 6.6. Micrografia por MEV do material obtido no coletor após o ensaio de *electrospinning* utilizando o polímero PVB nas concentrações (a) 10%, (b) 15% e (c) 20%.

As soluções contendo PVP apresentaram os resultados representados pelas micrografias por MEV da Figura 6.7. Para esta solução polimérica, foram utilizados os parâmetros: tensão: 12kV, fluxo: 2,0mL/h e, distância do coletor: 120mm.

O *electrospinning* das soluções de PVP resultou em fibras bem definidas para todas as concentrações investigadas. Isso ocorreu tanto para concentrações baixas, com baixa viscosidade, similares às dos sistemas POE 1% e PVB 10%, quanto para a solução de PVP a 20%, que apresentou viscosidade bastante elevada, superando a viscosidade das outras soluções poliméricas.

A Equação 4.1 determina que o diâmetro das fibras obtidas por *electrospinning* varia com a raiz quadrada da viscosidade da solução polimérica. Para a solução de PVP, tendo-se por base o gráfico da Figura 6.8, observou-se uma relação distinta, provavelmente pelas diferenças entre o sistema polimérico (outro tipo de polímero e solvente) utilizado por Baumgarten^[20] e o sistema empregado nesta investigação.

O sucesso do sistema PVP se deve a um conjunto de fatores, mas certamente a elevada massa molecular do polímero (1.300.000g/mol) e a utilização de álcool etílico como solvente foram fundamentais.

A elevada massa molecular garante que mesmo em baixas concentrações o sistema em solução apresente enovelamento de suas cadeias, suficiente para ser estirados pela ação do campo elétrico. O uso de um solvente volátil como o etanol, contribuiu para a secagem efetiva do polímero durante o seu percurso até o coletor, tanto para baixas como para altas concentrações. Contudo, pode-se notar que com o aumento da concentração de polímero, o diâmetro das fibras aumenta sutilmente, indicando que há um limite para os efeitos benéficos tanto do polímero quanto do solvente.

A partir destas análises foram selecionados os sistemas POE 2% (aquoso), PVB 20% (alcoólico) e PVP 5, 10 e 15% (alcoólico) para dar continuidade aos ensaios previstos na metodologia adotada nesta investigação.

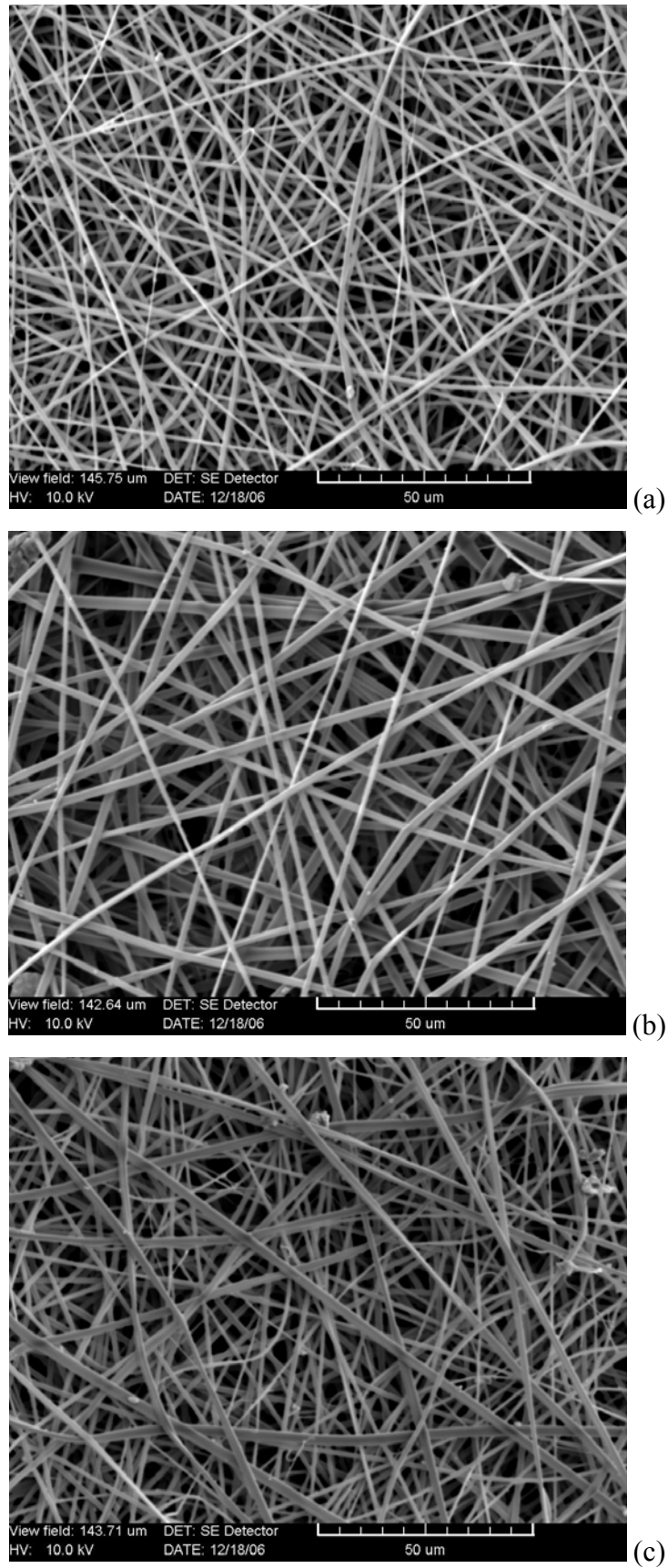


Figura 6.7. Micrografia por MEV do material obtido no coletor após o ensaio de *electrospinning* utilizando solução de PVP (a) 5%, (b) 10% e (c) 20 %.

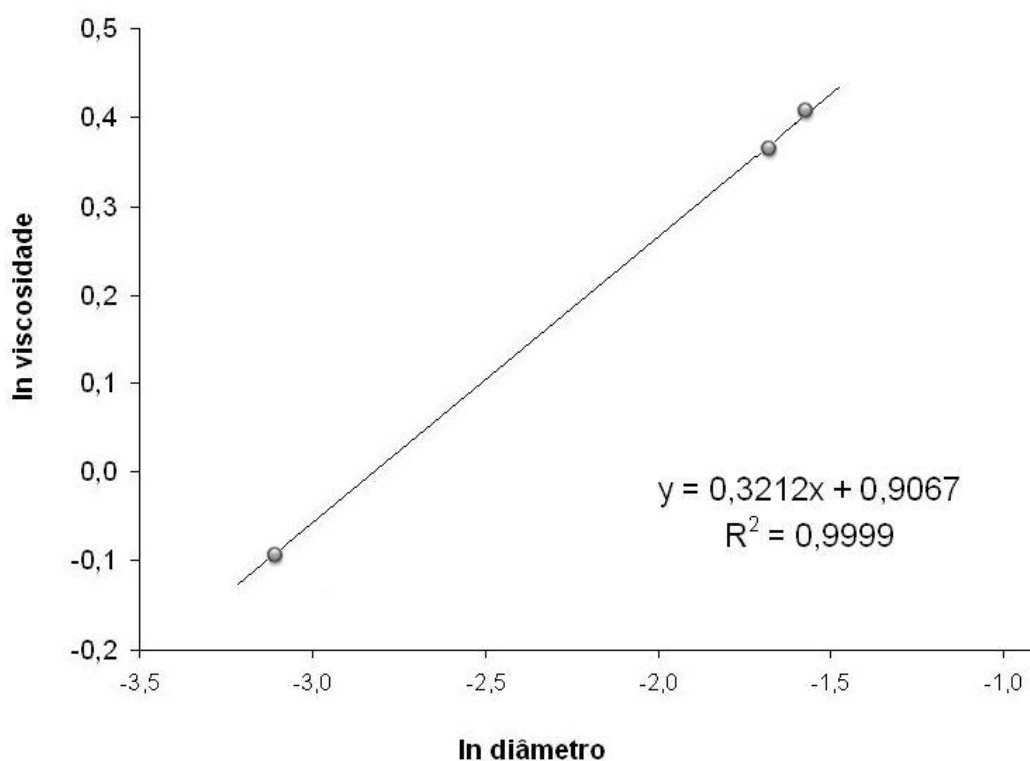


Figura 6.8. Relação entre o diâmetro das fibras e a viscosidade da solução de PVP.

6.1.1.2. Efeito da adição de íons zircônio, cério e titânio na viscosidade das soluções poliméricas

Um sal foi adicionado à solução de polímero e seu comportamento reológico foi observado após um período de 24h. As

Tabela 6.1 e Tabela 6.2 resumem as observações visuais do comportamento das soluções após este período. A inspeção visual foi feita invertendo-se o frasco que continha a solução e observando-se o comportamento do fluido. O material que ficou aderido ao fundo do frasco ou se despreendeu, sob ação de seu próprio peso, como um corpo uniforme chamou-se de gel. Observou-se também a formação (ou não) de precipitados.

As soluções poliméricas neste estudo podem ser encaradas como um sol, uma dispersão estável e fluida de partículas coloidais. Quando se adiciona um sal a este sol, pode ocorrer a formação de um gel, uma estrutura rígida de cadeias poliméricas (gel polimérico), que imobiliza a fase líquida em seus interstícios. A formação do gel polimérico ocorre pela interação das cadeias poliméricas através de um agente de interligação, no caso o íon do sal adicionado. O aumento da concentração de íons em uma solução polimérica leva, geralmente, a um gradual aumento da viscosidade até a formação de um gel sólido^[54].

Tabela 6.1. Observações após 24 de repouso das soluções poliméricas contendo POE 2% e sais de cério e zircônio.

POE 2%	
Íon – quantidade molar	Observações após 24h de repouso
Ce – 0,0125	Solução viscosa
Ce – 0,025	Precipitado
Ce – 0,05	Precipitado
Zr – 0,0125	Solução viscosa
Zr – 0,025	Precipitado
Zr – 0,05	Precipitado

Tabela 6.2. Observações após 24 de repouso das soluções poliméricas de PVB 20% contendo sais de cério e zircônio.

PVB 20%	
Íon – quantidade molar	Observações após 24h de repouso
Ce – 0,0125	Solução viscosa
Ce – 0,025	Gel
Ce – 0,05	Gel
Zr – 0,0125	Solução viscosa
Zr – 0,025	Gel
Zr – 0,05	Gel

Para as soluções aquosas de POE 2%, a adição de sais de cério e zircônio levaram à formação de uma solução viscosa para a concentração de 0,0125mol. A adição de maior quantidade de ambos os sais, 0,025 e 0,05mol, levou à formação de um precipitado.

A dissolução dos sais em meio aquoso propicia que os íons interliguem as cadeias poliméricas. O sistema polimérico tolera certa quantidade de cargas superficiais até um limite, que ultrapassado, desestabiliza o sistema, promovendo a precipitação de aglomerados.

Para o sistema alcoólico de PVB 20%, a partir da análise das Tabela 6.2, nota-se que

tanto para o sal de cério quanto para o sal de zircônio, as concentrações superiores a 0,025mol levaram à formação de um gel e, para a concentração de 0,025mol, o sistema formou uma solução viscosa.

No caso de uma solução alcoólica, a ionização é inferior a de uma solução aquosa. Com uma dissociação menor, uma menor densidade de cargas se encontra na superfície do polímero, tornando o sistema mais estável, mesmo para maiores concentrações de sal. Contudo, elevada quantidade de sais, leva à formação de mais centros de interligação entre as cadeias, o que ocasiona sistemas mais rígidos, os géis.

Em resumo, para os sistemas de POE 2% e PVB 20% a adição de sais de cério e zircônio está limitada a 0,0125mol, para se obter uma solução estável, viscosa, mas ainda fluida.

As viscosidades das soluções de POE 2% e PVB 20% com a adição dos sais de zircônio e cério estão apresentadas na Figura 6.9. Pela análise das curvas obtidas, percebe-se que o íon zircônio tem um efeito mais significativo no aumento da viscosidade das soluções, sem, contudo, alterar seu comportamento reológico.

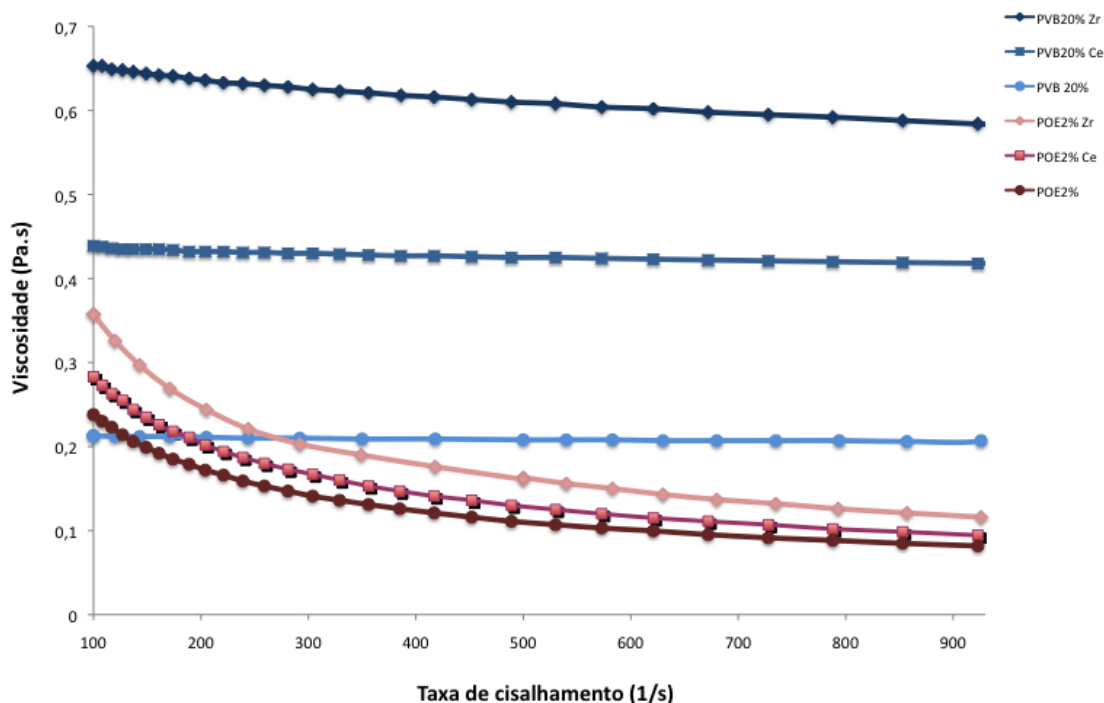
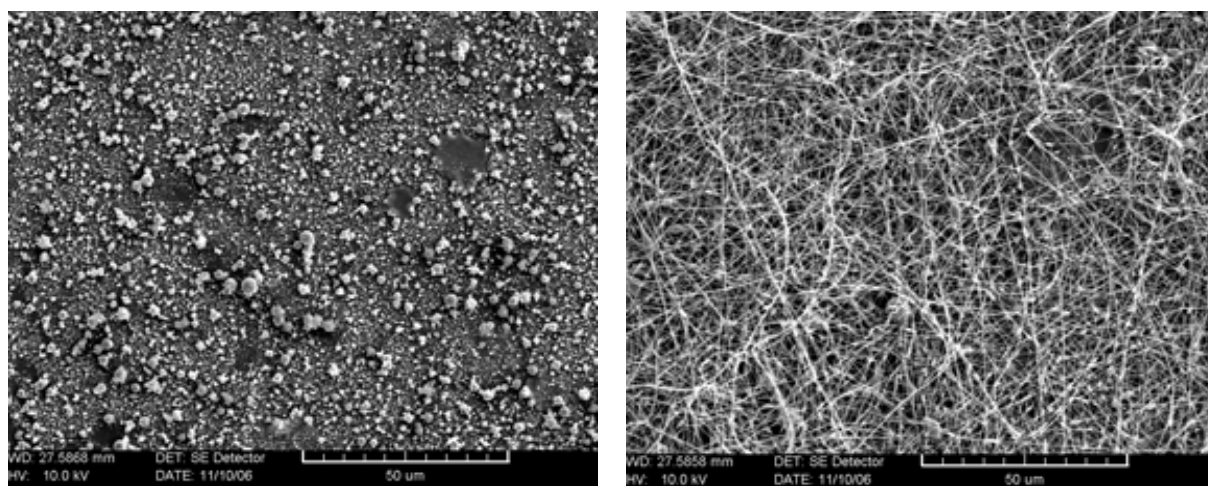


Figura 6.9. Viscosidade das soluções de POE 2% e PVB 20% contendo 0,0125mol dos sais de cério e zircônio após 24h de repouso.

Micrografias por MEV das fibras obtidas por *electrospinning* ao se adicionar oxiclreto de zircônio na quantidade suficiente para formar 0,0125mol de ZrO_2 , utilizando soluções de POE 2% (aquosa) e de PVB 20% (alcoólica), são apresentadas na Figura 6.10. As condições de operação mantidas constantes foram a tensão (17kV), a distância (100mm) e o fluxo (0,015mL/h).

Utilizando-se o sistema aquoso POE 2% com o sal de zircônio, houve a formação apenas de gotículas no coletor. Por sua vez, o sistema alcoólico PVB 20% com sal de zircônio formou fibras intercaladas por pequenas contas.



(a) Zr-POE 2%

(b) Zr-PVB 20%

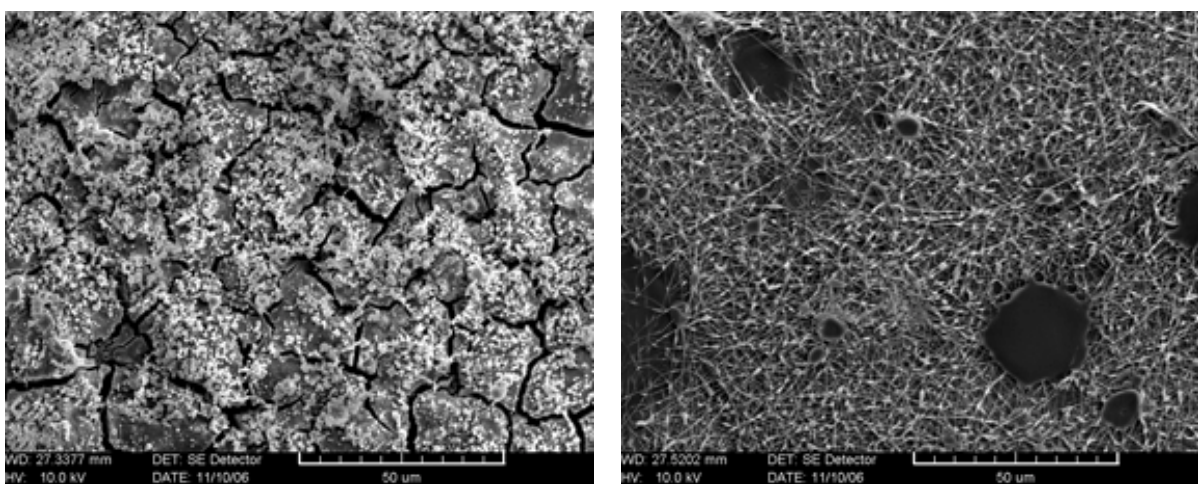
Figura 6.10. Micrografia das fibras obtidas por *electrospinning* frente à adição de zircônio em soluções poliméricas de POE e PVB.

A aparência das fibras obtidas por *electrospinning* ao se adicionar nitrato de cério na quantidade suficiente para formar 0,0125mol de CeO_2 , utilizando soluções poliméricas de POE 2% e PVB 20%, está apresentada nas micrografias por MEV da Figura 6.11. As condições de operação mantidas constantes foram a tensão (17kV), a distância (100mm) e o fluxo 0,015mL/h.

Utilizando-se o sistema aquoso POE 2% com cério, houve a formação de gotículas de variada distribuição de tamanho no coletor. O sistema alcoólico PVB 20% com sal de cério, como ocorreu com o sistema com zircônio, formou fibras intercaladas por pequenas contas e

também regiões onde gotas do líquido colidiram com o coletor.

Vários fenômenos concorrem para a formação de contas nas fibras ou apenas fibras. No ensaio que levou aos resultados representados nas Figura 6.10 e Figura 6.11, embora se manteve constantes a distância até o coletor, o campo elétrico e o fluxo de material, as diferenças em viscosidade podem ajudar a explicar os resultados obtidos, mas não pode-se desprezar o efeito da adição do sal na condutividade iônica da solução polimérica. Se uma solução polimérica possui crescentes quantidades de carga em sua superfície, as forças de aceleração do jato são também crescentes, levando a rupturas do fluxo do fluido. A atração do coletor sobre grande quantidade de cargas superficiais pode ser tão intensa que leva a um rápido estiramento do jato e a sua ruptura, formando gotículas carregadas que se depositam no coletor.



(a) Ce-POE 2%

(b) Ce-PVB 20%

Figura 6.11. Micrografia por MEV das fibras obtidas por *electrospinning* frente à adição de cério em soluções poliméricas de POE e PVB.

Com o mesmo objetivo e metodologia, foram adicionados às soluções poliméricas contendo PVP (5, 10 e 15% em peso) 2,5mL de ácido acético e 2,5mL de propóxido de titânio (TiP). A Tabela 6.3 resume o comportamento destes sistemas após 24h de repouso em frasco fechado e ao abrigo da luz.

É esperado que a adição de outros líquidos, como o ácido acético e o TiP contribuam para a diminuição da viscosidade das soluções. Para as soluções contendo 5 e 10% em peso

de PVP, a adição de ácido acético aparentemente afetou apenas a viscosidade do sistema. Contudo a solução contendo 15% de PVP foi desestabilizada pela adição destes novos constituintes, formando um precipitado. A causa mais provável é a interação do ácido com as cadeias poliméricas, promovendo uma hidrólise ácida. Esta interação pode passar despercebida em um sistema onde há uma baixa concentração do polímero, onde as cadeias estão mais livres. Contudo, em um sistema com maior concentração, essa interação pode se tornar mais crítica, gerando uma desestabilização do sistema polimérico.

Tabela 6.3. Observações após 24 de repouso das soluções poliméricas de PVP contendo sal de titânio e ácido acético.

Sistema	Observações após 24h de repouso
PVP 5% – Ti	Solução pouco viscosa
PVP 10% – Ti	Solução viscosa
PVP 15%– Ti	Precipitado

Das soluções que se mantiveram estáveis foi medida a viscosidade. A Figura 6.12 apresenta os resultados de viscosidade para estes sistemas.

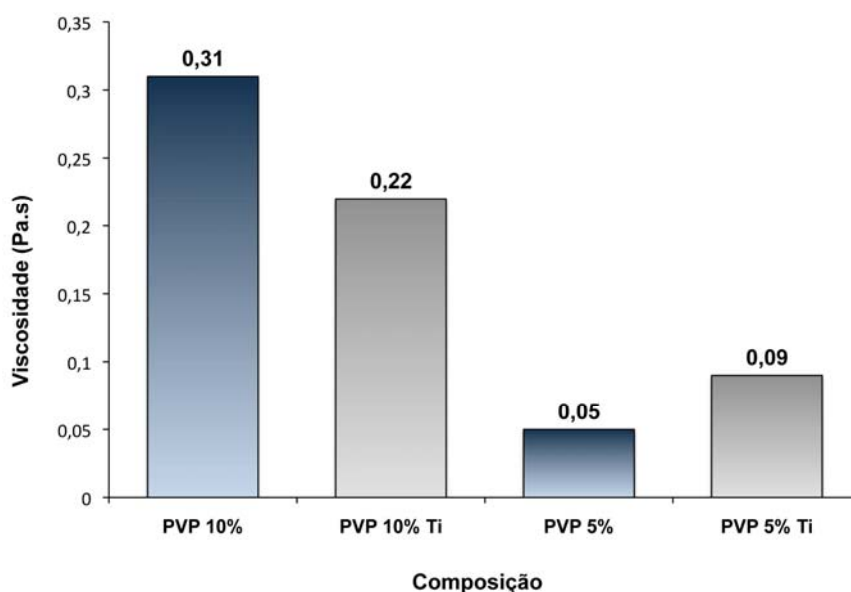


Figura 6.12. Viscosidade das soluções de PVP contendo ácido acético e TiP.

De uma maneira geral, era de se esperar que a adição de outros fluidos levasse à diminuição da viscosidade das soluções poliméricas. Isso de fato ocorreu com a solução de PVP 10%. Porém, a solução de PVP 5%, que possuía inicialmente uma viscosidade bastante baixa (0,05Pa.s), apresentou um leve aumento em sua viscosidade, causado provavelmente pela interação entre as cadeias poliméricas do íon Ti e atrações estéricas causadas pela adição de cargas positivas geradas pela adição do ácido acético.

6.1.1.3. Condutividade iônica das soluções poliméricas contendo íons

As condutividades iônicas dos solventes puros utilizados são 0,006mS/cm para a água deionizada e 0,0022mS/cm para o álcool etílico anidro. Os polímeros estudados apresentam uma condutividade iônica bastante baixa quando em solução. Contudo, ao se adicionar os sais, é esperado que a condutividade iônica cresça devido à dissociação os íons na solução. Sabe-se que certo valor de condutividade iônica é essencial na formação das fibras por *electrospinning*, pois são as cargas na superfície do líquido que são aceleradas pela diferença de potencial e atraídas pelo coletor, arrastando consigo as cadeias do polímero. A Figura 6.13 apresenta a condutividade iônica das soluções poliméricas com a adição de sais de cério e zircônio.

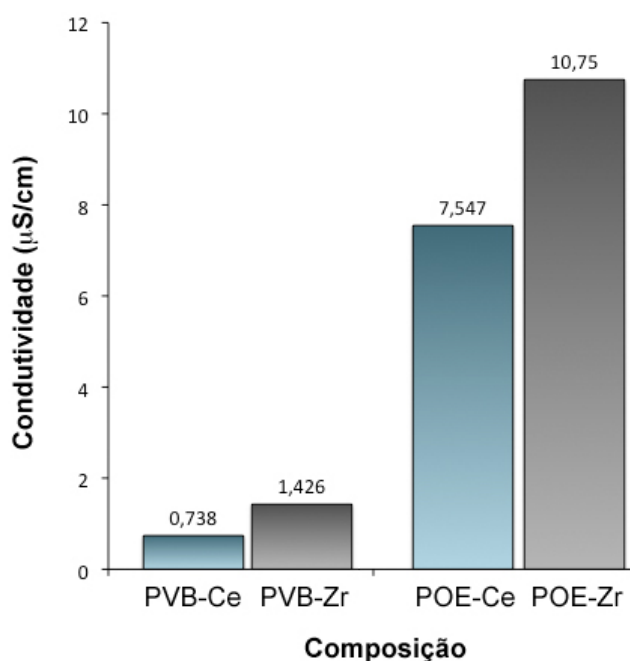
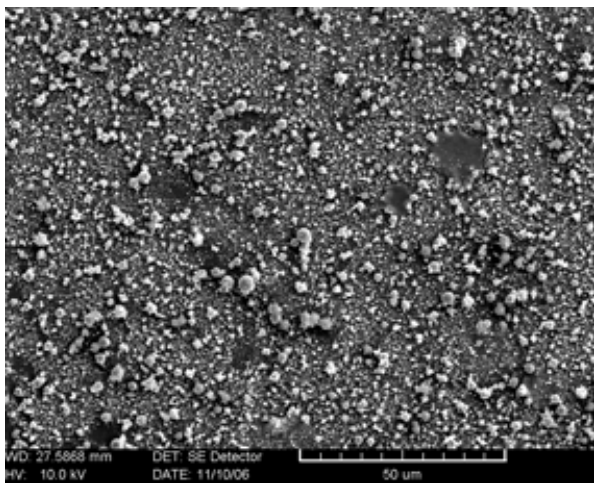
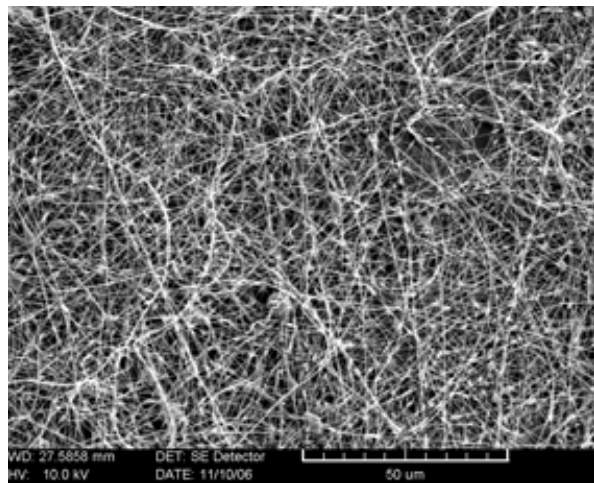
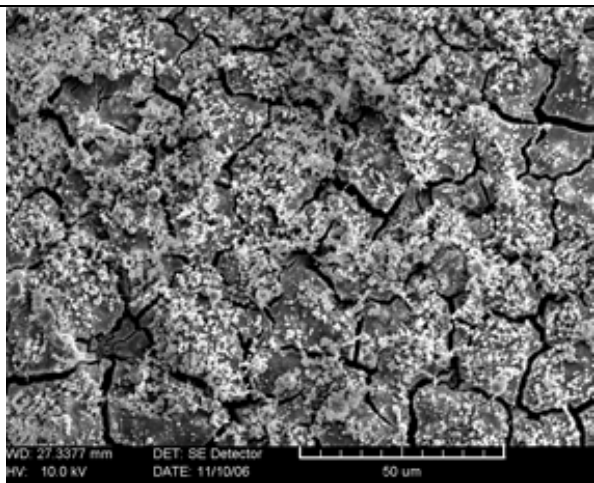
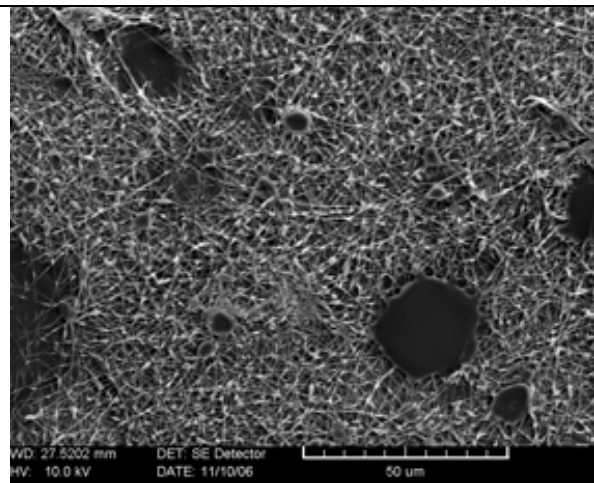


Figura 6.13. Condutividade das soluções poliméricas POE 2% e PVB 20% com adição de sais de cério e zircônio.

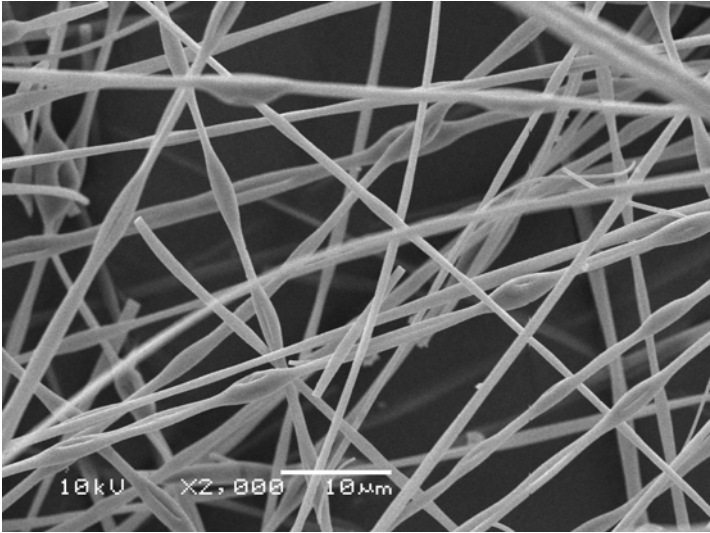
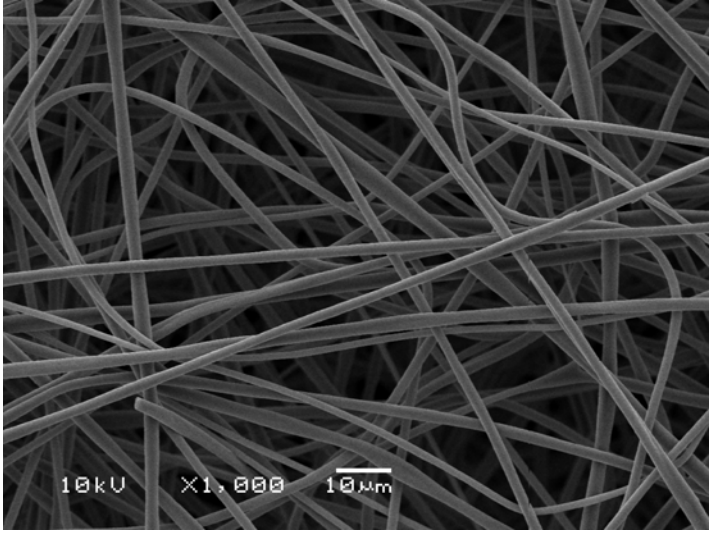
A Tabela 6.4 permite uma comparação através de micrografias por MEV do material resultante dos ensaios de *electrospinning*, relacionadas às diferentes condutividades iônicas das soluções poliméricas com adição de sal. As condições de operação mantidas constantes foram a tensão (17kV), a distância (100mm) e o fluxo (0,015mL/h). Como esperado, a composição que apresentou a menor viscosidade e a maior condutividade iônica (PVP 5%) levou à formação de contas e fibras.

Tabela 6.4. Relação entre a aparência das fibras obtidas por *electrospinning* e a condutividade iônica das soluções contendo íons cério e zircônio.

Solução polimérica [Condutividade (mS/cm)]	
 <p>WD: 27.5868 mm DET: SE Detector HV: 10.0 kV DATE: 11/10/06 50 um</p>	 <p>WD: 27.5858 mm DET: SE Detector HV: 10.0 kV DATE: 11/10/06 50 um</p>
Zr – PEO 2% [10,75]	Zr – PVB 20% [1,426]
 <p>WD: 27.3377 mm DET: SE Detector HV: 10.0 kV DATE: 11/10/06 50 um</p>	 <p>WD: 27.5202 mm DET: SE Detector HV: 10.0 kV DATE: 11/10/06 50 um</p>
Ce – PEO 2% [7,547]	Ce – PVB 20% [0,738]

A Tabela 6.5 resume o comportamento das soluções poliméricas de PVP a 5 e 10%, contendo TiP durante o ensaio de *electrospinning* e, sua relação com a viscosidade e a condutividade iônica.

Tabela 6.5. Micrografias por MEV das fibras obtidas por *electrospinning*, em função da viscosidade e a condutividade iônica das soluções contendo PVP, ácido acético e TiP.

<p>Ti – PVP 5%</p> <p>Viscosidade: 0,09Pa.s</p> <p>Condutividade iônica: 65μS/cm</p>	 <p>10kV X2,000 10μm</p>
<p>Ti – PVP 10%</p> <p>Viscosidade: 0,22Pa.s</p> <p>Condutividade iônica: 42μS/cm</p>	 <p>10kV X1,000 10μm</p>

De uma maneira geral, pela avaliação das características das fibras obtidas com os sistemas poliméricos contendo sal, foi determinado que o melhor sistema para a obtenção de fibras homogêneas isentas de contas foi o que continha a solução de PVP 10% em peso e o sal propóxido de titânio. Desta maneira, um estudo mais detalhado foi executado a fim de se avaliar a obtenção de fibras de TiO₂ utilizando este sistema.

6.1.2. *Electrospinning* de fibras de TiO₂

6.1.2.1. Efeito da intensidade do campo elétrico - ICE

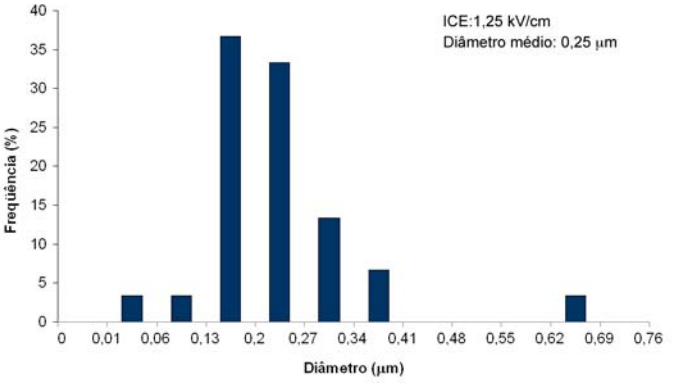
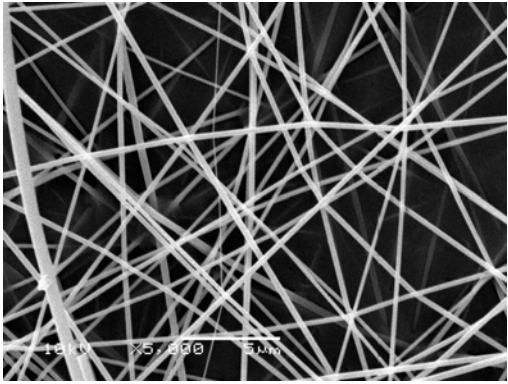
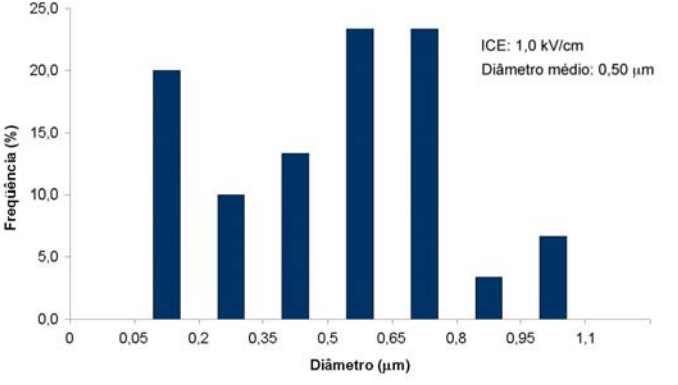
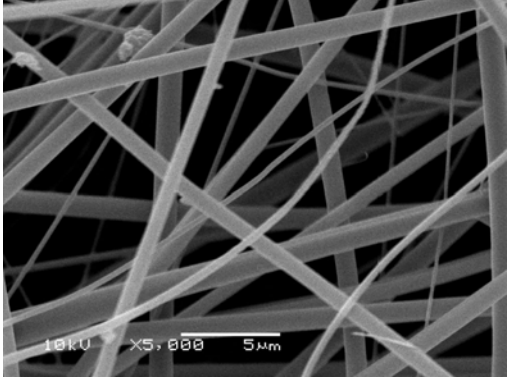
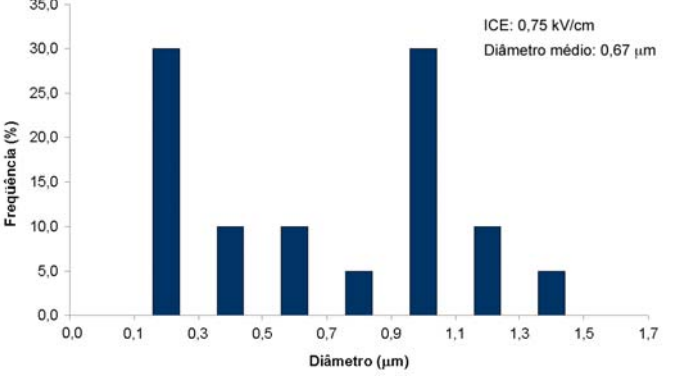
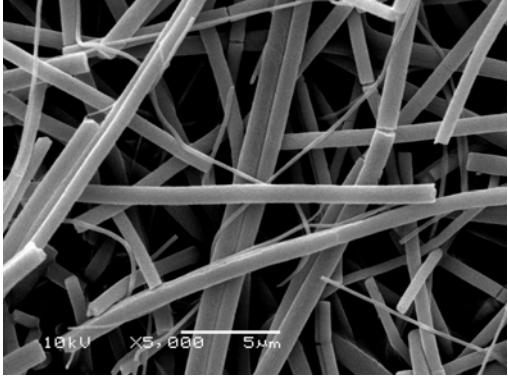
Para se investigar a influência da intensidade do campo elétrico (razão entre tensão elétrica aplicada e a distância d entre o capilar e o coletor) na aparência e diâmetro das fibras, produziu-se fibras por *electrospinning* utilizando distância de 120mm, durante 30 minutos, sob fluxo de 2,0mL/h e utilizando um capilar de diâmetro 1,2mm. A tensão elétrica aplicada foi variada para dar origem a campos elétricos com intensidades de 1,25; 1,0 e 0,75kV/cm. Utilizou-se uma solução contendo 2,5mL de propóxido de titânio, 2,5mL de ácido acético e 5,0mL de solução alcoólica de PVP 10% em peso. Os resultados são sumarizados pelas micrografias por MEV das fibras obtidas na Tabela 6.6. Na mesma Tabela 6.6, é apresentada a distribuição de tamanho e indicados os valores de diâmetro médio das fibras (determinados pelo aplicativo *Image tools*)

Como pode ser observado, o aumento da intensidade do campo elétrico afeta o diâmetro das fibras. Quanto maior o campo elétrico aplicado, menor o diâmetro das fibras no coletor. Com uma maior ICE, maior a força que estira o jato de polímero, acelerando o jato. Ambos os fatores levam à redução no diâmetro da fibra, tanto pela ação de maiores forças de atração coulombiana pelo coletor, quanto pela maior eficiência de evaporação do solvente durante o trajeto entre o capilar e o coletor.

Pode-se também observar pela Tabela 6.6 que há uma distribuição não homogênea, dos diâmetros das fibras formadas. Esta é uma característica típica das fibras obtidas por *electrospinning*. De fato, o controle da homogeneidade do diâmetro é um grande desafio do processo. Esta não-homogeneidade é supostamente causada pelas instabilidades do jato durante o percurso até o coletor, bem como pela não-homogeneidade da distribuição das cargas elétricas no interior do fluido^[146].

A Figura 6.14 apresenta a relação entre o diâmetro das fibras e a ICE. Segundo Demir *et al.*^[23], o diâmetro das fibras aumenta com o aumento da tensão aplicada, segundo a Equação 4.2. Este fato é contestado por outros autores^[21,22] que afirmam que o diâmetro diminui com o aumento da tensão. Para a solução polimérica de PVP 10% contendo TiP, observa-se que o diâmetro das fibras diminui com o aumento da ICE, fato que está de acordo com os estudos de alguns autores^[147-149]. Na maioria dos casos, uma ICE maior causa um maior estiramento da solução devido a maiores forças coulombianas, reduzindo o diâmetro final das fibras.

Tabela 6.6. Influência da intensidade do campo elétrico sob o diâmetro e aparência das fibras.

Distribuição de tamanho das fibras (μm)	Aparência
 <p>ICE: 1,25 kV/cm Diâmetro médio: 0,25 μm</p>	
 <p>ICE: 1,0 kV/cm Diâmetro médio: 0,50 μm</p>	
 <p>ICE: 0,75 kV/cm Diâmetro médio: 0,67 μm</p>	

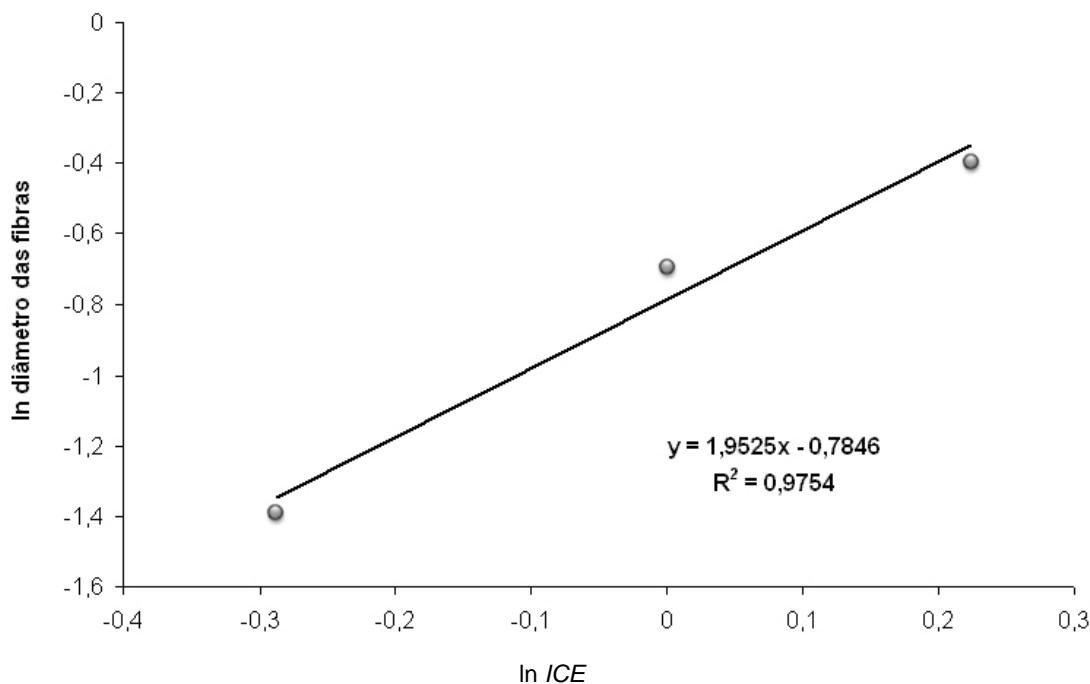


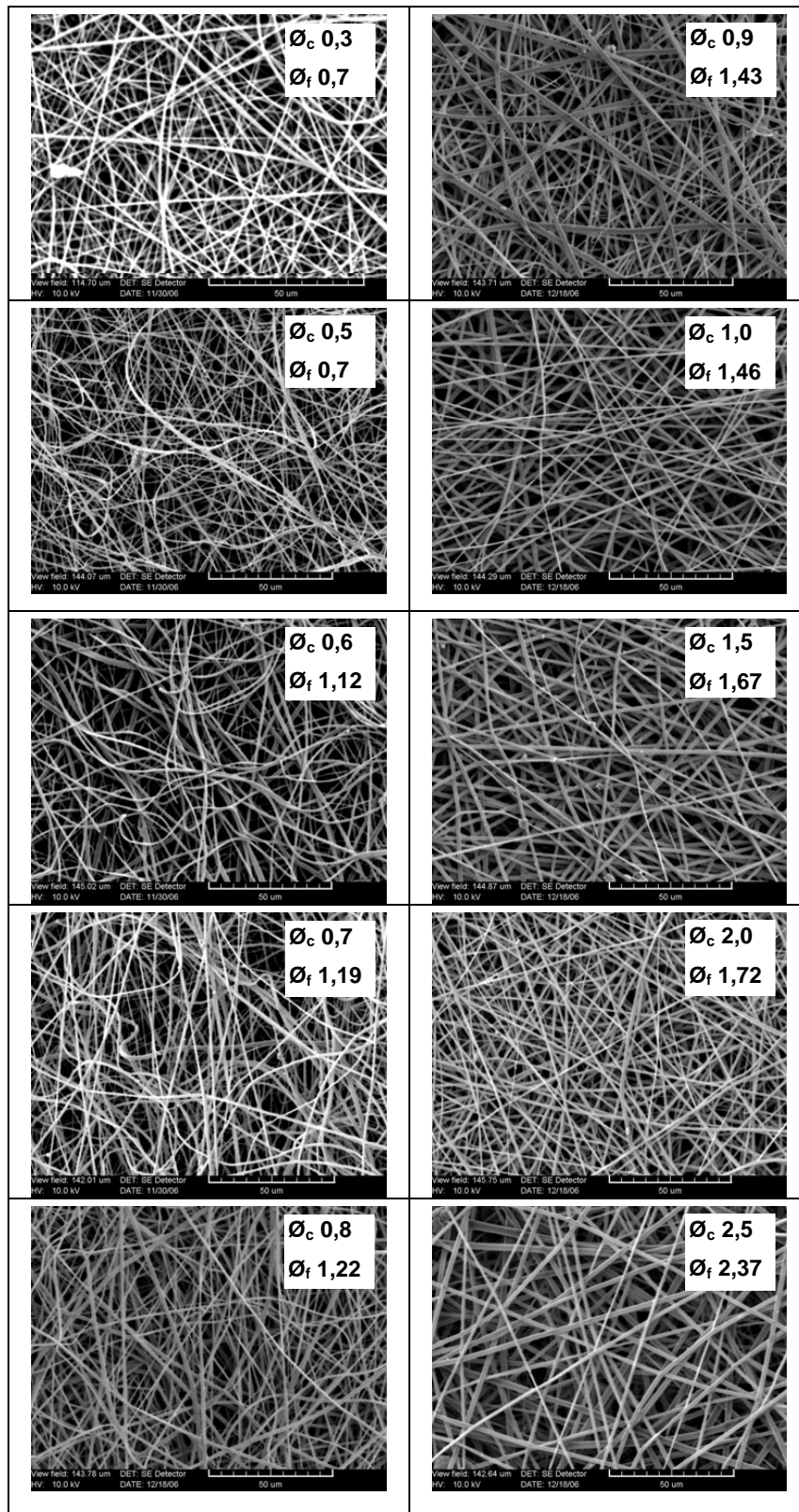
Figura 6.14. Variação em escala logarítmica (ln) entre o diâmetro das fibras e a *ICE* aplicado no *electrospinning*.

6.1.2.2. Efeito do diâmetro do capilar

A Tabela 6.7 apresentam imagens por MEV, o diâmetro do capilar \varnothing_c e o diâmetro médio das fibras \varnothing_f retirado do coletor após 30 minutos, aplicando-se uma intensidade de campo elétrico no valor de 1kV/cm e fluxo de 2,0mL/h, para capilares entre 0,3 e 2,5mm. A Figura 6.15 apresenta a variação do diâmetro médio das fibras obtidas em função do diâmetro do capilar. Pelos resultados obtidos, pode-se verificar que quanto menor o diâmetro do capilar, menor é o diâmetro médio das fibras.

Um capilar mais fino promove a formação de uma gota menor, com menor volume de material. Se submetido à mesma intensidade de campo elétrico e à mesma vazão, as forças de estiramento atuantes sobre a gota são mais intensas em um volume menor de fluido, e, portanto, fibras mais finas podem ser obtidas. Por outro lado, no extremo desta tendência ter-se-ia o bloqueio do fluxo de material devido à viscosidade do fluido, necessitando de maiores pressões para formação da gota. No caso de capilares maiores, a maior área para evaporação do solvente também poderia levar à obstrução do fluxo, pela solidificação de uma fina película da solução na ponta do capilar.

Tabela 6.7. Relação entre o diâmetro do capilar e o diâmetro médio das fibras contendo titânio obtidas por *electrospinning*.



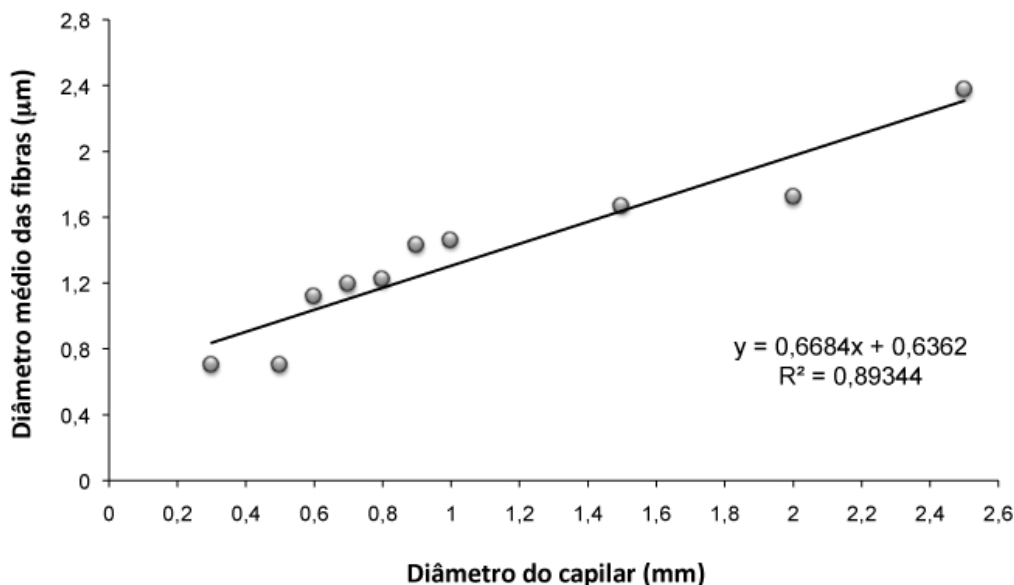


Figura 6.15. Diâmetro do capilar e sua relação com o diâmetro da fibra no coletor.

6.1.2.3. Efeito da composição do gel

Para investigar a influência da composição do gel no diâmetro das fibras formadas por electrospinning, três formulações de PVP com diferentes concentrações relativas à concentração de TiP e ácido acético Tabela 5.4 foram avaliadas. A Figura 6.16 apresenta micrografias por MEV das fibras obtidas.

A formulação F1:2 possui, das soluções poliméricas investigadas a menor quantidade de polímero em relação à concentração de TiP + ácido acético: 0,5. A Figura 6.16 a indica que a baixa concentração de polímero levou à formação de contas ligadas à fibras no coletor.

A formulação F1:1 possui proporções iguais de polímero e sol de TiP + ácido acético: 1. Pela análise da Figura 6.16 b, esta solução formou fibras bem definidas, sem presença significativa de contas.

A formulação F2:1, por sua vez, apresenta uma proporção maior de polímero em relação à concentração de TiP + ácido acético: 2. As fibras formadas são de ótimo aspecto, Figura 6.16 c, contudo apresentam o maior diâmetro. Isso pode ser devido à menor quantidade de cargas elétricas, pela menor adição de sal nesta formulação.

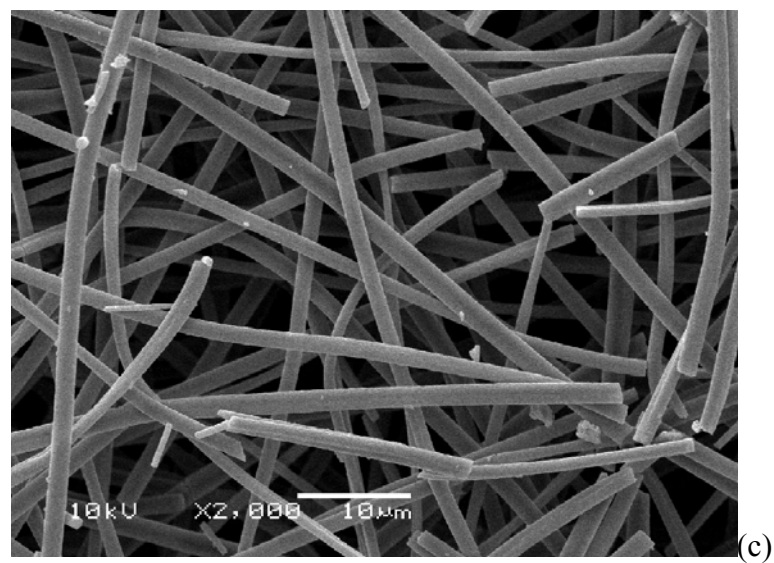
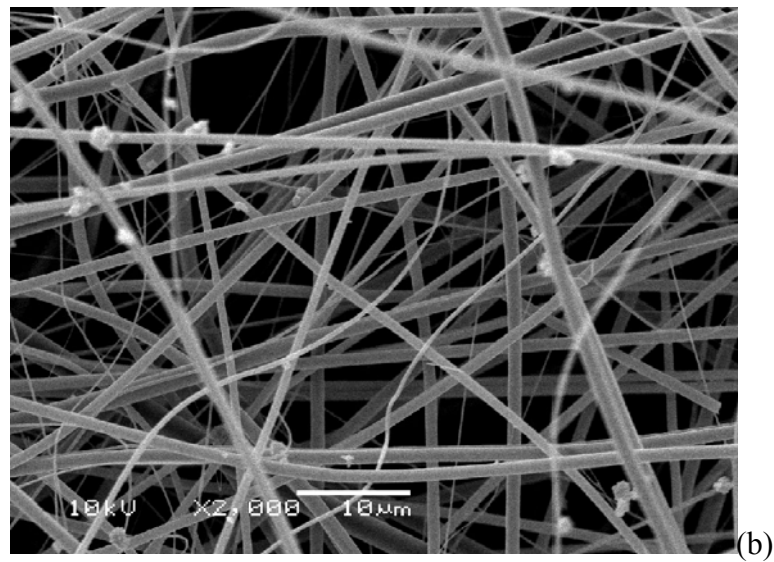
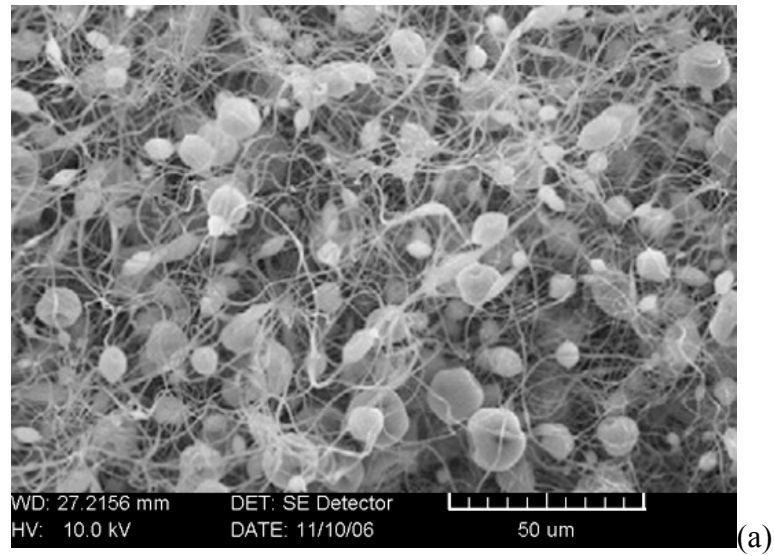


Figura 6.16. Micrografias por MEV das fibras obtidas por *electrospinning* com diferentes relações entre a concentração de polímero e TiP+ácido acético: (a) 0,5; (b) 1, (c) 2.

6.1.2.4. Efeito do tratamento térmico

A análise térmica (ATG e ATD) foi utilizada com o intuito de estimar as condições ideais de tratamento térmico para eliminação dos veículos orgânicos e da cristalinidade do óxido de titânio. A Figura 6.17 apresenta o resultado da análise térmica das fibras obtidas após o ensaio de *electrospinning* das formulações F1:1 (PVP em relação a TiP + ácido acético).

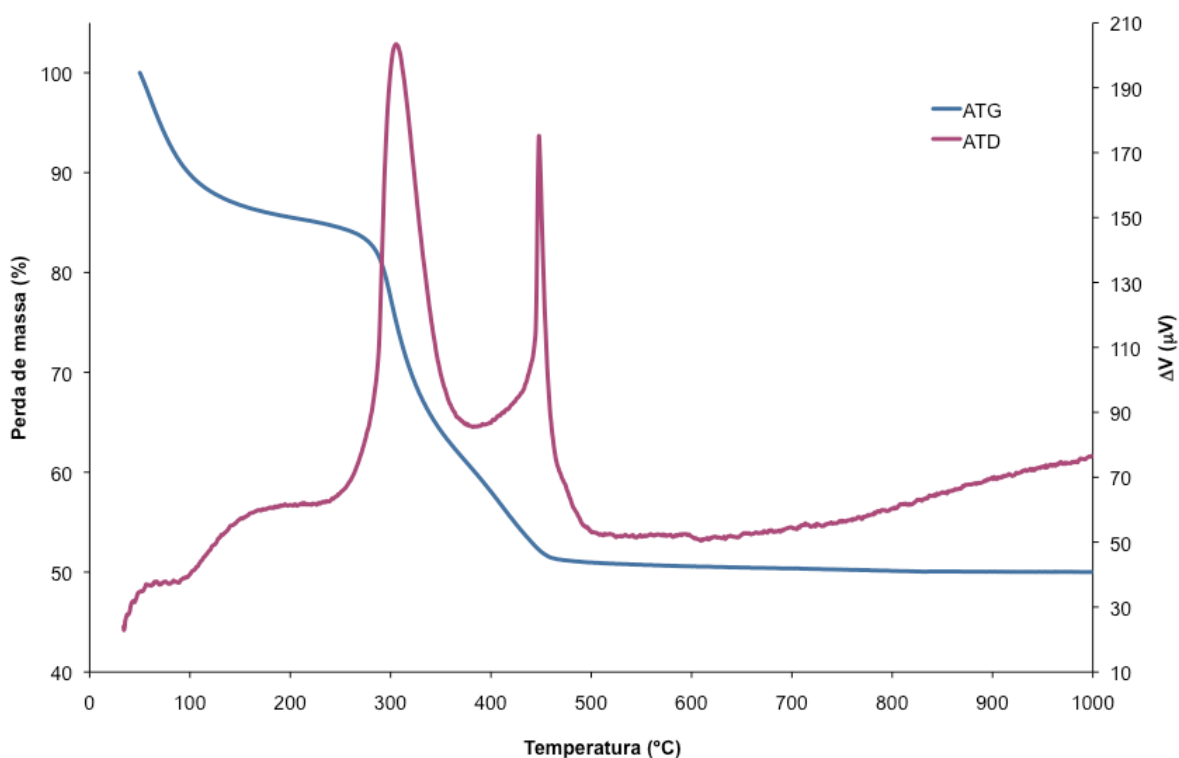


Figura 6.17. Análises térmicas (gravimétrica e térmica diferencial) das fibras obtidas por *electrospinning* da formulação F1:1 (PVP em relação a TiP + ácido acético).

Até 250°C, observa-se perdas de massa relativas à eliminação de umidade residual, ácido acético e álcool etílico, que somam aproximadamente 15% da perda de massa total.

Acima de 300°C, há duas perdas de massa significativas, em conjunto com dois picos intensos, em 310 e 450°C, na curva da ATD. Estes picos correspondem, respectivamente, à decomposição de TiP e à decomposição de PVP ^[136].

As transformações de fases que ocorrem em função da temperatura podem ser acompanhadas pelos espectros de difração de raios X das fibras sem tratamento térmico (STT) e tratadas termicamente a 450, 500, 550, 600, 650 e 700°C, como apresentada na Figura 6.18.

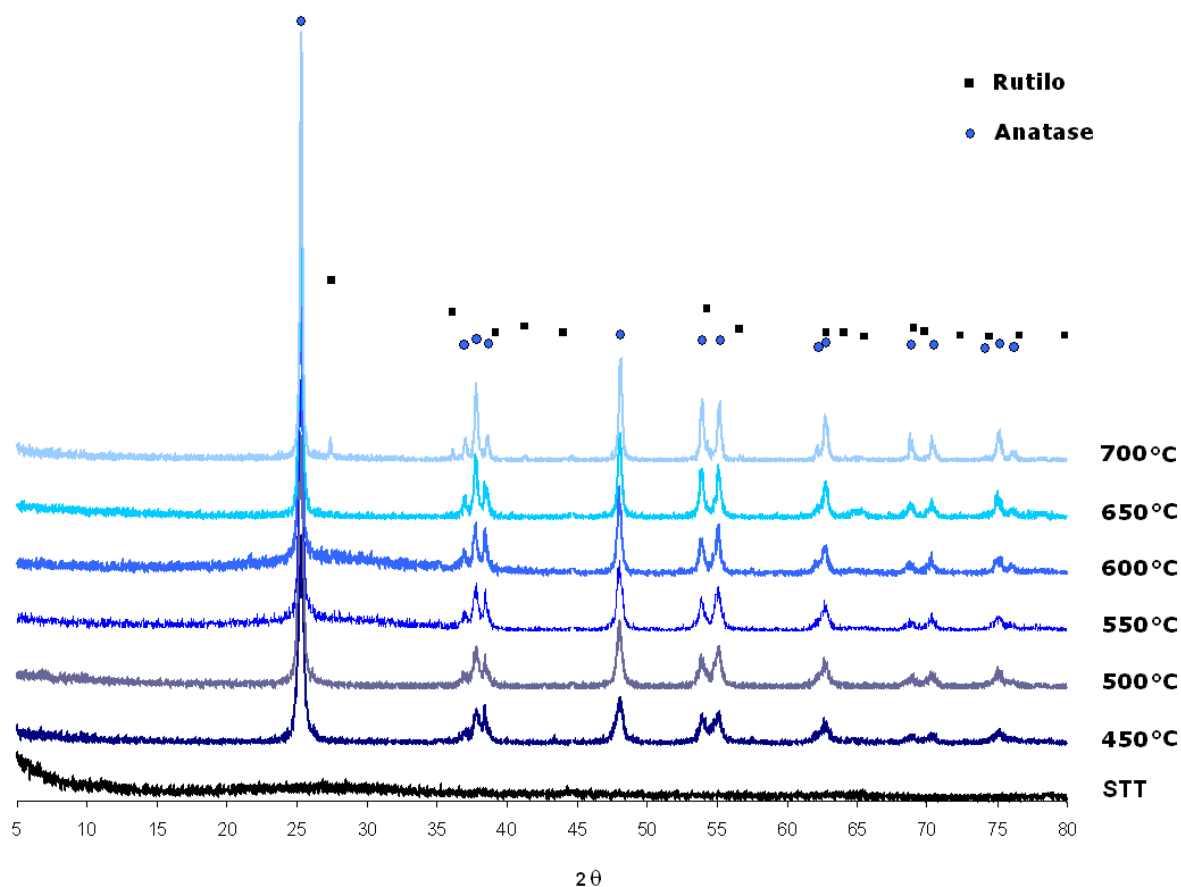


Figura 6.18. Espectro de difração de raios X das fibras obtidas por *electrospinning* da formulação F1:1 (PVP em relação a TiP + ácido acético).

As fibras sem tratamento térmico (STT) são amorfas. A partir da temperatura de 450°C, após a eliminação de praticamente todos os compostos orgânicos, há o início da formação da fase anatase. Esta fase permanece e aumenta de cristalinidade até a temperatura de 700°C, quando se inicia a detecção da fase rutilo (para 2θ aproximadamente 27°).

Com base na análise térmica e fases formadas, foram realizados tratamentos térmicos a 500°C e 700°C nas fibras obtidas por *electrospinning* das soluções poliméricas à base de PVP, formuladas com diferentes relações entre as concentrações desse polímero e de TiP + ácido acético (F1:2; F1:1 e F2:1). A Tabela 6.8 apresenta a fração em massa de rutilo nas fibras obtidas, de acordo com sua formulação relativa entre PVP e TiP + ácido acético e temperatura de tratamento térmico. Na mesma Tabela 6.7, são apresentados o diâmetro e o

tamanho do cristalito, também determinados através da análise de espectros de difração de raios X.

Tabela 6.8. Diâmetro, tamanho de cristalito e fração em massa de rutilo das fibras obtidas por *electrospinning*.

Relação entre PVP e TiP+ácido acético	Diâmetro (nm)	Cristalito (nm)		Fração rutilo (X_R)
		d_{anatase}	d_{rutilo}	
0,5 (F1:2) – STT	150	--	--	--
1,0 (F1:1) – STT	300	--	--	--
2,0 (F2:1) – STT	525	--	--	--
0,5 (F1:2) – 500	130	8,4	--	--
1,0 (F1:1) – 500	190	10,4	--	--
2,0 (F2:1) – 500	430	16,0	--	--
0,5 (F1:2) – 700	119	19,5	--	--
1,0 (F1:1) – 700	170	19,0	20,5	0,23
2,0 (F2:1) – 700	360	21,3	21,1	0,58

STT: sem tratamento térmico; 500: tratamento térmico a 500°C; 700: tratamento térmico a 700°C.

Da análise da Tabela 6.8, observa-se que as fibras sem tratamento térmico apresentam um maior diâmetro, para todas as formulações. O tratamento térmico em temperaturas elevadas causa a decomposição de material orgânico o que leva à diminuição do diâmetro das fibras. Este efeito se intensifica com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Dentro de cada grupo de formulação, o diâmetro das fibras depende da razão entre a quantidade de polímero e sal. Uma maior quantidade de polímero leva a uma maior viscosidade da solução, o que aumenta o diâmetro das fibras. Uma maior quantidade de sal e ácido acético, ambos líquidos, além de diminuir a viscosidade da solução polimérica, também contribui para a formação de cargas no fluido.

A formulação com maior quantidade relativa de polímero (F2:1) apresentou os maiores diâmetros, e aquela com maior quantidade relativa de sal (F1:2), um menor diâmetro. No entanto, nesta última, as fibras estavam ligadas por gotículas. Diâmetros intermediários de

fibras foram obtidos com a formulação com proporções iguais de polímero e sal (F1:1) e não foi observada a formação de gotas entre as fibras.

A Figura 6.19 apresenta um diagrama que representa a relação entre a concentração relativa entre o polímero PVP e TiP+ácido acético, o diâmetro das fibras e a condição do tratamento térmico.

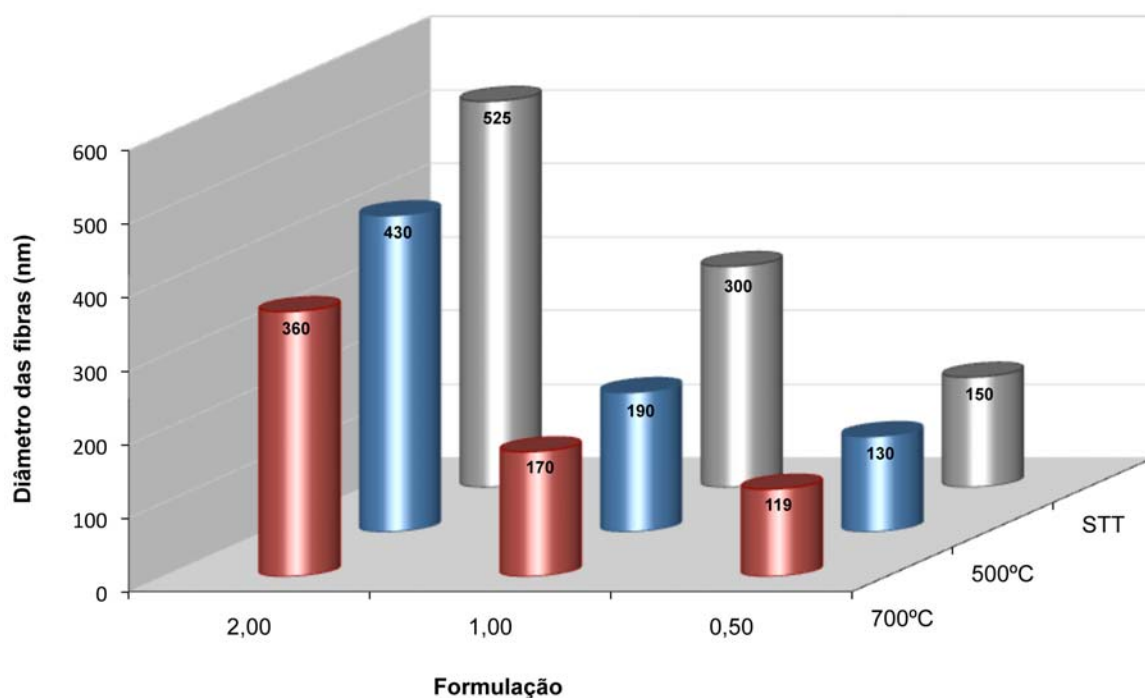


Figura 6.19. Diâmetro das fibras sem tratamento térmico (STT) e após tratamento térmico a 500 e 700°C, obtidas por *electrospinning* de soluções poliméricas de PVP com diferentes concentrações relativas entre o polímero PVP e TiP+ácido acético.

Para uma mesma formulação, apesar de o tratamento térmico diminuir o diâmetro das fibras, uma redução mais significativa pôde ser observada variando-se a quantidade de polímero (aumentando a quantidade de sal) das formulações submetidas ao *electrospinning*.

Dentro de uma mesma temperatura de tratamento térmico, o diâmetro dos cristalitos para a fase anatase, aumenta com o aumento da proporção de polímero, como indica a Figura 6.20. Fibras com maiores diâmetros apresentaram os maiores cristalitos de anatase.

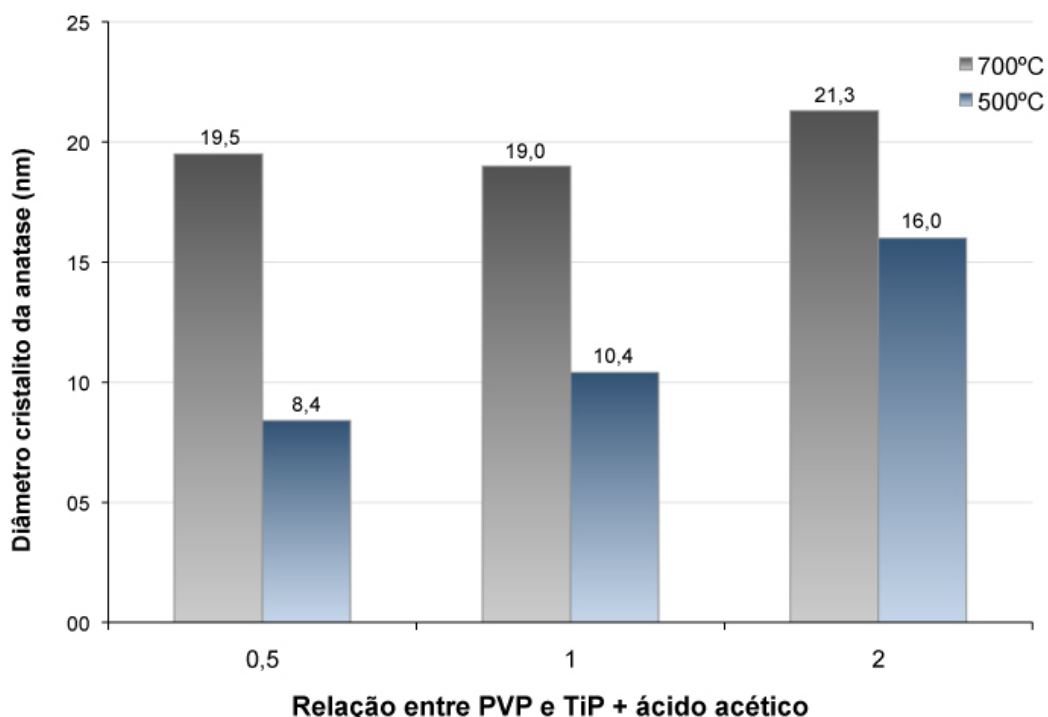


Figura 6.20. Diâmetro do cristalito da fase anatase após tratamento térmico a 500 e 700°C das fibras obtidas por *electrospinning* de soluções poliméricas de PVP com diferentes concentrações relativas entre o polímero PVP e TiP+ácido acético.

Como esperado, o aumento da temperatura de tratamento térmico ocasiona um aumento no tamanho dos cristalitos para cada grupo de formulações. Contudo, aparentemente, atinge-se um tamanho homogêneo de aproximadamente 20nm para todos os grupos.

A transformação de anatase para rutilo é uma transição irreversível de uma fase termodinamicamente metaestável para uma fase estável. Esta transformação ocorre via um mecanismo que envolve dois estágios: nucleação e crescimento. Em materiais nanocristalinos, uma grande fração de átomos está situada na superfície ou nos contornos de grão e a nucleação ocorre com maior probabilidade na superfície^[137]. Diminuindo o tamanho do cristalito, os sítios de nucleação para a transformação irão aumentar porque há um aumento da área superficial, e conseqüentemente, a taxa de transformação irá aumentar, diminuindo assim a temperatura da transição de fase^[137].

O crescimento do nanocristal também está relacionado com o seu tamanho médio e com o nível de tensão localizado na superfície, o qual aumenta drasticamente com a diminuição do tamanho das partículas. Segundo Ding e Liu^[137], dois processos competitivos em pós de anatase nanométrica, quando aquecidos a altas temperaturas, devem ser

considerados: o crescimento do cristalito e a transformação anatase-rutilo.

Após tratamento térmico a 500°C, não se observa a formação da fase rutilo para nenhuma das composições, o que ocorre somente após tratamento térmico a 700°C. Contudo, esta fase não foi detectada para a formulação F1:2 a 700°C. A Figura 6.21 apresenta a fração molar de anatase e rutilo calculada para as fibras tratadas termicamente a 700°C.

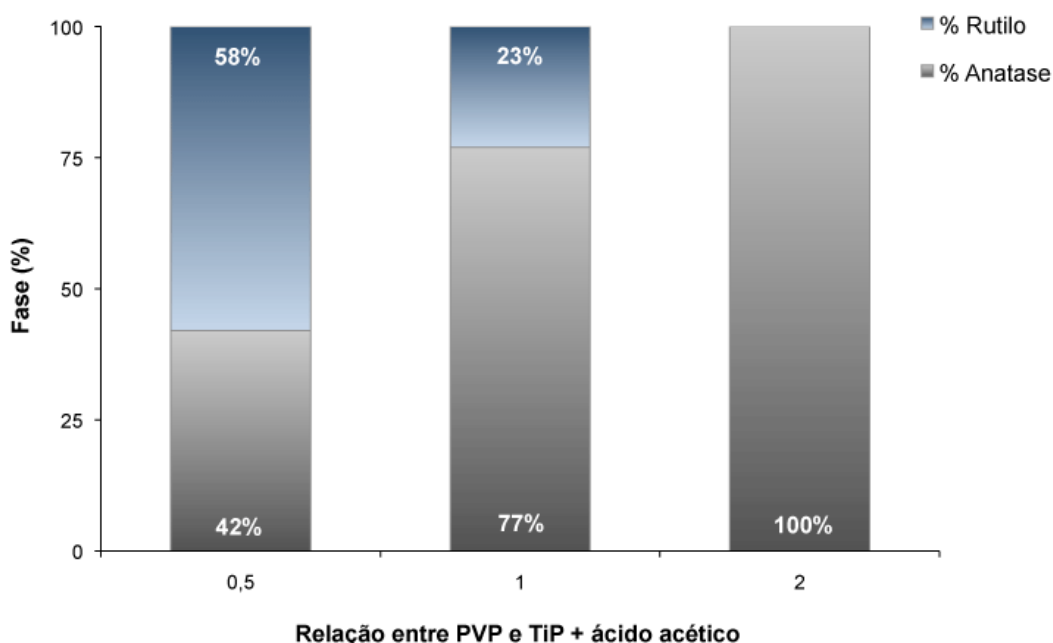


Figura 6.21. Fração molar calculada das fases anatase e rutilo das fibras calcinadas a 700°C, obtidas por *electrospinning* de soluções poliméricas de PVP com diferentes concentrações relativas entre o polímero PVP e TiP+ácido acético.

Observa-se que após o tratamento térmico a 700°C, a formulação F2:1 é composta apenas da fase anatase. As formulações F1:1 e F1:2 apresentaram, nesta temperatura, além de anatase, a presença da fase rutilo, nas proporções de 23 e 58%, respectivamente.

A maior superfície dos cristalitos de anatase pode aumentar a taxa de nucleação e de difusão para a formação da fase rutilo. Uma energia de ativação relativamente baixa pode ser atribuída aos pequenos cristalitos de anatase, o que também pode favorecer a transformação para a fase rutilo, mais estável termodinamicamente. Este fato é evidenciado para a formulação F1:2, que em 500°C apresenta o menor tamanho de cristalito da fase anatase (8,4nm) e, apresenta a maior fração de rutilo (58%) na temperatura de 700°C. No outro

extremo, a formulação F2:1 possuía um tamanho de cristalito maior a 500°C (16,0nm) e, em 700°C apresentou apenas a fase anatase.

Outra propriedade afetada pelo tratamento térmico é a área superficial. Para muitas aplicações tecnológicas e, em especial, na fotocatalise, a atividade fotocatalítica depende fortemente da área superficial do catalisador. A Figura 6.20 apresenta os valores de área superficial específica, determinados por BET, para as fibras obtidas por *electrospinning* de solução polimérica de PVP com concentração relativa entre o polímero PVP e TiP+ácido acético de 1:1, após tratamento térmico a 450, 500, 550, 600, 650 e 700°C.

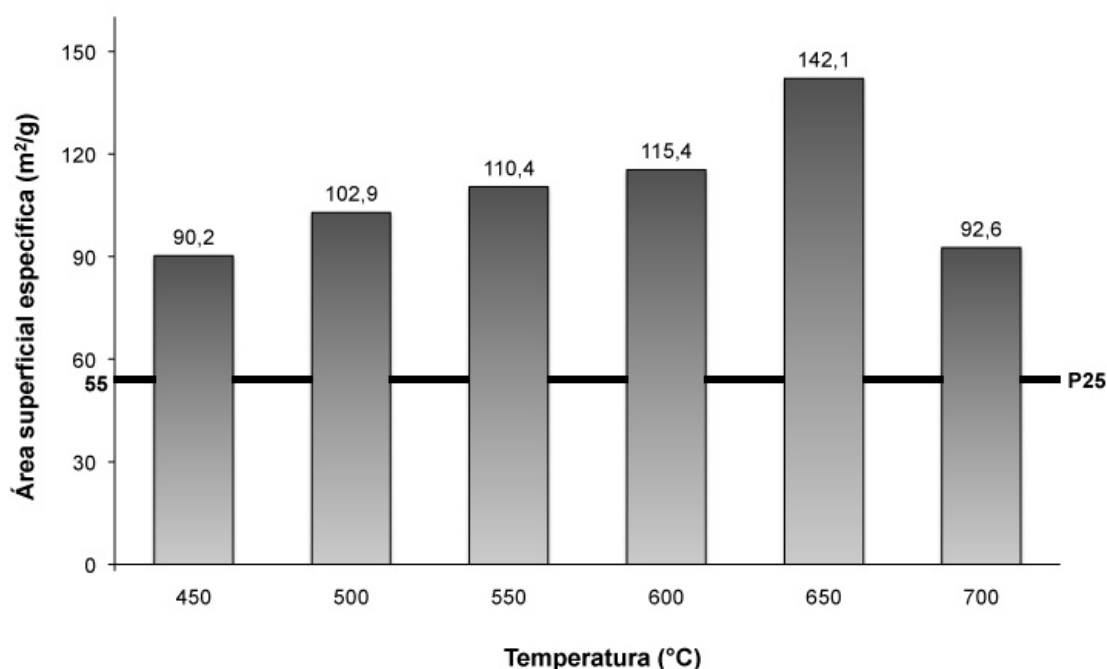


Figura 6.20. Variação entre a área superficial e a temperatura de tratamento térmico das fibras obtidas por *electrospinning* de solução polimérica de PVP com concentração relativa entre o polímero PVP e TiP+ácido acético de 1:1, após tratamento térmico a 450, 500, 550, 600, 650 e 700°C.

A área superficial específica aumenta gradativamente com o aumento da temperatura de tratamento térmico. A perda dos componentes orgânicos vai formando poros na estrutura, que aumentam a superfície da fibra. De fato, por espectroscopia de infravermelho (FTIR) pôde-se determinar que grupos funcionais estariam presentes antes e após o tratamento térmico das fibras. A Figura 6.21 apresenta os espectros da solução alcoólica contendo 10% em peso de PVP das fibras obtidas após o *electrospinning* da solução contendo PVP e TiP + ácido acético (1:1), sem tratamento térmico e após tratamento térmico a 450°C.

As bandas de absorção na faixa entre 1000–2000 cm^{-1} , que correspondem às frequências de estiramento e deformação das ligações do PVP, ainda são visíveis nas fibras após o processo de *electrospinning*, mas praticamente desaparecem após o tratamento térmico a 450°C. A banda entre 3300 e 3600 cm^{-1} pode se atribuída a grupos OH. A banda de absorção em cerca de 1630 cm^{-1} é referente à contribuição do grupo C=H. As bandas associadas a vibrações das ligações O–Ti–O da fase anatase aparecem em torno de 474 cm^{-1} .

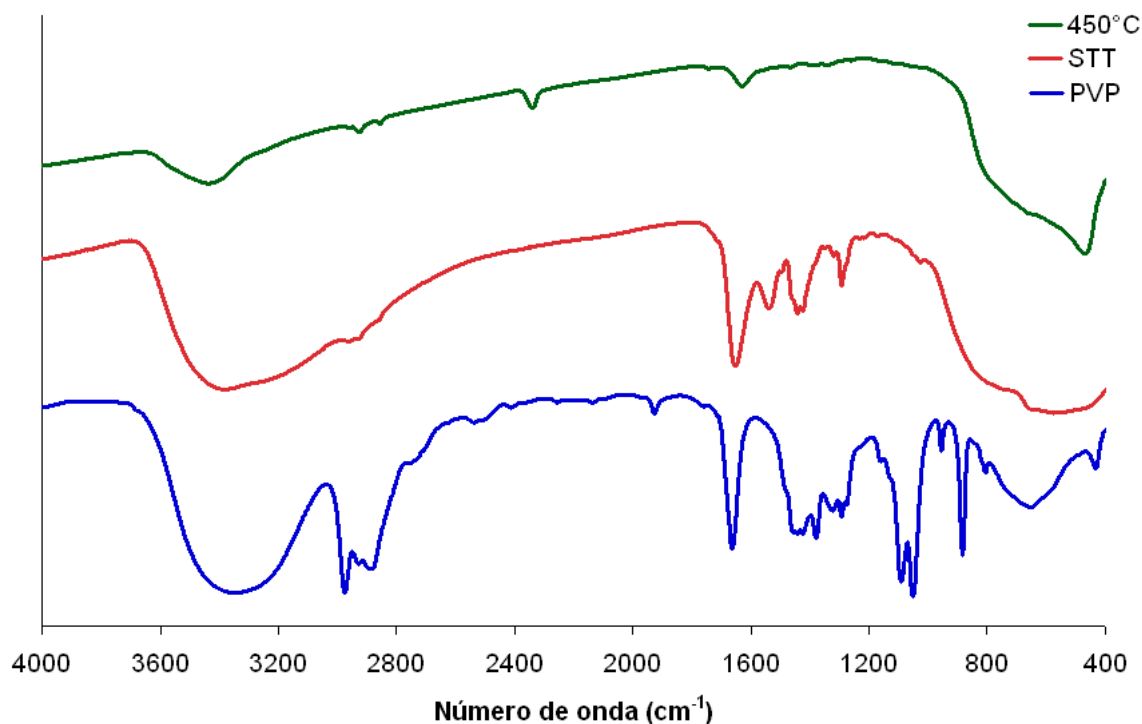


Figura 6.21. Espectros de infravermelho de solução alcoólica de PVP a 10%, fibras sem tratamento térmico (STT) e após a calcinação a 450°C.

A microestrutura das fibras obtidas por *electrospinning* da solução contendo PVP e TiP + ácido acético (1:1) sem tratamento térmico e, após tratamento térmico a 500, 700 e 1000°C são apresentadas na Figura 6.22. Comparando-se estas imagens com os valores de área superficial na Figura 6.20, observa-se que acima da temperatura de 650°C, há uma queda na área superficial devido ao início do processo de sinterização das partículas, cuja força motriz é a diminuição da área superficial.

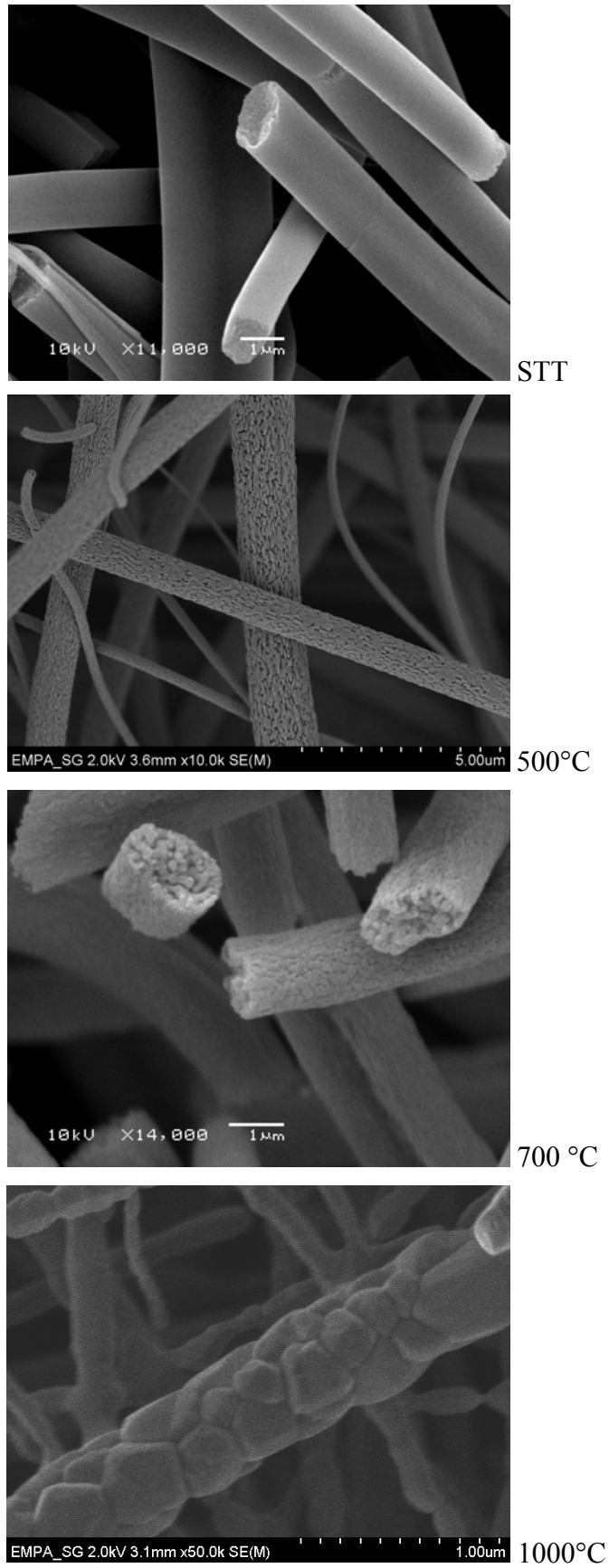


Figura 6.22. Micrografia por MEV de fibras contendo PVP e TiP (F1:1) sem tratamento térmico (STT) e após tratamento térmico a 500, 700 e 1000°C.

6.2. CARACTERIZAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DAS FIBRAS DE TiO_2

Após a análise dos resultados, as fibras cuja formulação possuía quantidades proporcionalmente iguais de solução 10% PVP e TiP-ácido acético (F1:1) foi utilizada nos ensaios de fotocatalise. As fibras da formulação F1:1 obtidas por *electrospinning* apresentaram menor diâmetro, ausência de contas e, frente ao tratamento térmico à 700°C , uma menor quantidade da fase rutilo.

O resultado típico na determinação da atividade fotocatalítica de um material pode ser exemplificado pelo obtido para o catalisador de TiO_2 P25 (Degussa), utilizado como padrão de eficiência em fotocatalise. Pela metodologia empregada, a degradação de uma solução contendo 20ppm de azul de metileno é representada pelas curvas da Figura 6.25, que resulta das medidas de absorbância no espectro UV-Vis da solução de azul de metileno, logo após a dispersão do catalisador com o uso de ultra-som. Os tempos de exposição UV foram de 2,5, 5,0, 7,5, 10, 15, 30 e 45 minutos.

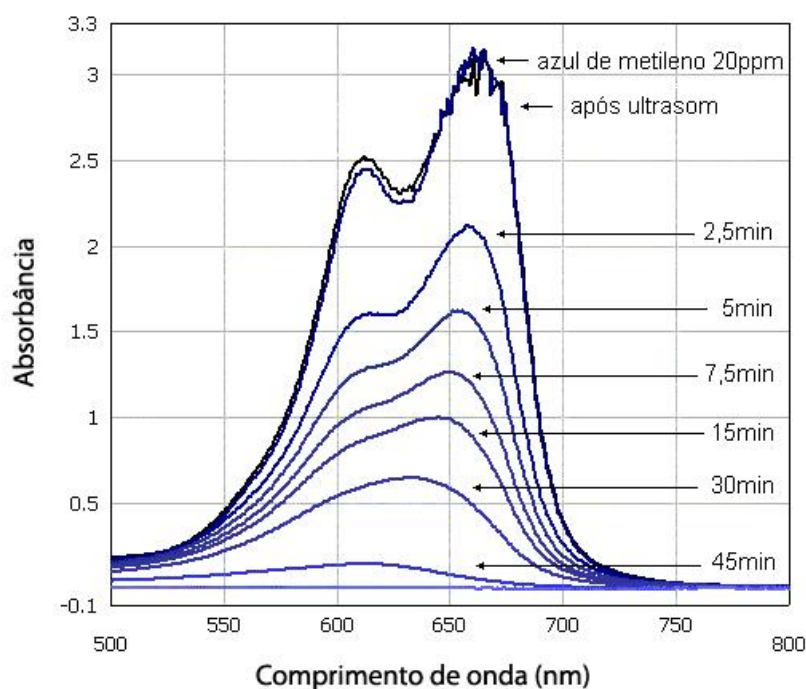


Figura 6.25. Curva de degradação de solução contendo 20ppm de azul de metileno com o catalisador P25.

Pela Figura 6.25, após o início da irradiação de UV observa-se uma queda

significativa na absorbância dos picos característicos do azul de metileno. Contudo, comparando-se com a curva de simples diluição, Figura 5.6, verifica-se que a degradação fotocatalítica difere desta, pois na fotocatalise, grupos funcionais são atacados e destruídos, podendo levar à formação de diferentes grupos cromóforos, o que não ocorre na simples diluição, onde todos os compostos característicos do azul de metileno estão presentes.

Percebe-se que o segundo pico mais intenso no espectro, em torno de 610nm, parece ser o mais afetado pela ação do fotocatalisador e, o azul de metileno que a princípio possuía dois picos bem definidos, passa a apresentar uma faixa ampla de absorbância.

Observa-se também um deslocamento do pico de maior absorbância. A Figura 6.26 evidencia mais claramente este comportamento, que se deve principalmente a novos grupos cromóforos formados durante a fotocatalise, que absorvem em comprimentos de onda distintos dos componentes iniciais do corante, segundo o trabalho de Rizzo *et al*^[137].

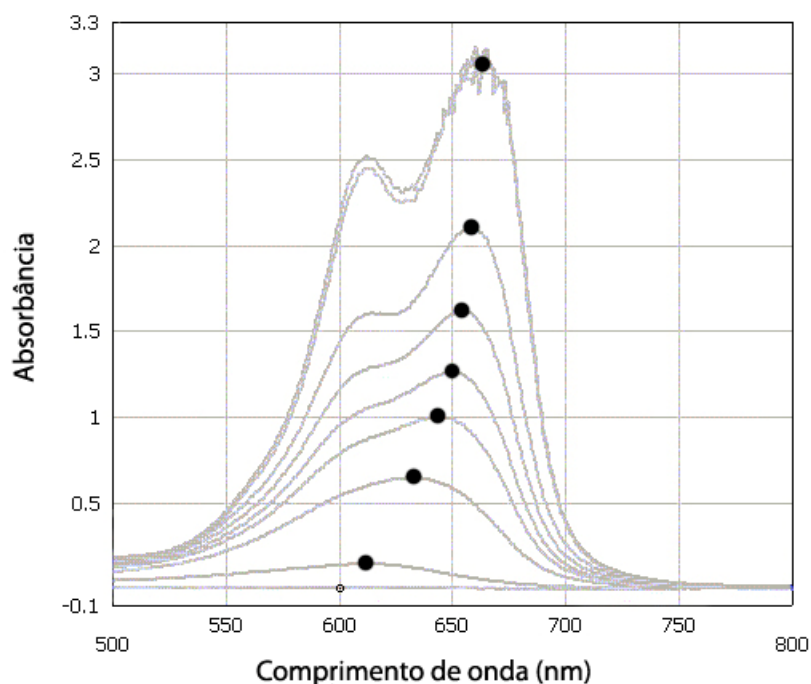


Figura 6.26. Deslocamento do pico mais intenso na curva de degradação de solução de azul de metileno com o catalisador P25.

O resultado dos ensaios comparativos de fotocatalise de uma solução de 20ppm de azul de metileno com fibras tratadas termicamente a 450, 500, 550, 600, 650 e 700°C, é

apresentado na Figura 6.27 por curvas de medidas de transmitância das amostras retiradas em períodos determinados para cada um destes ensaios. Na mesma Figura 6.27, é inserida a curva obtida para a amostra de P25.

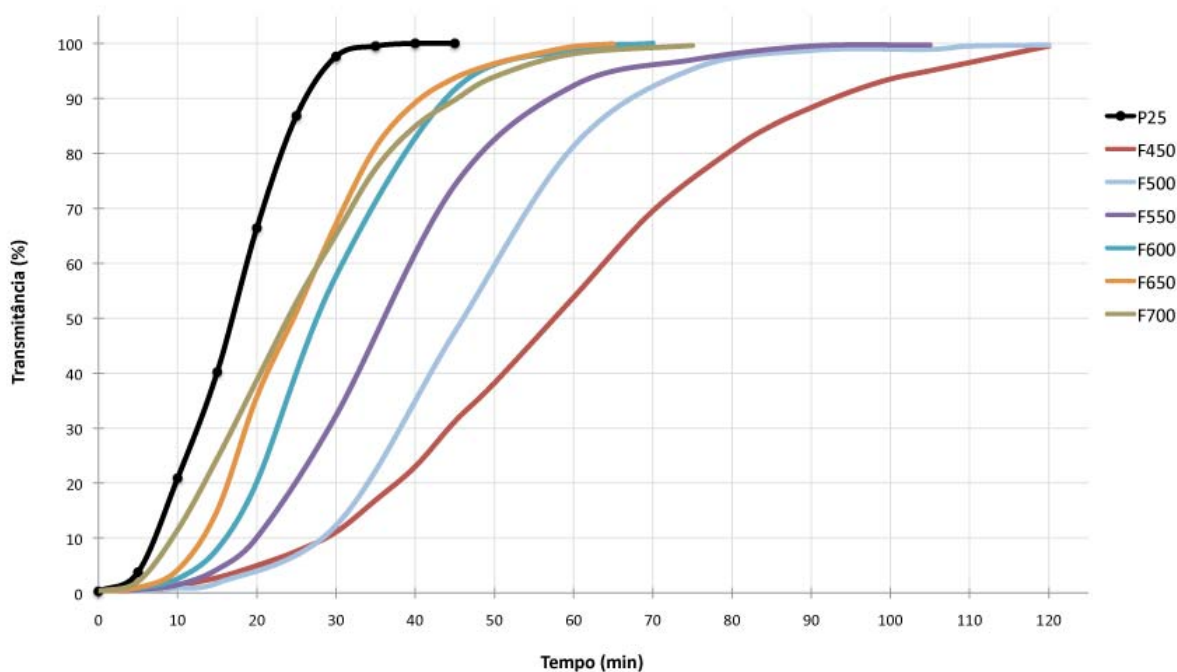


Figura 6.27. Transmitância das soluções com fibras com tratamento térmico e o padrão P25 contendo azul de metileno após a irradiação com luz UV.

Tabela 6.9. Comparação entre os tempos até atingir-se a descoloração máxima da solução de azul de metileno e a área superficial específica.

Amostra	Tempo até máxima transmitância (min)	Área superficial específica (m²/g)
F450	120	90,2
F500	120	102,9
F550	105	110,4
F600	70	115,4
F650	65	142,1
F700	75	92,6
P25	45	50 ± 15

Todas as fibras obtidas por *electrospinning*, independente de sua temperatura de tratamento térmico, apresentaram atividade fotocatalítica. A eficiência da fotocatalise pode ser medida pelo tempo em que cada amostra levou para degradar completamente o composto corante em solução, atingindo a transmitância máxima. A Tabela 6.9 resume os valores obtidos.

O padrão P25, nas condições do ensaio, apresentou o menor tempo para descoloração da solução de azul de metileno, 45 minutos. As fibras, cujo tratamento térmico foi realizado a 450°C, apresentaram a menor atividade fotocatalítica, levando 120 minutos para atingir transmitância máxima.

Os resultados obtidos de atividade catalíticas para as fibras das formulações de PVP (1:1) podem ser associados à características das fibras resultantes do tratamento térmico, como cristalinidade e área superficial. De fato, o trabalho de Inagaki *et al.*^[135] afirma que a cristalinidade da anatase tem uma influência importante na atividade fotocatalítica deste material.

A Figura 6.28 apresenta para as diferentes temperaturas de tratamento térmico a relação entre a área superficial e o tempo até se atingir a máxima transmitância (total degradação do corante).

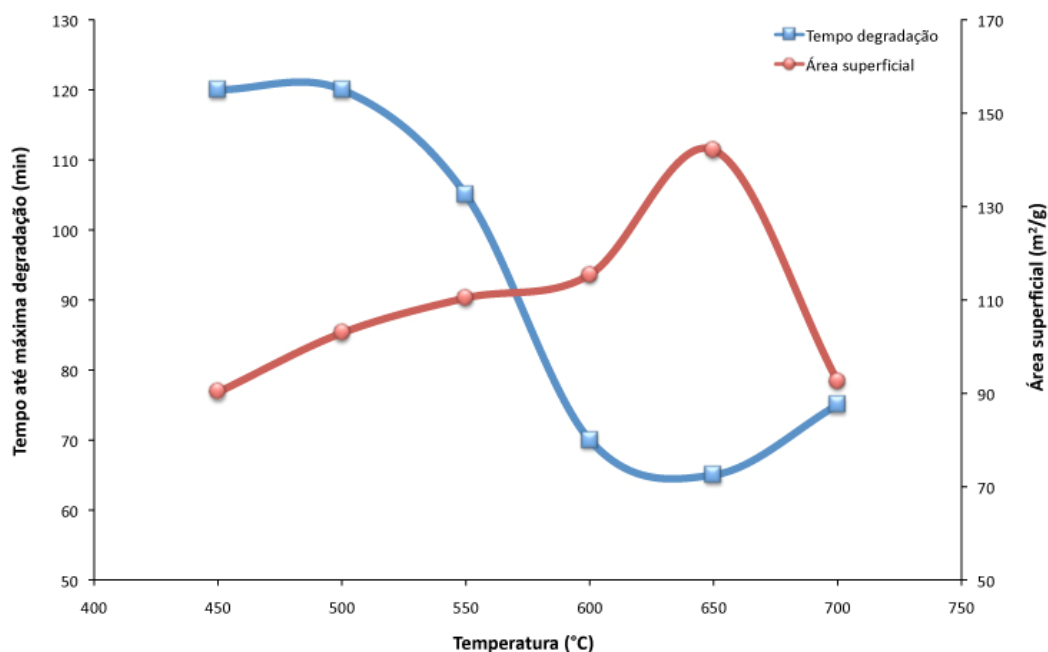


Figura 6.28. Relação entre a temperatura de tratamento térmico, área superficial e tempo até a degradação total do corante azul de metileno.

De acordo com a análise da Figura 6.28 para as fibras, houve uma máxima eficiência, 65 minutos até a máxima descoloração, com a temperatura de 650°C, onde se observa também a maior área superficial ($142,1\text{m}^2/\text{g}$), sendo a fase presente anatase. Fibras com tratamento térmico a 700°C revelaram uma queda na eficiência, com tempo até a máxima descoloração de 75 minutos. Possivelmente, dois fatores contribuíram para este fenômeno: a diminuição da área superficial, $92,6\text{m}^2/\text{g}$, e da porosidade ocasionada pelo início de processos de sinterização e, a formação da fase rutilo, que possui baixa atividade catalítica.

De outra maneira, deve-se considerar que o azul de metileno é um corante catiônico. Sabe-se que as cargas superficiais afetam a atividade fotocatalítica da titânia. Para observar este efeito, escolheu-se o corante alaranjado de metila, que possui caráter aniônico. A Figura 6.29 apresenta o resultado do ensaio de fotocatalise em comparação com o TiO_2 P25, utilizando o corante alaranjado de metila, cuja concentração inicial foi de 20 ppm.

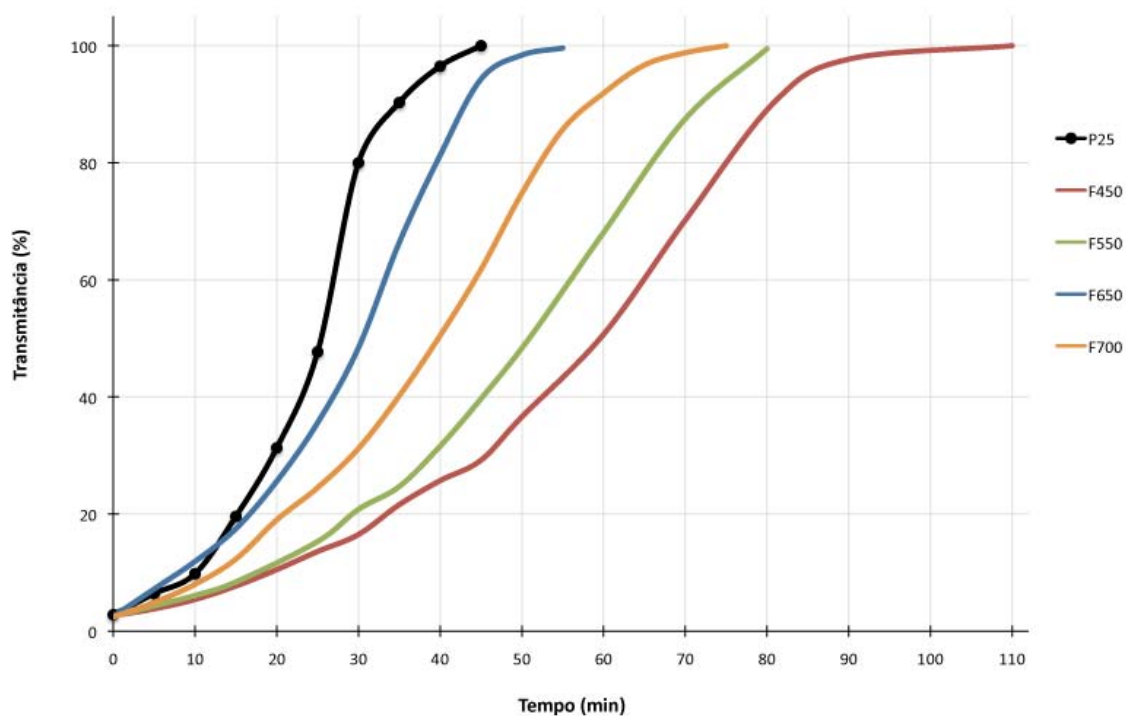


Figura 6.29. Variação da transmitância das fibras obtidas por *electrospinning* (PVP F(1:1)) com tratamento térmico e o padrão P25 contendo alaranjado de metila após a irradiação com luz UV.

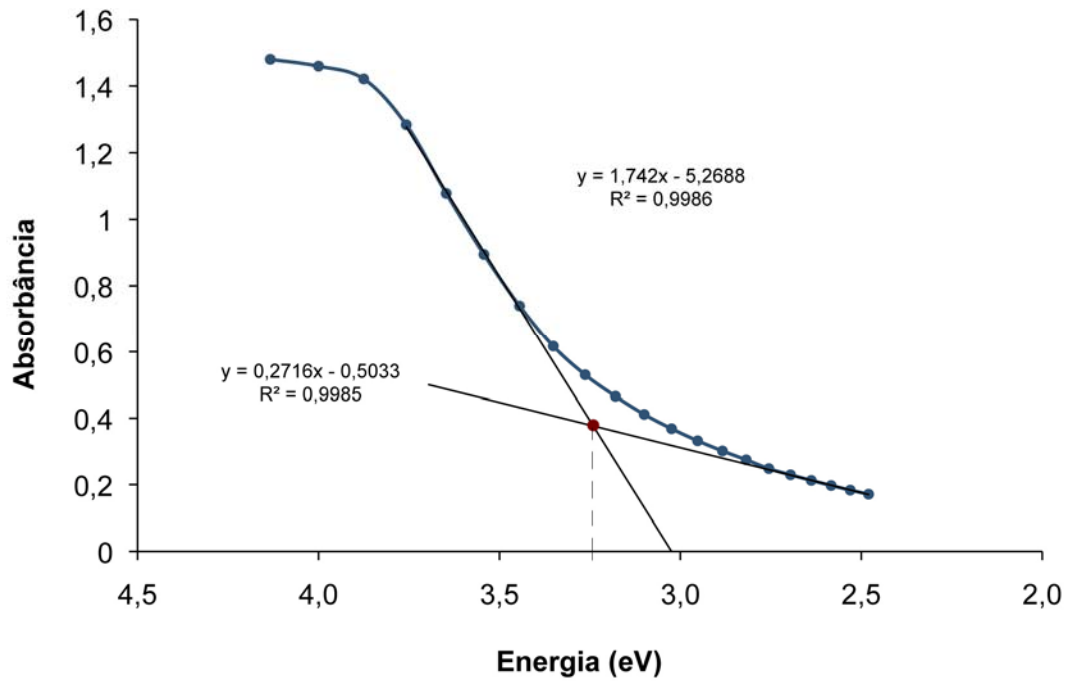
É interessante notar que o padrão P25 obteve o mesmo tempo para descoloração máxima (45 minutos), tanto para o corante azul de metileno, quanto para o alaranjado de metila.

O efeito da temperatura de tratamento térmico foi semelhante ao discutido para o corante azul de metileno, mas no caso do alaranjado de metila, os tempos para a degradação foram um pouco menores, isto é, as fibras se mostraram um pouco mais eficientes para o corante aniônico que para o catiônico (azul de metileno). A Tabela 6.10 apresenta uma comparação entre os tempos até a máxima descoloração para ambos os corantes, em relação à temperatura de tratamento térmico, incluindo os valores para P25.

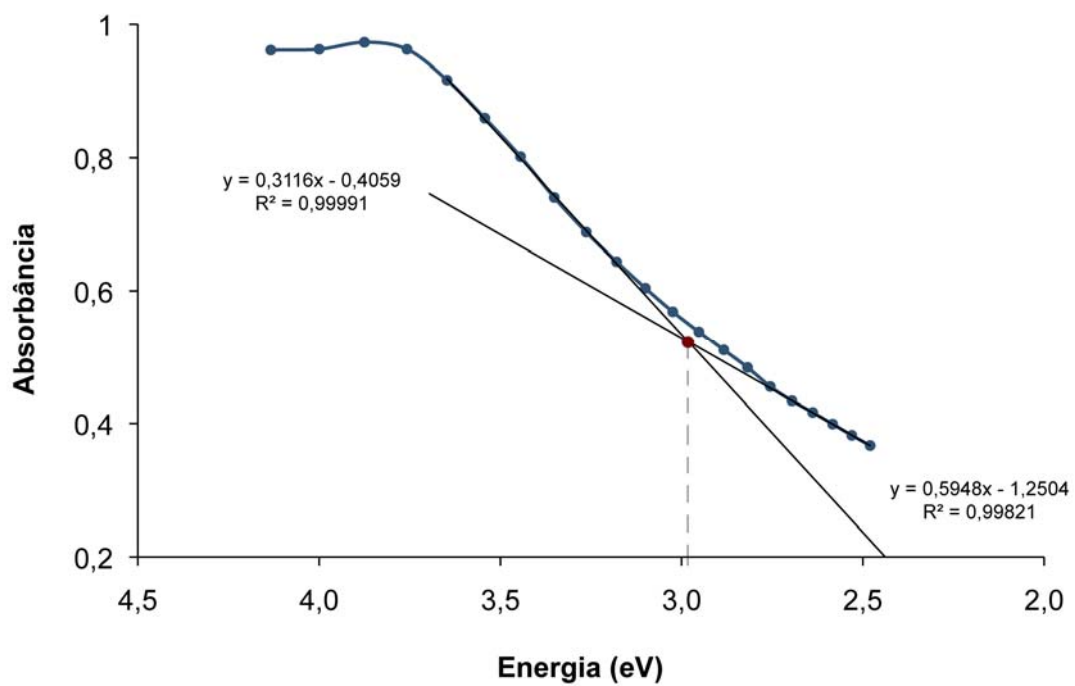
Tabela 6.10. Comparação entre os tempos até atingir-se a descoloração máxima da solução de azul de metileno e alaranjado de metila.

Amostra	Tempo até máxima transmitância (min)	
	Azul de metileno	Alaranjado de metila
450	120	110
550	105	80
650	65	55
700	75	75
P25	45	45

Através da análise do perfil de absorvância entre 200 e 500nm de uma suspensão aquosa de P25 e de outra contendo as fibras com tratamento térmico a 650°C, Figura 6.23a e Figura 6.23b, respectivamente, foi estimado o *gap* de energia para cada um dos semicondutores, de acordo com a metodologia utilizada por Martínez-Castañón^[136]. Os valores estimados são 3,28eV para o P25, semelhante ao encontrado na literatura^[94] e, 2,98eV para as fibras. Com esta estimativa de *gap* de energia, pode-se entender que as fibras absorvem já na faixa de radiação do visível (416,3nm), enquanto o P25 na faixa do UV (378,2nm). Estes valores podem explicar as diferenças de atividade fotocatalítica no experimento realizado entre o TiO₂ P25 e as fibras sintetizadas por *electrospinning*, que apesar de uma área superficial muito maior possui uma atividade fotocatalítica menor.



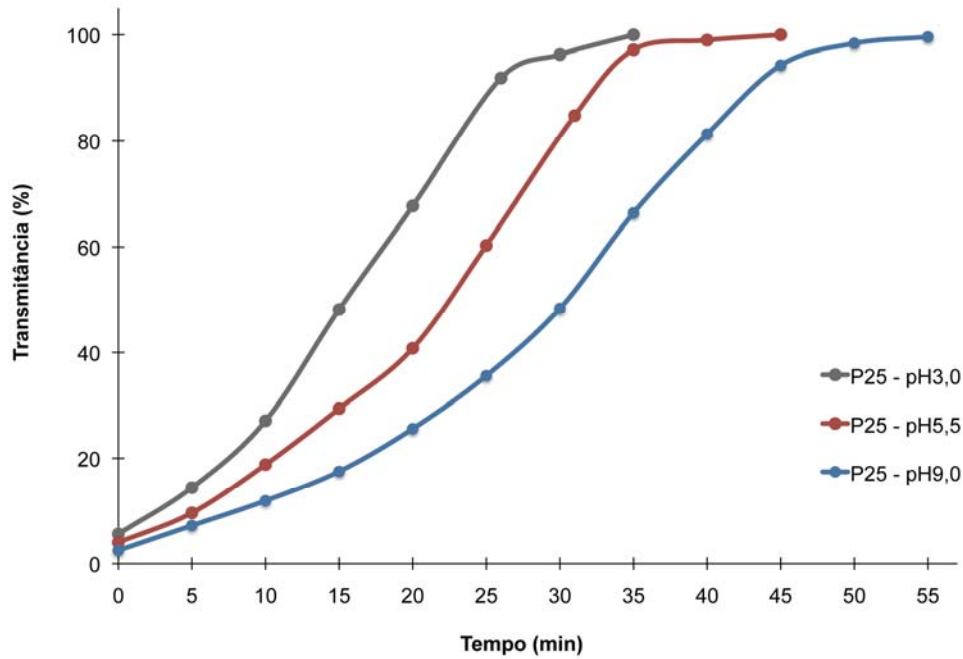
(a)



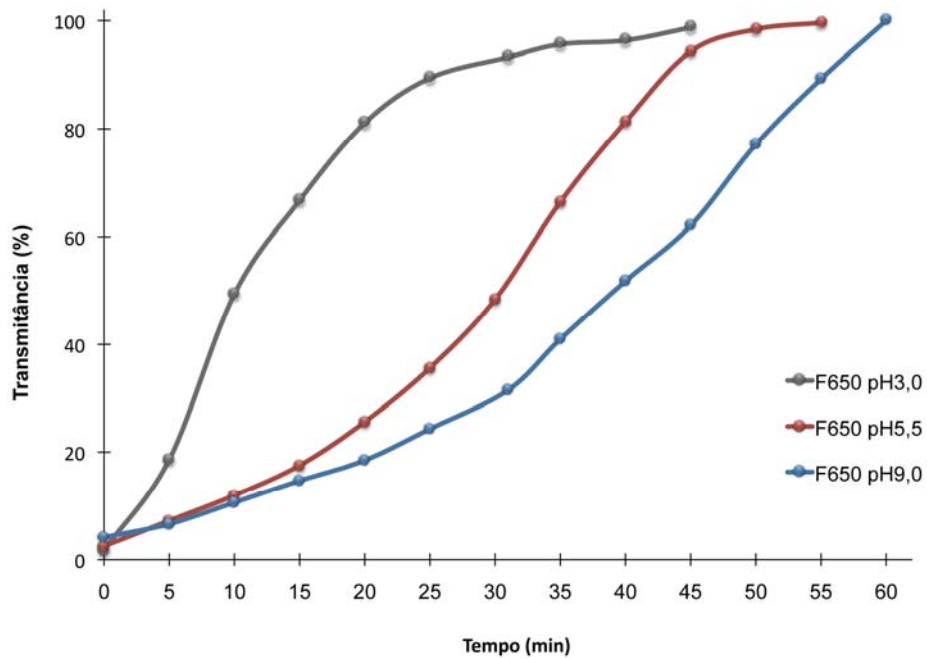
(b)

Figura 6.23. Estimativa do gap de energia (a) TiO₂ P25; (b) fibras com tratamento térmico a 650°C.

A Figura 6.24 a e b apresenta o resultado do ensaio de fotocatalise para diferentes pHs da solução contendo 20ppm de alaranjado de metila após irradiação com luz UV, utilizando padrão TiO_2 P25 e as fibras com tratamento térmico a 650°C , respectivamente.



(a)



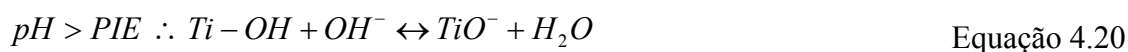
(b)

Figura 6.24. Transmitância das soluções contendo alaranjado de metila, em diferentes pHs, após a irradiação com luz UV. (a) padrão TiO_2 P25; (b) fibras tratadas à 650°C .

Sabe-se que o pH da solução onde o catalisador TiO₂ está disperso tem papel importante na cinética da fotocatalise. Para avaliar este aspecto, foi utilizada a solução de alaranjado de metila a 20ppm com adição de solução 30% de NaOH para ajuste do pH na faixa alcalina e HNO₃ na faixa ácida. Inicialmente, a solução de alaranjado de metila possui um pH 5,5.

Observou-se um efeito bastante significativo do pH na eficiência do catalisador em ambos os casos. A maior eficiência é encontrada em pH ácido, o que é corroborado pelo fato de que o pH de soluções aquosas afeta significativamente o tamanho de partícula em suspensão, a carga da superfície, e as posições limites de banda do TiO₂ ^[104].

O pH no qual a superfície do TiO₂ está descarregada é cerca de 7. Acima e abaixo deste valor, o catalisador é carregado positiva ou negativamente (Equação 4.19 e Equação 4.20).



Em pHs ácidos, a partícula se encontra carregada positivamente. Sabe-se que durante o processo de fotocatalise, um receptor de elétrons deve sempre estar presente, a fim de diminuir a recombinação interna destes e, manter um radical livre apto para atacar o corante. Uma carga positiva na superfície pode agir como um receptor de elétrons, aumentando a eficiência do catalisador.

7. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho, pode-se inferir as seguintes conclusões:

Quanto à obtenção de fibras pelo processo de *electrospinning*:

- O polímero é o elemento fundamental para que ocorra o processo de *electrospinning*. As moléculas dos polímeros são longas e enoveladas em estruturas complexas e, mesmo em solução, muito deste enovelamento persiste. Esta característica é em muito responsável pelo componente elástico na resposta de um material à tensão. O grau de enovelamento das cadeias é um fator importante para o processo de *electrospinning*, pois durante o trajeto entre a agulha e o coletor, a força do campo elétrico irá estirar as cadeias dos polímeros dando origem às fibras. Polímeros com maiores pesos moleculares, como o PVP, levaram a formação de fibras com superfície suave e ausência de gotículas entre as fibras.
- Ao se adicionar os sais que vão formar, após o tratamento térmico, fibras cerâmicas, o comportamento das soluções poliméricas é alterado. O sal se liga às cadeias do polímero em solução atuando como um agente de ligação. Por esta razão, a viscosidade das soluções contendo sal tende a aumentar. A formação de ligações cruzadas depende do íon, do tempo e da concentração dos sais adicionados. Os íons afetam a solução principalmente em seu comportamento reológico e em sua condutividade iônica.
- Pode-se observar que a condutividade iônica da solução é um fator muito importante na formação de fibras pelo processo de *electrospinning*. Condutividades iônicas elevadas como as encontradas nos sistemas aquosos contendo POE, de ambos os sais, levaram à formação de gotículas no coletor. Para condutividades iônicas significativamente menores, como as encontradas nos sistemas alcoólicos dos polímeros PVB e PVP, há a formação de fibras. Em certas condições estas fibras permaneceram com algumas gotículas presas ao longo de seu comprimento, sendo provavelmente causadas pela elevada viscosidade desses sistemas.
- A solução PVP 10% mostrou-se bastante eficiente na formação de fibras

homogêneas e de boa qualidade, mesmo com a adição de um sal e ácido acético. A associação entre sua condutividade iônica e viscosidade baixas, mas suficientes, é adequada para que ocorra o processo de *electrospinning*, formando fibras isoladas, bastante isentas de solvente e homogêneas no coletor.

- Conclui-se que a viscosidade das soluções poliméricas aumenta com a adição de sais. A condutividade também aumenta, mas os sistemas aquosos são mais sensíveis a esta mudança que os sistemas alcoólicos devido à maior dissociação dos sais na água.
- A tensão elétrica aplicada entre o capilar e o coletor é um elemento crucial no processo de *electrospinning*. A alta tensão induz cargas na solução necessárias para iniciar o processo de formação do cone de Taylor, quando as forças eletrostáticas superarem a tensão superficial da solução. Contudo, é a intensidade do campo elétrico que dá a dimensão da força de estiramento atuante no jato fluido. Com uma mesma tensão aplicada pode-se variar o valor da intensidade do campo elétrico, variando-se a distância entre o capilar e o coletor. Esta distância determina o tempo de secagem do material, portanto deve ser grande o suficiente para proporcionar a maior evaporação do solvente possível, mas pequena o suficiente para promover a formação de um jato estável.
- O capilar em geral determina o tamanho da gota, e, portanto, a quantidade de material, que será submetida ao campo elétrico. Logo, o diâmetro do capilar parece ser um fator importante na obtenção de fibras com reduzido diâmetro.

Quanto às fibras de TiO_2 obtidas pelo processo de *electrospinning*:

- Foi possível obter fibras de TiO_2 a partir de soluções poliméricas contendo PVP.
- A composição do sistema a ser submetido ao processo de *electrospinning* e o tratamento térmico afetam as características das fibras de TiO_2 .
- O diâmetro das fibras sem tratamento térmico varia com a quantidade de polímero adicionado ao sistema: formulações com maior quantidade de

polímero levaram a obtenção de fibras com maior diâmetro, 525nm, e uma menor quantidade de polímero formou fibras com diâmetro médio de 150nm.

- O tratamento térmico reduz o diâmetro das fibras, principalmente devido a remoção dos componentes orgânicos.
- O tratamento térmico também teve influência sobre a cristalinidade e o tamanho dos cristalitos das fibras. As fibras apresentaram um desenvolvimento de sua cristalinidade acompanhando o tratamento térmico. Fibras sem calcinação apresentam-se amorfas e, com tratamento acima de 450°C a fase anatase pôde ser detectada. O tratamento térmico acima de 700°C deu origem ao início da formação da fase rutilo.
- O tamanho de cristalito da fase anatase, quando as fibras foram tratadas termicamente a 500°C variou com a concentração de polímero. Maiores quantidades de polímero levaram a maiores tamanhos de cristalito (16nm) e menores quantidades de polímero formaram cristalitos da ordem de 8,4nm. Uma razão intermediária de polímero de sal formou cristalitos de 10,4nm.
- Com tratamento térmico de 700°C, a fase anatase apresentou tamanho médio de cristalito de 20nm, independente da composição inicial do sistema.
- A quantidade de polímero influi na fração de rutilo formada após tratamento térmico a 700°C. Maiores quantidade de polímero apresentam apenas a fase anatase, enquanto menores quantidades formam fibras contendo 42% de anatase e 58% de rutilo.
- As fibras apresentaram um aumento da área superficial com o aumento da temperatura de tratamento térmico. A maior área superficial foi obtida para fibras tratadas à 650°C, 142,1m²/g. O tratamento em temperatura superior, 700°C, levou a um decréscimo na área superficial, 92,6m²/g, devido ao início de processos de sinterização.
- De uma maneira geral, a quantidade de polímero na solução submetida ao processo de electrospinning leva a um aumento no diâmetro das fibras e ao aumento no tamanho dos cristalitos e na formação das fases.
- De uma maneira geral, o tratamento térmico levou a uma diminuição do diâmetro das fibras, a um aumento da cristalinidade e do tamanho dos

cristalitos além do aumento da área superficial até 650°C.

Quanto à atividade fotocatalítica das fibras de TiO₂ obtidas:

- Há degradação dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila sobre a ação do catalisador padrão P25 e das fibras obtidas por *electrospinning*.
- O padrão P25 degrada completamente 20ppm de corante, tanto o azul de metileno quanto o alaranjado de metila, em solução aquosa em 45 minutos de irradiação com luz UV.
- As fibras apresentaram eficiências menores, tempos maiores para a degradação total dos corantes, para ambos os corantes, se comparadas ao padrão P25.
- O pH tem uma influência forte sobre o processo de fotocatalise do corante alaranjado de metila. Para as fibras, em pH 3,0 o tempo de degradação total é de 45 minutos e em pH 9,0 é de 60 minutos.
- De uma maneira geral, o aumento da temperatura de tratamento térmico, acompanhada pelo aumento da cristalinidade e da área superficial, se mostrou eficaz no aumento da eficiência das fibras como catalisador.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização deste trabalho, pode-se sugerir como trabalhos futuros:

- Estudo da degradação fotocatalítica, utilizando fibras obtidas por *electrospinning*, de outros compostos como óleos e compostos aromáticos;
- Dopagem das fibras de TiO₂ com íons como Si, Zr, Sn, W e Ce, a fim de melhorar sua atividade fotocatalítica;
- Estudo sobre o valor do gap de energia das fibras sintetizadas por *electrospinning*. Determinação dos valores de energia das bandas de condução e valência.
- Estudos sobre o efeito do pH sobre as fibras: potencial zeta e formação de aglomerados.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Formhals A., Process and apparatus for preparing artificial threads. US Patent. 1,975,504. 1934
2. McKee, M.G., Elkins, C.L. and Long, T.E., Influence of self-complementary hydrogen bonding on solution rheology/electrospinning relationships. *Polymer*, 45, 8705-8715. 2004.
3. Lim, T.C., Kotaki, M., Young, T.K.J., Fujihara, K. and Ramakrishna, S. Recent advances in tissue engineering of electrspun nanofibers. *Material Technology*, 19, 20-27. 2004.
4. Cloupeau, M. and Prunet-Foch, B., Electrostatic spraying of liquids: main functioning modes, *Journal of Electrostatic*. 1990, 25, 165-184.
5. Azad, A. M.; Matthews, T.; Swary, J. Processing and characterization of electrospun Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 (YSZ) and Gd_2O_3 -doped CeO_2 (GDC) nanofibers. *Materials Science and Engineering B*, v. 123, pp. 252-258, 2005.
6. Shao, C. Guan, H. Liu, Y, Gong, J, Yu, N., Yang, X., A Novel method for making ZrO_2 nanofibers via an electrospinning technique. *Journal of Chrystal Growth*, 267, 380-384. 2004.
7. Hume-Rothery, W., Smallman, R. W. and Haworth, C. W., *The Structure of Metals and Alloys*, The Institute of Metals, London, 1969.
8. Azad, A. M. Fabrication of yttria-stabilized zirconia nanofibers by electrospinning. *Materials Letters*, v. 60 pp. 67-72, 2006.
9. Sigmund, W., Yuh, J., Park1,H., Maneeratana,V., Pyrgiotakis,G., Daga,A., Taylor, J. and Nino, J.C., Processing and Structure Relationships in Electrospinning of Ceramic Fiber Systems, *Journal of the American Ceramic Society*, 89, 395, 2006.
10. Pyda, M. and Wunderlich, B., Reversible and Irreversible Apparent Heat Capacities of Poly(carbonyl-alt-ethylene-co-propylene) by Temperature-modulated Differential Scanning Calorimetry. In: Proc. 28th NATAS Conf. in Orlando, FL, Oct. 4-6, K. J. Kociba and T. Kirchner-Jean, 28, 791-796, 2000.
11. Baumgarten, P. K., Electrostatic Spinning of Acrylic Microfiber. *Journal of Colloid Interf. Science*, 6, 64-94, 1971.
12. He, J. H.; Wan, Y. Q.; Yu, J. Y. Application of vibration technology to polymer electrospinning. *J. Nonlinear Sciences and Numerical Simulation*, v. 5(3), pp. 253-262, 2004.
13. Darrell H. Reneker, Alexander L. Yarin. Electrospinning jets and polymer nanofibers, *Polymer*, Volume 49, Issue 10, 13 May 2008, Pages 2387-2425
14. Comini. E.; Faglia, G.; Sberveglieri, G.; Calestani, D.; Zanotti, L.; ZHA, M. Tin oxide nanobelts electrical and sensing properties. *Sensors and Actuators B*, v. 111-112 pp. 2-6, 2005.
15. Demir, M. M., Yilgor, I., Yilgor, E. and Erman, B. Electrospinning of polyurethane fibers. *Polymer*, 43, 3303-3309. 2002.

16. Hendricks, C. D., Jr., Carson, R.S., Hogan, J.J., Schneider, J.M. *AIAA Journal*, 2, 955, 1964.
15. Huang, Z.M., Zhang, Y.Z., Ramakrishna, S. and Lim, C.T., Electrospinning and mechanical characterization of gelatin nanofibers. *Polymer*, 45, 5361-5368. 2004.
17. Das, N.; Halder, A. K.; Sen, J. M. A.; Maiti, H. S. Sonochemically prepared tin-dioxide based composition for methane sensor. *Materials Letters*, Volume 60, Issue 8, April 2006, pp. 991-994.
18. Viricelle, J. P.; Pauly, A.; Mazet, L.; Brunet, J.; Bouvet, M.; Varenne, C.; Pijolat, C. Selectivity improvement of semi-conducting gas sensors by selective filter for atmospheric pollutants detection. *Materials Science and Engineering C*, Volume 26, Issues 2-3, March 2006, Pages 186-195.
19. Wilhelm, O. Electrohydrodynamic spraying – Transport, mass and heat transfer of charged droplets and their application to the deposition of thin functional films. Tese de Doutorado, Swiss Federal Institute of Technology Zurich – Zurich, 2004.
20. Friedrikh, S. V.; Yu, J. H.; Brenner, M. P.; Rutledge, G. C. Controlling the fiber diameter during electrospinning. *Physical Review Letters*, v. 90, n. 14, pp. 144502 1-4, 2003.
20. Zufan, R.; Megaridis, C. Electrospinning of nanofibers. Report – Laboratory for Droplet and Particle Technology, University of Illinois, Chicago, 2005.
21. R. P. A. Hartman, J. C. M. Marijnissen, B. Scarlett. *Journal of Aerosol Science*, Volume 28, Supplement 1, September 1997, Pages S527-S528.
22. He, W., Ma, Z. W., Young, T., Teo, W. E. and Ramakrishna, S. Fabrication of collagen-coated biodegradable copolymer nanofiber and their potential for endothelial cell growth. *Biomaterials*, 43, 3303-3309. 2002.
23. Ramakrishna, S.; Fujihara, K.; Teo, W. E.; Lim, T. C.; Ma, Z. An introduction to Electrospinning and Nanofibers. World Scientific Publishing Co. 1a. ed. 2005.
24. Rabolt, J., Galvin, M., Kiick, K., Pochan, D., Sun, J., Wagner, N., Enhancing the Properties of Nanoscale Electrospun Polymer Fibers Through Chemical Architecture, Surface Texturing and Optimization of Processing Protocols, Nanoscale Science and Engineering Grantees Conference, Dec 16-18, 2003, Delaware, USA.
25. Kameoka, J., Czaplewski, D., Liu, H. and Craighead, H.G., Polymeric nanowire architecture. *Journal of Material Chemistry*, 14, 1503-1505. 2004.
26. Gregory C. Rutledge, Sergey V. Fridrikh. Formation of fibers by electrospinning. *Advanced Drug Delivery Reviews*, Volume 59, Issue 14, 10 December 2007, Pages 1384-1391
27. G. C. Rutledge, Y. M. Shin, M. M. Hohman, M. P. Brenner. Experimental characterization of electrospinning: the electrically forced jet and instabilities *Polymer*, Volume 42, Issue 25, December 2001, Pages 09955-09967

28. Wilhelm, O. Electrohydrodynamic spraying – Transport, mass and heat transfer of charged droplets and their application to the deposition of thin functional films. Tese de Doutorado, Swiss Federal Institute of Technology Zurich – Zurich, 2004.
29. Gregory C. Rutledge, Jian H. Yu, Sergey V. Fridrikh. The role of elasticity in the formation of electrospun fibers. *Polymer*, Volume 47, Issue 13, 14 June 2006, Pages 4789-4797.
30. G. Larsen, R. Velarde-Ortiz, K. Minchow, A. Barrero, I.G. Loscertales, A method for making inorganic and hybrid (organic/inorganic) fibers and vesicles with diameters in the submicrometer and micrometer range via sol-gel chemistry and electrically forced liquid jets, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 1154–1155.
31. H. Guan, C. Shao, Y. Liu, N. Yu, X. Yang, Fabrication of NiCo₂O₄ nanofibers by electrospinning, *Solid State Communication*, 131, 107–109, 2004.
32. H. Guan, C. Shao, S. Wen, B. Chen, J. Gong, X. Yang, A novel method for preparing Co₃O₄ nanofibers by using electrospun PVA/cobalt acetate composite fibers as precursor, *Mater. Chem. Phys.* 82 (2003) 1002–1006.
33. H. Guan, C. Shao, B. Chen, J. Gong, X. Yang, A novel method for making CuO superfine fibres via an electrospinning technique, *Inorg. Chem. Commun.* 6 (2003) 1409–1411;
34. N. Dharmaraj, H.C. Park, B.M. Lee, P. Viswanathamurthi, H.Y. Kim, D.R. Lee, Preparation and morphology of magnesium titanate nanofibres via electrospinning, *Inorg. Chem. Commun.* 7 (2004) 431–433.
35. H. Guan, C. Shao, S. Wen, B. Chen, J. Gong, X. Yang, Preparation and characterization of NiO nanofibers via an electrospinning technique, *Inorg. Chem. Commun.* 6 (2003) 1302–1303.
36. C. Shao, X. Yang, H. Guan, Y. Liu, J. Gong, Electrospun nanofibers of NiO/ZnO composite, *Inorg. Chem. Commun.* 7 (2004) 625–627.
37. N. Dharmaraj, H.C. Park, C.K. Kim, H.Y. Kim, D.R. Lee, Nickel titanate nanofibers by electrospinning, *Mater. Chem. Phys.* 87 (2004) 5–9.
38. P. Viswanathamurthi, N. Bhattarai, H. Kim, D. Lee, S. Kim, M. Morris, Preparation and morphology of niobium oxide fibres by electrospinning, *Chem. Phys. Letters* 374 (2003) 79–84.
39. P. Viswanathamurthia, N. Bhattarai, H.Y. Kim, D.I. Cha, D.R. Lee, Preparation and morphology of palladium oxide fibers via electrospinning, *Materials Letter* 58 (2004) 3368–3372.
40. P. Viswanathamurthi, N. Bhattarai, C.K. Kim, H.Y. Kim, D.R. Lee, Ruthenium doped TiO₂ fibers by electrospinning, *Inorg. Chem. Commun.* 7 (2004) 679–682.
41. Kani, K., Murakami, H., Watari, K., Tsuzuki, A., Torii, Y., Sol-gel processing and pyroelectric properties of lanthanum-modified PbTiO₃ thin films, *Journal of Material Science*

Letters, n.11, p. 1605-1607, 1992.

42. C. Shao, H. Guan, Y. Liu, J. Gong, N. Yu, X. Yang, A novel method for making ZrO_2 nanofibres via an electrospinning technique, *J. Cryst. Growth* 267 (2004) 380–384.

43. X. Yang, C. Shao, H. Guan, X. Li, J. Gong, Preparation and characterization of ZnO nanofibers by using electrospun PVA/zinc acetate composite fiber as precursor, *Inorg. Chem. Commun.* 7 (2004) 176–178.

44. P. Viswanathamurthi, N. Bhattarai, H.Y. Kim, D.R. Lee, Vanadium pentoxide nanofibers by electrospinning, *Scripta Mater.* 49 (2003) 577–581.

45. S.F. Fennessey, R.J. Farris, Fabrication of aligned and molecularly oriented electrospun polyacrylonitrile nanofibers and the mechanical behavior of their twisted yarns, *Polymer* 45 (2004) 4217–4225.

46. Feltre, R., *Química, V. 2 - Físico-química*. Ed. Moderna pp. 67-76. 1995.

47. Larsen, G., Spretz, R. and Velarde-Ortiz, R. Use of coaxial gas jackets to stabilize Taylor cones of volatile solutions and to induce particle-to-fiber transitions. *Advanced Materials*, 16, 166-169. 2004.

48. Yaghi, O. M., Li, G., Li, H. Li, Crystal Growth of Extended Solids by Nonaqueous Gel Diffusion, *Chemistry Mater.* 1997, 9, 1074-1076

49. Shoup, R., Sol-Gel Process, *Engineered Materials Handbook. V. 4 Ceramics and Glasses*, ASM International, pp. 446-451, 1991.

50. Y. Xia, D. Li, Y. Wang, , Electrospinning of polymeric and ceramic nanofibers as uniaxially aligned arrays, *Nano Letters* 3 (2003) 1167–1171;

51. Yoldas, B. E., Al_2O_3 sol preparation from alkoxides, *American Ceramic Society Bulletin*, 1975, 54, 289–290.

52. Dumeignil, F.; Sato, K.; Imamura, M.; Matsubayashi, N.; Payen, E. E Shimada, H. Modification of structural and acidic properties of sol-gel-prepared alumina powders by changing the hydrolysis ratio. *Applied Catalysis A: General*, 6361, pp 1-11, 2002.

53. Zhao-Xia Guo, Jian-Wei Lu, Yong-Liang Zhu, , Ping Hu, Jian Yu Electrospinning of sodium alginate with poly(ethylene oxide). *Polymer*, Volume 47, Issue 23, 30 October 2006, Pages 8026-803.

54. Mauritz, K. Sol-Gel Technology. *Chemat Technology, Inc.* 1998. (<http://www.solgel.com>, acessado em 20/06/2008.)

55. Lima, P.T., Bertran, C.A., Thim, G.P., Rotas de síntese e a homogeneidade dos precursores de mulita e cordierita, *Química Nova*, v.21, n.5, São Paulo, set./out. 1998.

56. Kani, K., Murakami, H., Watari, K., Tsuzuki, A., Torii, Y., Sol-gel processing and pyroelectric proprieties of lanthanum-modified $PbTiO_3$ thin films, *Journal of Material Science Letters*, n.11, p. 1605-1607, 1992.

57. Pradhan, J. K.; Bhattacharya, I. N.; Das, S. C.; Das, R. P. E Panda, R. K. Characterisation of fine polycrystals of metastable α -alumina obtained through a wet chemical precursor synthesis. *Materials Science & Engineering B77*, pp. 185-192, 2000.
58. Hsiang, H-I, Lin, S-C., Effects of aging on the phase transformation and sintering properties of TiO₂ gels, *Materials Science and Engineering A*, n. 380, pp. 67-72, 2004.
59. Galembeck, A.; Aluminum polyphosphate gels structural evolution probed by NMR spectroscopy, *Journal of Brazilian Chemistry Society*, v.14, n.6, São Paulo, nov./dez. 2003.
60. Hsiang, H-I, Lin, S-C., Effects of aging on the phase transformation and sintering properties of TiO₂ gels, *Materials Science and Engineering A*, n. 380, pp. 67-72, 2004.
61. Haiyang Yang, Yunfei Yan, Pingping Zhu, Hao Li, Qingren Zhu, Chenggao Fan. Studies on the viscosity behavior of polymer solutions at low concentrations. *European Polymer Journal* 41 (2005) 329–340.
62. Klein, L., Sol-Gel Process, *Engineered Materials Handbook, V. 4 Ceramics and Glasses*, ASM International, pp. 209-213, 1991.
63. Norma Brasileira ABNT/ TB 293.
64. Norma Brasileira NBR 13370.
65. Guang, J., Sun, X., Synthesis and sintering behavior of a nanocrystalline α -alumina powder, *Acta Materialia*, n.48 pp.3103-3112, 2000.
66. Alves, A. K.; Berutti, F. A.; Bergmann, C. P. The Effects of pH on the Preparation of Alumina by Sol-Gel Process. *Particulate Science and Technology*, v. 23, n. 4, pp. 351-360, 2005.
67. Alves, A. K.; Bergmann, C. P. Morphology of the Alumina Products Obtained by Sol-Gel Process. *Brazilian Journal of Materials Science and Engineering*, v. 6, pp. 5-18, Canoas, 2004.
68. Chronakis, I. S. Novel nanocomposites and nanoceramics based on polymer nanofibers using electropinning process – A review. *Journal of the Materials Processing Technology*, v. 167 pp. 283-293, 2005.
69. Catálogo Joint Committee on Powder Diffraction Standarts – JCPDS (International Center for Diffraction Data), Swarthmore, PA, USA, 1990.
70. <http://mynasadata.larc.nasa.gov/ElectroMag.html>, acessado em 19/07/2008.
71. Oliveira, E. C. M. - *Desinfecção de Efluentes Sanitários Tratados Através da Radiação Ultravioleta*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, (2003).
72. <http://www.lib.utexas.edu/chem/info/spectrum.html>, acessado em 19/07/2008.
73. Chen, Y. H.; Chang, C. Y.; Huang, S. F.; Chiu, C. Y.; Ji, D.; Shang, N. C.; Yu, Y. H.; Chiang, P. C.; Ku, Y.; Chen, J. N. - Decomposition of 2-naphthalenesulfonate in aqueous

solution by ozonation with UV radiation. *Water Research*. V36 (2002), p.4144-4154.

74. GONÇALVES, R. F. - (Coordenador, Grupo PROSAB). *Desinfecção de Efluentes Sanitários*. Vitória, ES (2003).

75. Norma ISO DIS 21348.

76. <http://www.r-can.com/webimages/news/Electromagnetic-Spectrum.gif>, acessado em 19/07/2008.

77. Rodrigues, Edgar Meireles; Guimarães, Cosme S. *Manual de Recursos Fisioterapêuticos*. Rio de Janeiro: Revinter, 1998.

78. Déoux, S.; Déoux, P. *Ecologia é a Saúde*. Lisboa, Portugal: Ed. Instituto Piaget, 2000.

79. Masanori Hirano, Chiaki Nakahara, Keisuke Ota, Osamu Tanaike, and Michio Inagaki. *Journal of Solid State Chemistry* 170 (2003) 39–47

80. A.W. Zzanderna, C.N.R. Rao, J.M. Honig, *Trans. Faraday. Soc.* 54 (1958) 1069–1073.

81. S.R. Yoganarasimhan, C.N.R. Rao, *Trans. Faraday. Soc.* 58 (1962) 1579–1589.

82. Y. Suwa, M. Inagaki, S. Naka. Polymorphic transformation of titanium dioxide by mechanical grinding. *J. Mater. Sci.* 18 (1984) 1397–1405.

83. S.I. Nishimoto, B. Ohtani, H. Hajiwara, T. Kagiya, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 81 (1985) 61.

84. M.A. Fox, M.T. Dulay. Heterogeneous photocatalysis. *Chem. Rev.* 93 (1993) 341.

85. S.J. Tsai, S. Cheng. Effect of TiO₂ crystalline structure in photocatalytic degradation of phenolic contaminants. *Catal. Today* 33 (1997) 227.

86. Z. Zhang, C.C. Wang, R. Zakaria, J.Y. Ying. Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO₂-Based Photocatalysts. *J. Phys. Chem. B* 102(1998) 10871.

87. H. Zhang, R.L. Penn, R.J. Hamers, J.F. Banfield. Enhanced Adsorption of Molecules on Surfaces of Nanocrystalline Particles. *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 4656.

88. K.M. Reddy, C.V. Gopal Reddy, S.V. Manorama. Preparation, Characterization, and Spectral Studies on Nanocrystalline Anatase TiO₂. *J. Solid State Chem.* 158 (2001) 180.

89. C.C. Wang, J.Y. Ying. Sol-Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatase and Rutile Titania Nanocrystals. *Chem. Mater.* 11 (1999) 3113.

90. R.A. Spurr, H. Myers, Quantitative analysis of anatase–rutile mixtures with an X-ray diffractometer, *Anal. Chem.* 29 (5) (1957) 760–762.

91. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69.

92. A. Mills, S. Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A* 108 (1997) 1–35.

93. M.I. Litter. Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems *Appl. Catal. B* 23 (1999) 89
94. C.R. Martin. Nanomaterials: A Membrane-Based Synthetic Approach. *Science* 266 (1994) 1961
95. Legrini, O., Oliveros, E.; Braun, A. M.; Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* 1993, 93, 671.
96. <http://www.neotherix.com/technology.php>, acessado em 19/07/2008.
97. Three Bond Technical News, Issued 62, January 1, 2004.
98. Al-Sayyed, G., D'Oliveira, J.C., Pichat, P., 1991. Semiconductor-sensitized photodegradation of 4-chlorophenol in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 58, 99–114.
99. Percherancier, J. P.; Chapelon, R.; Pouyet, B.; *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* 1995, 87, 261.
100. Chen, D. and A. K. Ray (1999). Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental* 23 (2-3): 143-157.
101. Gimenez, J., D. Curco and M. A. Queral (1999). Photocatalytic treatment of phenol and 2,4- dichlorophenol in a solar plant in the way to scaling-up. *Catalysis Today* 54 (2-3): 229-243.
102. Ollis, D. F. and H. Al-Ekabi (1993). *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. D. F. Ollis and H. Al-Ekabi, (Eds). Amsterdam, Elsevier.
103. Burch, J. D. and K. E. Thomas (1998). Water disinfection for developing countries and potential for solar thermal pasteurization. *Solar Energy* 64 (1-3): 87-97.
104. Inel, Y. and A. N. Okte (1996). Photocatalytic degradation of malonic acid in aqueous suspensions of titanium dioxide: an initial kinetic investigation of CO₂ photogeneration. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 96 (1-3): 175-180.
105. Herrmann, J.-M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today* 53 (1): 115-129.
106. Arslan, I., I. A. Balcioglu and D. W. Bahnemann (2000). Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO₂-photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 26 (3): 193-206.
107. Herrmann, J.-M., C. Guillard and P. Pichat (1993). Heterogeneous photocatalysis: An emerging technology for water treatment. *Catalysis Today* 17 (1-2): 7-20.
108. Zhang, T., T. Oyama, A. Aoshima, H. Hidaka, J. Zhao and N. Serpone (2001). Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO₂ dispersions under UV irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 140 (2): 163-172.

109. Fernandez-Ibanez, P., F. J. de las Nieves and S. Malato (2000). Titanium Dioxide/Electrolyte Solution Interface: Electron Transfer Phenomena. *Journal of Colloid and Interface Science* 227 (2): 510-516.
110. Wang, Y. and C.-S. Hong (2000). TiO₂-mediated photomineralization of 2-chlorobiphenyl: the role of O₂. *Water Research* 34 (10): 2791-2797.
111. D.F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, Photocatalytic destruction of water contaminants, *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 1523–1529.
112. Lim, T. H. and S. D. Kim. "Photocatalytic degradation of trichloroethylene (TCE) over TiO₂/silica gel in a circulating fluidized bed (CFB) photoreactor." *Chemical Engineering and Processing* 44 (2), 2005, 327-334.
113. Matthews, R. W. and S. R. McEvoy. "Photocatalytic degradation of phenol in the presence of near-UV illuminated titanium dioxide." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 64 (2), 1992, 231-246.
114. Pozzo, R. L., M. A. Baltanas and A. E. Cassano. "Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art." *Catalysis Today* 39 (3), 1997, 219-231.
114. Robert, D. and S. Malato. Solar photocatalysis: A clean process for water detoxification." *Science of the Total Environment* 291 (1-3), 2002, 85-97.
115. Pizarro, P., C. Guillard, N. Perol and J.-M. Herrmann. Photocatalytic degradation of imazapyr in water: Comparison of activities of different supported and unsupported TiO₂-based catalysts. *Catalysis Today* 101 (3-4), 2005, 211-218.
116. Hsiao, C.-Y., C.-L. Lee and D. F. Ollis. Heterogeneous photocatalysis: Degradation of dilute solutions of dichloromethane (CH₂Cl₂), chloroform (CHCl₃), and carbon tetrachloride (CCl₄) with illuminated TiO₂ photocatalyst. *Journal of Catalysis* 82 (2), 1983, 418- 423.
117. Pruden, A. L. and D. F. Ollis. Photoassisted heterogeneous catalysis: The degradation of trichloroethylene in water. *Journal of Catalysis* 82 (2), 1983, 404-417.
118. Blake, D. Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air. 1999 and 2001. National Technical Information Service, Springfield, USA, US Dept of Commerce.
119. Ollis, D. F., E. Pelizzetti and N. Serpone (1989). Heterogeneous Photocatalysis in the environment: Application to Water purification, in *Photocatalysis: Fundamentals and applications*. N. Serpone and E. Pelizzetti, (Eds). New York, Wiley. 603-637.
120. Serpone, N. and E. Pelizzetti (1989). *Photocatalysis—Fundamentals and Applications*. N. Serpone and E. Pelizzetti, (Eds). New York, Wiley Interscience.
121. Bahnemann, D., D. Bockelmann and R. Goslich (1991). Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions. *Solar Energy Materials* 24 (1-4): 564-583.

122. Pelizzetti, E. (1999). Solar water detoxification. Current status and perspective. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 212 (2): 207-218.
123. Carp, O., C. L. Huisman and A. Reller (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* 32 (1-2): 33-177.
124. Hsiang, H-I, Lin, S-C., Effects of aging on the phase transformation and sintering properties of TiO₂ gels. *Materials Science and Engineering A*, n. 380, pp. 67-72, 2004.
125. Chakrabarti, S., Sahu, J., Biswas, A., Acharya, H.N. Relationship between weight loss and shrinkage during gel drying, *Journal of Material Science Letters*, n.11, p. 763-766, 1992.
126. Giuseppina Montante, Michal Moštěk, Milan Jahoda and Franco Magelli. CFD simulations and experimental validation of homogenisation curves and mixing time in stirred Newtonian and pseudoplastic liquids. *International Symposium on Mixing in Industrial Processes*, 2005, vol. 60, no 8-9 (437 p.)
127. Britannica Online Encyclopedia: (<http://www.britannica.com/eb/article/ultraviolet-radiation>) acessado em 31/05/2008.
128. Ding, X. Z.; Liu, X. H. Correlation between anatase-to-rutile transformation and grain growth in nanocrystalline titania powders. *Journal of Materials Research*, v. 13, n. 9, p. 2556–2559, 1998.
129. Skoog, D. A., Holler, F. J. E Nieman T. A., *Princípios de Análise Instrumental*, 5ª ed., Bookman, Porto Alegre, p.838, 2002.
130. Shaw, D.J., *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Elsevier Science, 4ª ed., Oxford, p.315, 1992.
131. Reynolds, P. A. *The Rheology of Coatings*. In: Marrion, A. *The Chemistry and Physics of Coatings*, 2ª ed., p.26-36, The Royal Society of Chemistry, 2004.
132. Pandolfelli, V. C. *Dispersão e Empacotamento de Partículas: Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico*. Fazendo Arte Editorial, São Paulo, p.195, 2000.
133. Sjogren, J. C. and R. A. Sierka (1994). Inactivation of phage MS2 by iron-aided titanium dioxide photocatalysis. *Applied and environmental microbiology* 60 (1): 344-347.
134. Wang, Y. and C.-S. Hong (2000). TiO₂-mediated photomineralization of 2-chlorobiphenyl: the role of O₂. *Water Research* 34 (10): 2791-2797.
135. Michio Inagaki, Rie Nonaka, Beata Tryba, Antoni W. Morawski. Dependence of photocatalytic activity of anatase powders on their crystallinity. *Chemosphere* 64 (2006) 437–445.
136. G. A. Martínez-Castañón, M. G. Sánchez-Loredo, J. R. Martínez-Mendoza and Facundo Ruiz. Synthesis of CdS Nanoparticles: a Simple Method in Aqueous Media. *Advances in Technology of Materials and Materials Processing*. 7[2] (2005) 171-174.

137. L. Rizzo, J. Koch, V. Belgiorno, M.A. Anderson. Removal of methylene blue in a photocatalytic reactor using polymethylmethacrylate supported TiO₂ nanofilm. *Desalination* 211 (2007) 1–9.