

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 – PPGE3M

**Obtenção por *electrospinning* e caracterização de
fibras nanoestruturadas de TiO₂ e sua aplicação
fotocatalítica**

Luana Góes Soares

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre - RS

2013

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 – PPGE3M

**Obtenção por *electrospinning* e caracterização de
fibras nanoestruturadas de TiO₂ e sua aplicação
fotocatalítica**

Luana Góes Soares

Engenheira de Bioprocessos e Biotecnologia

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação
em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como
parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre - RS

2013

Dissertação de mestrado para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), na área de concentração Ciências e Tecnologia dos Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dra. Annelise Kopp Alves

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Celso Camilo Moro

Prof. Dra. Silvana Da Dalt

Prof. Dra. Vânia Caldas de Sousa

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me permitir finalizar este trabalho.

Aos meus pais Sérgio Renato da Silva Soares e Eva da Silva Góes Soares e, meus irmãos Paloma, Bruna Josias, Laís e Gabriel, pelo apoio incondicional.

Ao meu noivo Antônio Celso da Silva, meu amor, amigo e companheiro por toda a compreensão nesta reta final em que muitas vezes estive ausente.

A minha orientadora Prof^a. Dra. Annelise Kopp Alves pela excelente orientação, por todo auxílio e ensinamentos prestados durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann por disponibilizar o LACER para que eu pudesse desenvolver o meu trabalho.

Ao Prof. Dr. Marcelo Pereira pelas medidas de *band gap* realizadas no Laboratório Laser e Óptica da UFRGS.

A doutoranda Rúbia Young Sun Zampiva pelo auxílio nas análises de Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Aos colegas do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER).

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), na área de concentração Ciências e Tecnologia dos Materiais por todo o conhecimento transmitido através de seus professores.

Ao programa PRH da ANP pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	4
2.1	Objetivos Específicos	4
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1	Processos Oxidativos Avançados (POA's).....	5
3.1.1	Fotocatálise Heterogênea.....	9
3.1.2	Princípios da Fotocatálise	10
3.1.3	Parâmetros físicos de influência na fotocatalise heterogênea	14
3.1.4	Fotocatalisadores Usuais.....	19
3.1.4.1	Dióxido de Titânio (TiO ₂).....	20
3.2	<i>Electrospinning</i>	23
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	33
4.1	Materiais.....	34
4.1.1	Método de síntese das nanofibras de TiO ₂ por <i>Electrospinning</i>	34
4.2	Métodos de caracterização.....	36
4.2.1	Difração de Raios X (DRX)	36
4.2.2	Determinação da Área Superficial e Porosidade	36
4.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	38
4.2.4	Termogravimetria (ATG) e Termodiferencial (ATD).....	38
4.2.5	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	39
4.2.6	Espectroscopia Raman.....	36
4.2.7	Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD).....	39
4.2.8	Fotocatálise.....	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
6	CONCLUSÕES	61
7	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	62
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo de funcionamento da fotocatalise ^[56]	10
Figura 2. Esquema representativo da energia de separação fotocatalítica quando os sistemas são fotoexcitados ^[11]	11
Figura 3. Possíveis reações provenientes da excitação de fotocatalisadores ^[56]	12
Figura 4. Diferentes parâmetros que influenciam a cinética da fotocatalise heterogênea. (A) massa do catalisador, (B) comprimento de onda da radiação, (C) concentração inicial dos reagentes e (D) temperatura ^[5]	16
Figura 5. Espectro eletromagnético em função do comprimento de onda e frequência da radiação ^[16]	18
Figura 6. Potencial de realização dos elétrons em diversos fotocatalisadores ^[57]	20
Figura 7. As três estruturas cristalinas do dióxido de titânio ^[58]	21
Figura 8. Divisões do jato durante o processo de electrospinning ^[7]	21
Figura 9. Montagens de <i>electrospinning</i> (a) Soluções colocadas lado a lado em capilar único e (b) Com capilares coaxiais. ^[6]	21
Figura 10. Representação do funcionamento da técnica de <i>electrospinning</i> ^[59]	27
Figura 11: Descrição dos vários tipos de montagens existentes para o <i>electrospinning</i> , (a) coletor cilíndrico rotativo, (b) coletor de eletrodos paralelos, (c) coletor de rotação constituído por cilindro de fios, (d) coletor cilíndrico com fio enrolado sobre a superfície, (e) coletor de disco, (f) tubo coletor rotativo com eletrodos tipo “facas”, (g) coletor de lâminas colocadas em linha, (h) coletor formado por um conjunto de contra-eletrodos, (i) coletor de anéis colocados em paralelo, (j) coleção de fios fibrosos utilizando um banho de água e (k) configuração de múltiplos capilares ^[6]	30
Figura 12. Esquema em forma de fluxograma das etapas envolvidas na realização do presente trabalho.....	33
Figura 13. Diagrama da configuração típica usada para sintetizar as nanofibras de TiO ₂ por <i>electrospinning</i> (a) A bomba de injeção conectada à seringa hipodérmica, (b) coletor cilíndrico rotativo, (c) fonte de alimentação de alta tensão, e (d) distância entre o conjunto seringa-capilar e o coletor ^[51]	35
Figura 14. Valores de <i>band gap</i> em função do comprimento de onda de luz ^[2]	41
Figura 15. Estrutura química do corante alaranjado de metila ^[40]	42
Figura 16. Mecanismo (a) Sistema de radiação UVA: A- conjunto de suporte de lâmpadas, B- frasco reator, C- borbulhador de ar, D- agitador magnético. (b) detalhes do frasco reator ^[16]	43
Figura 17. Curva de ATG de fibras de TiO ₂ Sem Tratamento Térmico.....	44

Figura 18. Curva de ATD de fibras de TiO ₂ Sem Tratamento Térmico.	45
Figura 19. Difrátogramas das fibras após tratamento térmico.	46
Figura 20. Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ de nanofibras de TiO ₂ tratadas à 650 °C.....	48
Figura 21. Distribuição de diâmetro de poros das nanofibras de TiO ₂ sintetizadas por <i>electrospinning</i> , antes do tratamento térmico e depois de tratadas à 650 e 800 °C....	48
Figura 22. Espectroscopia na região do Infravermelho das fibras obtidas por <i>electrospinning</i> , STT e as tratadas termicamente a 650, 700, 750 e 800 °C.	50
Figura 23. Espectros de Raman das nanofibras de TiO ₂ sem tratamento térmico e, as tratadas termicamente à 650 e 800 °C.....	52
Figura 24. MEV das fibras de TiO ₂ (a) sem tratamento térmico e as tratadas termicamente (b) 650, (c) 700, (d) 750 e (e) 800 °C.....	53
Figura 25. MET de fibras obtidas por <i>electrospinning</i> , tratadas à temperatura (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750 °C e (d) 800 °C.	554
Figura 26. MET de fibras nanoestruturadas de TiO ₂ tratadas à temperatura de a) 650, b) 700, c) 750 e d) 800 °C.....	55
Figura 27. Concentração relativa do corante durante o ensaio fotocatalítico em presença de 0,05 g de fibras de TiO ₂ tratadas termicamente a 650, 700 750 e 800° C e do padrão P25.	56
Figura 28. Concentração relativa do corante durante o ensaio fotocatalítico em presença de 0,1 g de fibras de TiO ₂ tratadas termicamente a 650, 700 750 e 800° C e do padrão P25.	57
Figura 29. Espectro de absorção UV das fibras de TiO ₂ tratadas termicamente a 650, 700, 750, e 800 °C e do padrão P25.	60

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Poluentes que podem ser oxidados pelo TiO ₂	6
Tabela 2. Principais substâncias utilizadas e suas funções.	34
Tabela 3. Diâmetro da fibra e fração anatase/rutilo presente nas fibras obtidas por <i>electrospinning</i>	47
Tabela 4. Valores de área superficial, volume de poro e diâmetro de poro das nanofibras de TiO ₂ STT e as calcinadas à 650, 700, 750 e 800 °C.....	47
Tabela 5. Valores de <i>band gap</i> e comprimento de onda correspondente das fibras de TiO ₂ tratadas à temperatura de 650, 700, 750 e 800 °C e do padrão P25.....	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- α – Coeficiente de absorção óptica
- ATD – análise termodiferencial
- ATG – análise termogravimétrica
- λ – Comprimento de onda
- B_C – Banda de condução
- B_G – *Band gap*
- B_V – Banda de valência
- c – Concentração inicial do composto
- c_1 – Constante de transição indireta de absorção e comprimento de onda
- c_2 – Velocidade da luz no vácuo
- DRX – Difração de raio X
- e^- – Elétron foto gerado
- E_λ – Energia associada a um determinado comprimento de onda
- E_{ads} – Energia de adsorção
- EDS – Espectroscopia de reflectância difusa
- FH – Fotocatálise heterogênea
- FT-IR* – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
- h – Constante de Planck
- h^+ - Lacuna foto gerada
- k – Constante da taxa de reação ou constante de adsorção do composto
- m – Massa de catalisador
- MET – Microscopia eletrônica de transmissão
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- O^{2-} L – Oxigênio do retículo

P₂₅ Evonik – Pó comercial TiO₂

POA's – Processos oxidativos avançados

PVP – Polivinilpirrolidona

SEI – Elétrons secundários

STT – Sem tratamento térmico

TiP – Propóxido de titânio

UV – Ultravioleta

X_A – Fração mássica de anatase

X_R - Fração mássica de rutilo

RESUMO

O dióxido de titânio (TiO_2) é um dos principais semicondutores empregados em fotocatalise. No presente trabalho o propóxido de titânio foi empregado como precursor na formação de fibras nanoestruturadas de óxido de titânio utilizando-se a técnica *electrospinning*. Para a realização deste processo utilizou-se uma solução contendo 2,5 ml de propóxido de titânio, 2,0 ml de ácido acético e 5 ml de solução alcoólica de polivinilpirrolidona (10%). Como parâmetros processuais utilizou-se uma distância entre a ponta do capilar e o coletor de 12 cm, a tensão aplicada foi de 13,5 kV, o fluxo foi controlado por uma bomba de infusão (1,8 mL/h) e as fibras foram coletadas durante 30 minutos. As fibras assim obtidas foram então, tratadas termicamente até a temperatura de 800 °C, a uma taxa de aquecimento de 1,4 °C/h, a fim de promover a formação do óxido de titânio. Os materiais sintetizados foram caracterizados visando a determinação das fases presentes, tamanho de cristalito, morfologia, determinação da energia de *band gap*, grupos funcionais e, a avaliação da atividade fotocatalítica. As fibras nanoestruturadas de TiO_2 tratadas a temperatura de 650 °C demonstraram serem mais eficientes na degradação do corante alaranjado de metila, portanto apresentaram maior fotoatividade, devido a presença da fase anatase. As fibras nanoestruturadas de TiO_2 tratadas acima de 700 °C apresentaram além da fase anatase a formação da fase rutilo o que levou a uma redução na fotoatividade deste material.

ABSTRACT

Titanium dioxide is a compound widely used as a semiconductor photocatalyst. In the present work titanium propoxide was used as the precursor in the formation of nanostructured TiO₂ fibers using the *electrospinning* process. During the electrospinning process it was used a solution containing 2.5 ml of titanium propoxide (TiP), 2.0 ml of acetic acid and 5 ml of an alcoholic solution of polivinilpirrolidone (PVP). As processual parameters the distance to the collector was fixed at 12 cm, the applied voltage was 13.5 kV, the flow was controlled by an infusion pump (1.8 mL/h) and the fibers were collected during 30 minutes. The fibers were then heat treated up to 800 °C at a heating rate of 1.4 °C/h. The synthesized materials were characterized in order to determine the phases present, crystallite size, and morphology. It was determined the band gap energy, the presence of functional groups and the photocatalytic activity. The nanostructured TiO₂ fibers treated at 650 °C proved to be more efficient in the degradation of methyl orange dye, and thus have higher photoactivity, mainly due to the presence of the anatase phase. The nanostructured fibers treated above 700 °C presented the formation of anatase rutile phases which cause a reduction in the photoactivity of these fibers.

1 INTRODUÇÃO

Electrospinning é um método de fácil manuseio e eficaz para a produção de fibras com diâmetros reduzidos. Utiliza campos elétricos de alta tensão (5-50KV) e baixa corrente (0,5-1 μ A) para produção de nanofibras poliméricas. Neste processo um jato de material fluido é ejetado e estirado através de um campo elétrico produzindo fibras de diâmetro reduzido ^[1,2].

Neste trabalho a técnica de *electrospinning* foi escolhida para sintetizar nanofibras de TiO₂, pela facilidade de implementação e generalização do uso, já que é amplamente praticada em laboratórios acadêmicos, rápida formação de fibras e tecidos, não tecidos de fibras, de forma contínua, com diâmetros variando de 0,01 a 10 μ m, para uma variedade de materiais, desde biopolímeros a cerâmicas ^[3].

Geralmente, o processo para a produção contínua das nanofibras é composto de cinco componentes operacionais, que são: seringa preenchida com o líquido e/ou fluido, a formação do jato no capilar, oafilamento do jato constante e, o aparecimento e crescimento do jato de instabilidade que são responsáveis pelo início da redução no diâmetro das fibras ^[3].

Uma infinidade de soluções poliméricas podem ser preparadas para utilização em *electrospinning*, tais como: álcool polivinílico (PVA), poliácido Láctico (PLL), o colágeno, etc, para serem utilizados na produção de nanofibras, por *electrospinning* ^[4,5].

Devido à sua elevada relação superfície/volume e o seu excelente desempenho mecânico, estas fibras apresentaram um alto potencial para aplicações tais como: no processamento de outros materiais a partir de precursores poliméricos, no processamento de nanocompósitos de matriz polimérica e blendas, em engenharia tecidual médica, em sensores, na agricultura e purificação de águas e, em catálise ^[6,7].

Os processos fotocatalíticos começaram a ser estudados a partir da década de 70, quando Fujishima e Honda relataram a fotodecomposição da água em eletrodo de TiO₂ irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio ^[8].

Os trabalhos que vieram após a descoberta de Fujishima e Honda, estavam canalizados para a produção de hidrogênio como um combustível limpo, a partir da água utilizando a energia solar. Com o uso de fontes renováveis de energia além de reduzir os impactos ambientais gerados, também é renovável e não emite gases poluentes para a atmosfera [9].

Esses gases ocasionam uma elevação na temperatura da terra, fenômeno conhecido por aquecimento global. Este fator, associado à diminuição das reservas de fontes fósseis de energia, ao elevado preço do petróleo e aumento da demanda energética mundial, têm levado países em desenvolvimento, como o Brasil, a procurar novas fontes renováveis de energia [8,9].

Estas questões ambientais associadas ao alto custo necessário para a implementação de outros processos de tratamento e, a sustentabilidade obtida a longo prazo, impulsionaram a utilização da fotocatalise heterogênea como um dos principais métodos empregados na descontaminação ambiental, redução, degradação, remediação ou transformação de resíduos químicos poluentes, tratamento de efluentes e, purificação de água residuária [8].

O mecanismo básico de atuação dos Processos Oxidativos Avançados consiste na formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), agente altamente oxidante [1].

Os radicais hidroxila podem reagir com uma série de classes de compostos possibilitando sua completa mineralização, para compostos inócuos como CO_2 e H_2O , em razão de sua alta reatividade ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$) [8].

Os POA dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos [8,10].

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (normalmente TiO_2) por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (B_V) e bandas de condução (B_C) sendo a região entre elas chamada de *band gap* [8,10].

Para que ocorra a formação do par elétron/lacuna é necessário a absorção de fótons com energia igual ou maior que a energia de *band gap*, resultando na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução gerando um buraco eletrônico (h^+) na banda de valência [8,10].

A eficiência da fotocatalise depende da concorrência entre o processo em que o elétron é removido da superfície do semicondutor e o processo de

recombinação do par elétron/lacuna ^[8,10].

O par elétron/lacuna pode recombinar-se, liberando a energia em forma de calor, o que é ambicionado para fotocatalise, ou reagir com aceptores e doadores de elétrons, respectivamente, que se encontram adsorvidos na superfície do semiconductor ^[8,10].

Neste trabalho fibras nanoestruturadas de TiO₂ foram escolhidas como semicondutores por reunir as seguintes características: não toxicidade, insolubilidade em água, fotoestabilidade, possibilidade de imobilização sobre sólidos e estabilidade química em uma ampla faixa de pH ^[8,10,11].

Apesar do elevado *band gap*, o TiO₂, é o semiconductor mais comumente empregado em fotocatalise heterogênea. Entretanto, o fato de suas capacidades fotocatalíticas serem ativadas somente quando o TiO₂ é exposto a luz UV, surge como um fator limitante quando deseja-se a sua maior utilização. Pois apenas 3% do espectro solar pode ser empregado para ativá-lo. Sendo assim, vários estudos já vêm sendo realizados visando aumentar a faixa de absorção do TiO₂ na região do visível, sem reduzir a sua atividade fotocatalítica. O dióxido de titânio (TiO₂) apresenta três formas polimórficas, a anatase, brookita e rutilo. Dentre estas fases, a anatase parece ser a que possui maior atividade fotocatalítica. ^[8,10].

Frente a este panorama, a demanda e necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias para a geração de energia, este trabalho tem como objetivo sintetizar fibras nanoestruturadas de TiO₂ por *electrospinning*, avaliar a atividade fotocatalítica de fibras nanoestruturadas de TiO₂, bem como caracterizá-las quanto a sua morfologia, fases presentes, estrutura cristalina, tamanho de cristalito, comportamento térmico e grupos funcionais.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi sintetizar fibras nanoestruturadas de dióxido de titânio (TiO_2) utilizando-se a técnica de *electrospinning*, e correlacionar suas propriedades físicas à sua atividade fotocatalítica.

2.1 Objetivos Específicos

Para se atingir o objetivo principal foram necessárias as seguintes etapas:

- Sintetizar fibras nanoestruturadas por meio da técnica de *electrospinning*, utilizando um sistema contendo um precursor orgânico de titânio e uma solução polimérica capaz de promover a formação das fibras;
- Realizar tratamentos térmicos para obtenção de óxido de titânio;
- Caracterizar as fibras produzidas quanto ao seu comportamento térmico, através de análise termogravimétrica e termodiferencial, quanto à sua morfologia utilizando microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, quanto às fases presentes e tamanho de cristalito através de difração de raios X, análise da área superficial, volume e diâmetro de poro por BET, determinação do *band gap* por espectroscopia de reflectância difusa, os grupos funcionais foram observados através de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier e espectroscopia Raman;
- Avaliação da atividade fotocatalítica mediante ensaios de degradação de uma solução 20 ppm de alaranjado de metila, sob iluminação UV.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados vêm sendo amplamente utilizados devido a sua eficiência para degradar compostos orgânicos, descontaminação ambiental, e também por serem mais sustentáveis a longo prazo. São fundamentados principalmente na produção de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que são agentes com elevada capacidade oxidante. Esta elevada reatividade ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$) confere aos radicais hidroxila a capacidade de reagir com uma série de compostos possibilitando sua completa mineralização para compostos inofensivos como CO_2 e água ^[8,10].

A grande vantagem do uso de POA's consiste no fato de ser um tratamento destrutivo, onde o contaminante é degradado por meio de reações químicas ^[12].

Sistemas homogêneos acontecem em uma única fase, na presença ou não de irradiação ultravioleta e incluem reações com ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Já os sistemas heterogêneos utilizam semicondutores como catalisadores. A exposição à radiação UV associada às propriedades semicondutoras do catalisador possibilitam a oxidação do composto (efluente, compostos orgânicos e etc) através da formação dos radicais hidroxila ^[13,14,15].

O semicondutor mais comumente utilizado em fotocatalise é o TiO_2 devido a algumas características específicas (eficiência, estabilidade, baixa toxicidade e insolubilidade em água) ^[14,15].

Estudos envolvendo o uso da fotocatalise começaram a surgir no início da década de 70. Em um destes trabalhos, alguns autores produziram hidrogênio e oxigênio através da fotodecomposição da água em eletrodo de TiO_2 , emitido em uma célula fotoeletroquímica. Foi a partir destes estudos que a fotocatalise tornou-se uma opção bastante eficiente na destruição de poluentes ^[16].

A Fotocatalise Heterogênea utilizando o TiO_2 como semicondutor vem sendo usada com êxito na destruição de algumas classes de compostos como, por exemplo, alcanos, haloalcanos, alcoóis alifáticos, aromáticos, fenóis,

surfactantes, herbicidas, pesticidas (*DDT*), corantes (Rodamina B, alaranjado de metila e azul de metileno), dentre outras classes de compostos, como pode ser observado na Tabela 1 ^[16].

Muitas são as aplicações da fotocatalise devido à possibilidade, por exemplo, de mineralização completa do poluente, ou seja, a sua completa destruição. A fotocatalise possui diversas aplicações, entre elas para o tratamento do ar interno; desodorização de ambientes por meio da utilização de filtros impregnados com TiO_2 , que sob iluminação conseguem destruir substâncias causadoras de mal odor, tintas fotocatalíticas para revestimentos bactericidas e auto limpantes de paredes de centros cirúrgicos, vidros e espelhos anti-embaçantes; e ainda como um tratamento eficiente para a diminuição da toxicidade de águas superficiais contaminadas por pesticida ^[16,17].

A utilização da fotocatalise na degradação de poluentes, além de não gerar subprodutos também é menos dispendiosa quando comparada a outros processos, que também são amplamente empregados na degradação dos compostos tóxicos, como a incineração e os tratamentos biológico, mas não são tão vantajosos quanto á fotocatalise. Com a utilização da incineração tem-se a geração de traços de dioxinas e furanos e, com o uso de tratamentos biológicos necessita-se de um longo tempo até que o composto alcance os padrões estabelecidos, para que seja totalmente degradado ^[15,16].

Tabela 1. Poluentes que podem ser oxidados pelo TiO_2 ^[11].

Compostos / Poluentes	Referências
Orgânicos	
Corantes	Vasconcelos, 2006 e Nogueira, 1998
Gorduras	Vasconcelos, 2006
Defensivos Agrícolas- Herbicidas	Nogueira, 1998 e Vasconcelos, 2006
Alcanos	Vasconcelos, 2006; Nogueira, 1998 e Hoffman <i>et al</i> , 1995
Alcenos	Hoffman <i>et al</i> , 1995
Cloroalifáticos	Vasconcelos, 2006 e Nogueira, 1998
Aromáticos Simples	Hoffman <i>et al</i> , 1995
Álcoois	Vasconcelos, 2006; Nogueira, 1998 e Hoffman <i>et al</i> , 1995
n-butanol	Cohen, 2004

Ácidos Carboxílicos	Vasconcelos, 2006; Nogueira, 1998 e Hoffman <i>et al</i> , 1995
Ácidos Carboxílicos Aromáticos	Hoffman <i>et al</i> , 1995
Fenóis	Vasconcelos, 2006; Nogueira, 1998 e Inazaki, 2004
Surfactantes	Vasconcelos, 2006 e Nogueira, 1998
Clorofenóis	Vasconcelos, 2006 e Nogueira, 1998
Dodecilbenzenosulfonato de sódio	Vasconcelos, 2006
Haloaromáticos	Hoffman <i>et al</i> , 1995
Polímeros	Hoffman <i>et al</i> , 1995
Inorgânicos	Referências
HCN	Vasconcelos, 2006 e Nogueira, 1998
H ₂ S	Vasconcelos, 2006 e Nogueira, 1998
Deposição redutiva de metais pesados de soluções Aquosas para superfícies	Hoffman <i>et al</i> , 1995
Organismos	Referências
<i>Lactobacillus Acidophilus</i>	Nogueira, 1998
<i>Escherichia Coli</i>	Nogueira, 1998
<i>Sacharomyces Cerevisiae</i>	Nogueira, 1998

Além das vantagens acima mencionadas destacam-se ainda:

- Equilíbrio químico do TiO₂ em meio aquoso numa extensa faixa de pH;
- Preço acessível do TiO₂;
- Não necessita de aditivos (apenas O₂ do ar);
- Pode ser aplicado em baixas concentrações;
- Baixa inibição pelos íons frequentemente presentes na água;
- Completa mineralização de muitos poluentes orgânicos ;
- Possível combinação com outras técnicas de descontaminação (por exemplo, descontaminação biológica ^[16]).

A eficácia da fotocatalise depende da concorrência entre o processo em que o elétron é removido da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna. Por esta razão, o formato das estruturas

dos catalisadores são de suma importância na efetividade deste processo. Por isso, estas estruturas devem ser projetadas de maneira a maximizar o contato do catalisador com a molécula de água e do ar; e diminuir a recombinação do par elétron/lacuna ^[16].

Existem alguns parâmetros que afetam a efetividade do processo de fotocatalise, são eles: o pH, a concentração do catalisador, concentração do poluente, intensidade da radiação, interferentes (sais), tipo de reator, entre outros ^[16].

Apesar das vantagens obtidas com a aplicação da fotocatalise, quando comparada a outras técnicas de oxidação, há também desvantagens, que incluem: utilização da energia elétrica através da irradiação UV, ao contrário de energia solar, custos elevados de implementação de reatores fotocatalíticos e a possibilidade de formação de intermediários tóxicos durante o tratamento. As desvantagens relatadas acima, já estão em estudo, afim de, aperfeiçoar o processo de fotocatalise ^[16].

Embora a fotocatalise possua a capacidade em propiciar uma rápida mineralização de uma série de compostos químicos, existem algumas limitações que influenciam diretamente na consolidação desta técnica como uma opção de tratamento em larga escala, são elas:

- A presença de fontes artificiais de radiação é imprescindível, já que a maioria dos fotocatalisadores possuem *band gap* apropriado à região ultravioleta;
- Obstáculos à penetração da radiação no meio da reação e na separação dos fotocatalisadores, já que estes são usados na forma de finas suspensões;
- A dificuldade na separação do catalisador pode ser eliminada em reatores de suporte fixo, entretanto, existem indícios de que os resultados podem melhorar quando da condução da fotodegradação em suspensões aquosas;

- Existência de espécies iônicas ou não iônicas co-dissolvidas, que podem impedir ou diminuir a velocidade da reação fotocatalítica por meio da co-adsorção de interferentes e;
- Quando aplicado em suspensões, ocorrem dificuldades em recuperar ou remover o TiO_2 depois do tratamento, e da sua eficiência decorrer do contato físico com o composto a ser degradado ^[15,16,17].

3.1.1 Fotocatálise Heterogênea

A disseminação da utilização da técnica de fotocatalise heterogênea vem acontecendo de maneira generalizada e, adquiriu grande relevância nas últimas quatro décadas. Passou por muitos avanços relacionados à energia e ao meio ambiente. Suas aplicações mais significativas estão canalizadas para a separação da água para produção de hidrogênio e oxigênio e, a purificação do ar e água ^[18].

O caráter interdisciplinar da fotocatalise heterogênea aumentou consideravelmente a aplicação desta na fotodegradação de compostos orgânicos, incorporando física de semicondutores, ciências de superfície, físico-química, ciência dos materiais e engenharia química ^[18].

Por esta razão a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente empregada no tratamento de efluentes, na descontaminação ambiental, na degradação de poluentes e purificação de água residuária. Esta técnica pode ser aplicada a uma série de reações, que são: reações gasosas, fases orgânicas líquidas puras ou soluções aquosas. Neste processo, o semicondutor utilizado como catalisador, está sob constante irradiação UV ^[18].

Neste processo radicais hidroxila são gerados através da excitação de semicondutores, constantemente expostos a luz solar ou artificial. Dentre os vários semicondutores empregados como fotocatalisadores, o mais comumente utilizado na degradação/mineralização de poluentes orgânicos é o TiO_2 ^[19].

A Figura 1 apresenta o funcionamento da fotocatalise heterogênea.

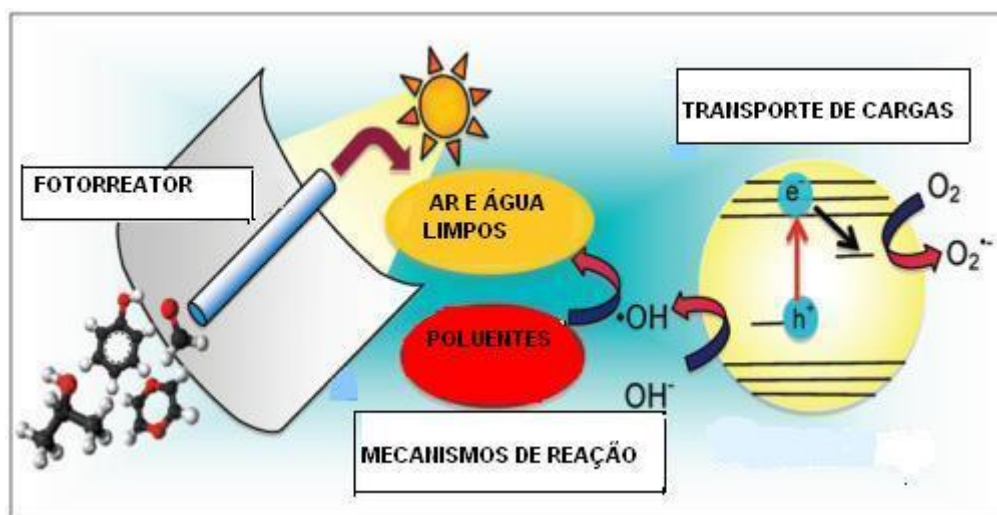


Figura 1. Mecanismo de funcionamento da fotocatalise [56].

O trabalho pioneiro de Fujishima e Honda em 1972 contribuiu para que a fotocatalise adquirisse o interesse de pesquisadores, pois na época em que se destacou, coincidiu com a crise energética e petrolífera, além de se mostrar como uma técnica promissora para o desenvolvimento sustentável [19].

As publicações mais expressivas na área, ocorridas na última década, incluem a síntese de fotocatalisadores e, os últimos progressos em fotocatalise, têm sido alavancados por sua associação com ciência de materiais e nanotecnologia [19].

A integração com outras áreas de estudo possibilitaram a aplicação da fotocatalise heterogênea na separação da água para formar hidrogênio e oxigênio utilizando a energia solar em a presença de fotocatalisadores e, o emprego de semicondutores para produção de combustível em larga escala tem sido estudado [20].

3.1.2 Princípios da Fotocatalise

O princípio da fotocatalise baseia-se na ativação de um semicondutor, freqüentemente o TiO_2 , quando este é submetido a exposição da luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por duas zonas energéticas: a banda de valência (B_V) e a banda de condução (B_C). Entre a banda de valência e a banda de condução existe uma zona chamada de *band gap*. Nesta região não existem níveis de energia passíveis de serem ocupados por elétrons. O

elétron existente na zona de menor energia (B_V) deve ser excitado até que consiga chegar à zona de maior energia (B_C). Desta forma, o par de elétron (e^- agente redutor)/lacuna (h^+ agente oxidante) é formado na superfície destes semicondutores fotoativados, eficazes na redução e oxidação de compostos adsorvidos [16,18]. A Figura 2 demonstra a formação destes elétrons na superfície dos semicondutores.

Na fotocatalise heterogênea a excitação do semiconductor ocorre através da absorção de fótons, com energia maior ou igual a energia de *band gap*, ocasionando a promoção do elétron da banda de valência (B_V) para a banda de condução (B_C), gerando assim o par elétron/lacuna (e^-/h^+) [19,21,22].

Estas espécies possuem a capacidade de recombinar-se, o que ocasiona a liberação de calor ou a migração para a superfície do semiconductor, onde podem reagir com espécies pré-adsorvidas, concedendo continuidade às reações redox [21,22].

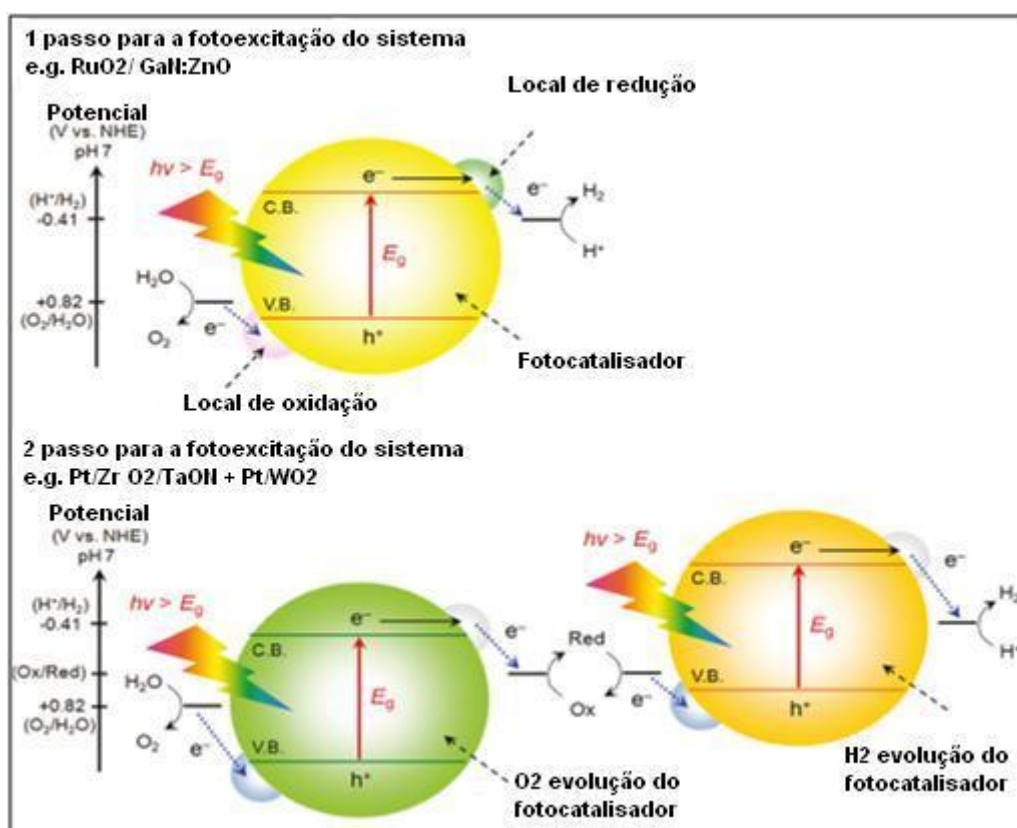


Figura 2. Esquema representativo da energia de separação fotocatalítica quando os sistemas são fotoexcitados [20].

Na Figura 3 são apresentadas as possíveis rotas de reações resultantes da excitação de fotocatalisadores, que envolvem; reações redox primárias e reações de radicais secundários. O “R” indica a molécula orgânica doadora de elétrons [18,19]

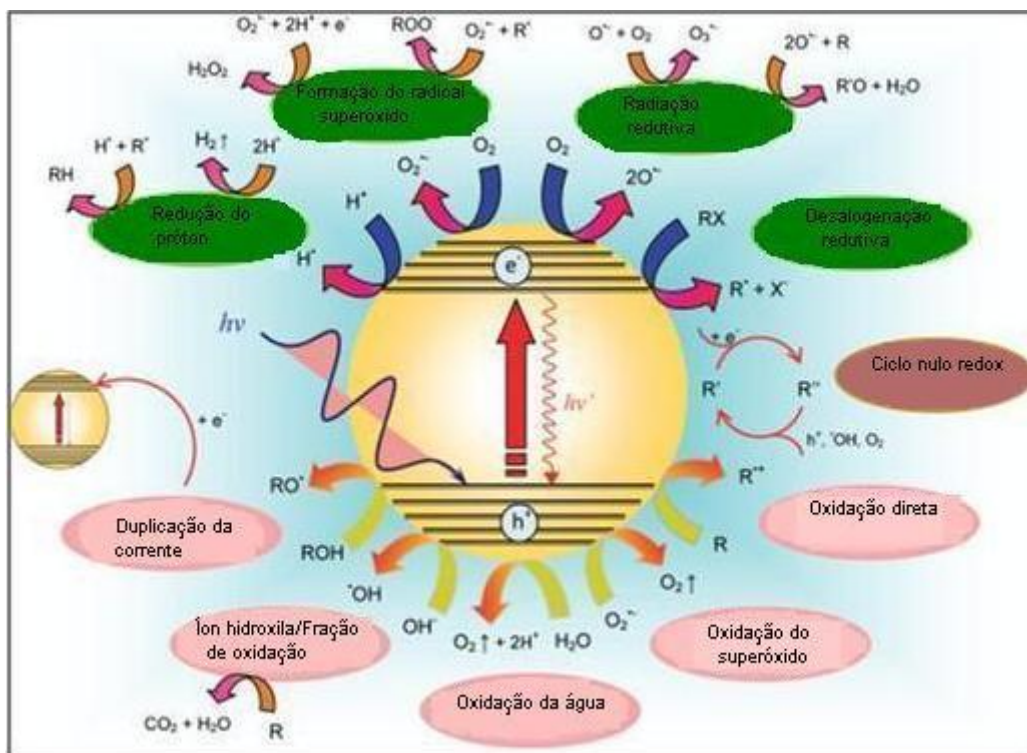
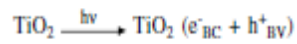


Figura 3. Possíveis reações provenientes da excitação de fotocatalisadores [23].

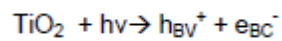
A eficácia da fotocatalise depende da concorrência entre o processo em que o elétron é removido da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual redundna na liberação de calor, conforme mostra a Equação 1 [18]. Assim, conforme diminui a recombinação do par elétron/lacuna, mais eficiente torna-se o semicondutor e, esta situação pode melhorar através da presença de doadores ou receptores de elétrons pré-adsorvidos ao catalisador. As reações de oxidação podem acontecer entre a Bv e a água/íons hidroxila, gerando radicais hidroxila. Já, as reações redox geram o íon superóxido, que por sua vez produz peróxido de hidrogênio e, que por fim geram radicais hidroxila. Estas reações ocorrem entre o elétron da Bc e o O₂ [18,19,24]



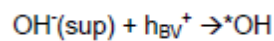
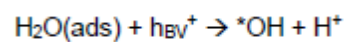
Equação 1

A seguir é apresentado o mecanismo geral para a realização do processo de fotocatalise heterogênea empregando o TiO_2 como semicondutor [18,24].

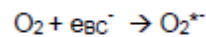
- Excitação do fotocatalisador:



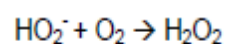
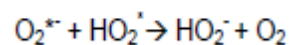
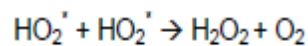
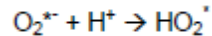
- Reações entre a lacuna da banda de valência e os grupos na superfície da partícula de TiO_2 :



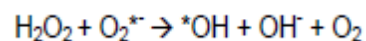
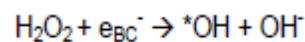
- Formação do íon radical superóxido:



- Formação de peróxido de hidrogênio:



- Geração de radicais hidroxila pela quebra de peróxido de hidrogênio:



Onde:

h^+ lacuna foto gerada,

e^- elétron foto gerado,

B_V = Banda de valência do semicondutor e

B_C = Banda de condução do semicondutor.

3.1.3. Parâmetros físicos que influenciam na fotocatalise heterogênea

O bom desempenho da fotocatalise heterogênea, na completa mineralização dos compostos poluentes, está associado aos parâmetros que controlam o processo. A massa do catalisador, o comprimento de onda, a concentração inicial dos poluentes orgânicos, a temperatura, o pH e a radiação ultravioleta ^[25].

3.1.3.1 Massa do Catalisador

As taxas iniciais de reação são diretamente proporcionais à massa do catalisador, independentemente do tipo de fotorreator empregado (estático, em suspensão ou fluxo dinâmico). No entanto, esta proporcionalidade é irrelevante quando ocorre acima de um certo valor, pois o rendimento da fotodegradação passa a não depender mais da massa do catalisador. Este limite depende da natureza dos compostos a serem tratados, da geometria e dos parâmetros operacionais do fotorreator ^[25].

Assim sendo, aumentando a sua concentração, a taxa de fotomineralização também aumenta, até alcançar um valor limite. Quando ocorre um aumento na concentração do catalisador acima deste valor limite, pode gerar turbidez, impedindo que a luz atinja a superfície do catalisador ^[25].

3.1.3.2 Comprimento de Onda

As variações da taxa de reação como uma função do comprimento de onda segue o espectro de absorção do catalisador, como um fator limitante à energia de *band gap* do catalisador. A inclinação existente na curva, representa à energia de *band gap* do semicondutor. O valor de E_g do TiO_2 é de 3,02 eV, e para que suas estruturas eletrônicas sejam ativadas necessitam ser expostas a radiações com comprimento de onda menores ou iguais a 384 nm (região do UV-próximo e UVA). Para que ocorra um melhor aproveitamento deste parâmetro, é necessário que as outras espécies presentes não absorvam a radiação, para que esta possa ser designada somente para a fotoativação do semicondutor ^[25].

3.1.3.3 Concentração Inicial dos Poluentes Orgânicos

A taxa de oxidação fotocatalítica varia conforme a concentração inicial do poluente orgânico. Esta concentração aumenta até um valor limite, depois que alcança este valor, esta não consegue mais modificar a taxa de oxidação fotocatalítica ^[25].

A cinética de fotomineralização depende de quanto do composto oxidado foi adsorvido na superfície do catalisador. Isto porque, quando a concentração do poluente aumenta, este reveste o semicondutor, tornando-se um empecilho à passagem de luz, por ser um grande absorvedor de luz. A Equação 2 de Langmuir-Hinshelwood descreve matematicamente o que ocorre com a maioria dos poluentes orgânicos durante o processo de fotocatalise heterogênea ^[25].

$$r = K\theta = k \left[\frac{KC}{1+KC} \right]$$

Equação 2

Onde:

k é a constante da taxa de reação;

K é a constante de adsorção do composto e

C é a concentração inicial do composto.

Esta equação é uma função subentendida da concentração e constitui-se numa transformação gradativa de um comportamento de primeira ordem para outro de ordem zero.

3.1.3.4 Temperatura

Durante o processo de fotocatalise heterogênea não é necessário aquecimento, porque ela pode operar em temperatura ambiente, devido à ativação fotônica ^[25].

Quando esse processo oscila em temperaturas entre $20^{\circ}\text{C} \leq T \leq 80^{\circ}\text{C}$, a energia de adsorção (E_{ads}) é muito pequena (geralmente poucos KJ mol^{-1}). Em temperaturas acima de 80°C ou próximas da temperatura de ebulição da água, a adsorção exotérmica dos reagentes torna-se desfavorável à fotocatalise, e passa a ser um fator limitante. Com base nesses relatos, conclui-se que a temperatura ideal para o sucesso da fotocatalise heterogênea gira em torno de 20°C e 80°C [25].

3.1.3.5 Ph dos poluentes orgânicos

O pH é um parâmetro influente, ocasiona muitas modificações nos POA's, são elas: alteração nas propriedades superficiais do catalisador, incluindo a carga das partículas, o tamanho dos agregados e as localizações da B_V e B_C . Mas a alteração de maior relevância é a modificação nas propriedades dos substratos orgânicos a serem destruídos [25,26].

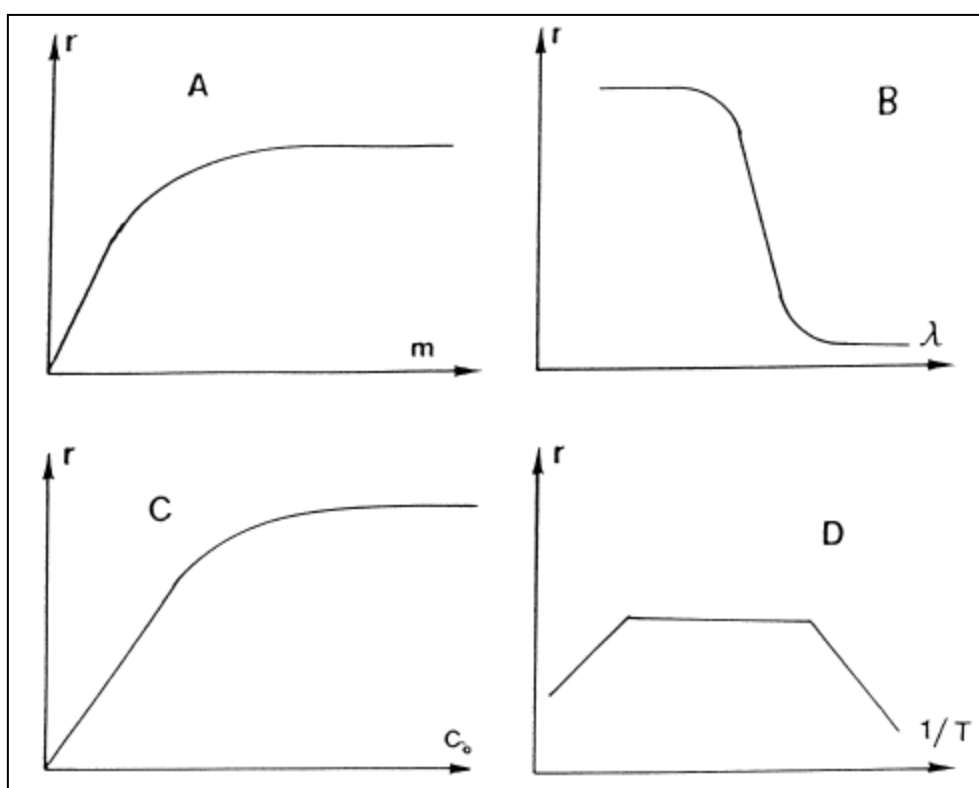


Figura 4. Diferentes parâmetros que influenciam a cinética da fotocatalise heterogênea. (A) massa do catalisador, (B) comprimento de onda da radiação, (C) concentração inicial dos reagentes e (D) temperatura [14].

3.1.3.6 Radiação UV

É a emissão de partículas ou energia em forma de ondas. São resultantes da interação de campos elétricos e magnéticos que propagam no vácuo com velocidade de 299.792 km/s. Pode ser produzida através de excitação térmica, por processos nucleares (fusão ou fissão) ou por bombardeamento, ou ainda, por meio de outra radiação. A radiação eletromagnética não precisa de um meio para se propagar e varia em comprimento de onda e frequência de oscilação ^[2,25].

A radiação pode ser ionizante e não ionizante. A diferença entre os dois tipos de radiação consiste basicamente no nível de energia de cada radiação. A radiação não ionizante é designada como uma radiação com capacidade para estimular a excitação dos elétrons, átomos, ou das moléculas, mas são incapazes de fornecer a energia necessária para estimular a geração de íons (ionização). Já na radiação ionizante, a quantidade de energia presente é bem maior que a energia existente na radiação não ionizante. Quanto a sua localização no espectro eletromagnético, a radiação ionizante fica entre a região dos raios X e gama ^[25].

A radiação ultravioleta (UV) foi descoberta em 1801, pelo físico e alemão John Wilhelm Ritter. A sua maior fonte natural é o sol e, até o início do século XX, consistia na única maneira do ser humano se expor a este tipo de radiação. A produção artificial de radiação ocorreu em 1901 e, foi realizada pelo norte americano Peter Hewit ^[2,27].

A radiação UV é amplamente empregada em POA's, por ser capaz de fornecer a energia necessária para a excitação eletrônica, devido a sua disposição espectral de ondas eletromagnéticas, que pertencem a uma área de elevada energia que apresentam-se como fótons, Figura 5 ^[26].

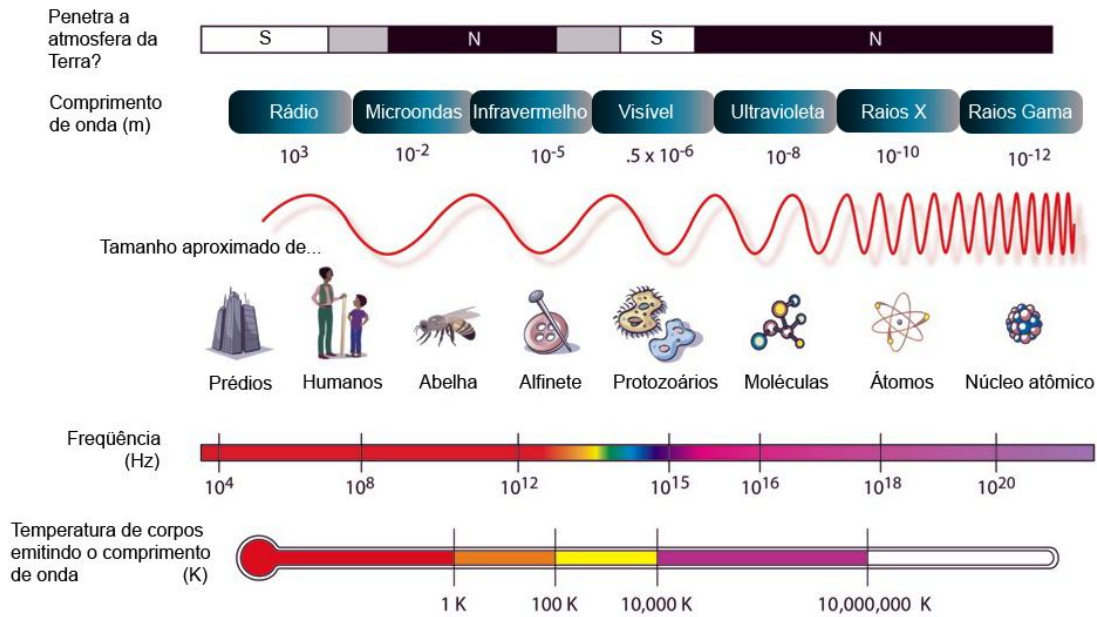


Figura 5. Espectro eletromagnético em função do comprimento de onda e frequência da radiação [2].

A radiação eletromagnética possui um comportamento dualístico, onda-partícula. Mas quando se trata de comprimentos de onda curtos, como no caso da luz ultravioleta, a radiação eletromagnética costuma possuir um comportamento corpuscular (fótons), regulados pela física quântica. A relação entre a quantidade de energia dos fótons e o comprimento de onda da luz pode ser analisada conforme a Equação 3:

$$E_{\lambda} = \left(\frac{h \cdot c}{\lambda} \right)$$

Equação 3

Onde:

E_{λ} = energia associada a um determinado comprimento de onda;

h = constante de Planck;

λ = comprimento de onda da luz e

c = velocidade da luz no vácuo.

A partir da Equação 3, percebe-se que a energia que os fótons concentram são inversamente proporcionais ao comprimento de onda da luz [26].

3.1.4 Fotocatalisadores Usuais

Os fotocatalisadores são sólidos semicondutores que se caracterizam por converterem a energia contida em fótons (luz) em energia eletroquímica disponível em um sistema químico, tanto para oxidação, como para a redução de compostos ou espécies químicas (íons). Diversas moléculas se mostraram capazes de promover a fotocatalise, entre elas o ZnO e o TiO₂ [17].

O fotocatalisador mais comumente empregado é o TiO₂, além deste são utilizados diversos outros semicondutores como o CdS, ZnO, WO₃, ZnS, Fe₂O₃, que podem atuar como fotocatalisadores em processos de oxidação e redução mediados pela luz devido à sua estrutura eletrônica. No entanto, nem sempre a combinação de fotoatividade e fotoestabilidade é alcançada, como por exemplo, o semicondutor CdS que mesmo sendo capaz de absorver radiação de até 510 nm sofre fotocorrosão quando irradiado, produzindo Cd²⁺ e enxofre, impossibilitando o seu uso em processos de degradação [15,17,20].

O dióxido de titânio (TiO₂) é o fotocatalisador mais aplicado em fotocatalise devido a sua atividade fotocatalítica, e tem sido testado com várias classes de substâncias poluentes, alcançando níveis bastante eficazes de degradação e, que podem ser ampliados até a completa mineralização da molécula em questão [15,17].

Além destes, Santana, Bonancea e Takashima (2003) citam também o uso do SrTiO₃ como fotocatalisador [16]. A Figura 6 a seguir representa o potencial de promoção de elétrons em diferentes fotocatalisadores.

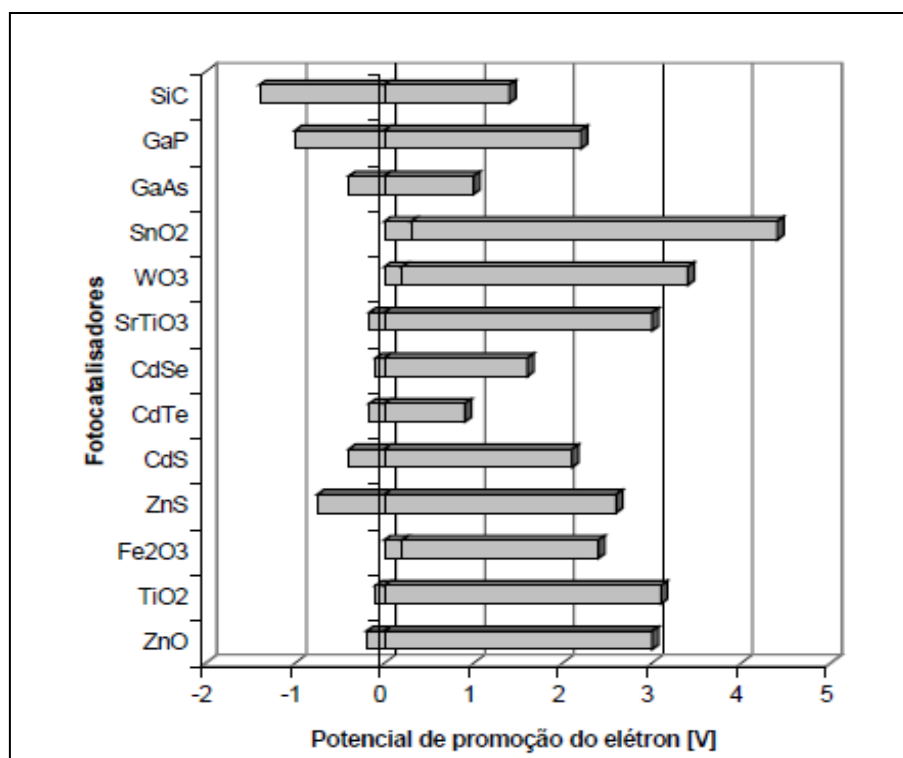


Figura 6. Potencial de realização dos elétrons em diversos fotocatalisadores ^[28].

3.1.4.1 Dióxido de Titânio (TiO₂)

O dióxido de titânio tem sido amplamente estudado como semicondutor para a remoção de poluentes orgânicos, aplicado na degradação de muitos contaminantes da água, do ar e, na superfície sólida. É um material polimórfico e, de acordo com as condições e da técnica utilizada na sua produção, pode ser monofásico ou bifásico, com predominância de uma das fases ^[29,30,31].

É um semicondutor do tipo *n* e, tem sido investigado tanto dopado quanto puro, principalmente quando apresenta a presença da estrutura cristalina do tipo anatase, devido a sua elevada atividade fotocatalítica quando utilizada como semicondutor e, as suas diversas aplicações, como: sensores de gases, guias de onda, células solares, entre outros ^[29].

Atualmente a produção mundial de concentrado de titânio é de cerca de 6.250.000 toneladas. O Brasil detém 6% das reservas mundiais de titânio. O estado brasileiro que possui a maior quantidade de reserva de minério de titânio é Minas Gerais. Os grandes produtores mundiais de titânio são: Austrália

(25%), África do Sul (17,5%) e Canadá (14,4%). A maior detentora de reservas mundiais de titânio é a China, com (27,3%) [32].

O titânio (Ti) é o nono elemento mais abundante da terra, é altamente reativo com uma grande afinidade por oxigênio, fazendo com que a maior parte do titânio presente na crosta terrestre esteja na forma de óxido. As crostas oceânicas e continentais retêm aproximadamente 8.100 ppm e 5.300 ppm de titânio, respectivamente [32].

O titânio é um metal de brilho prateado, menos pesado do que o ferro, possui resistência à corrosão que se aproxima da resistência obtida com a platina e tão resistente quanto o aço. As três formas do titânio mais comumente utilizadas na indústria são: sob a forma de óxido, cloreto e metal. Os óxidos de titânio que apresentam interesse econômico são a ilmenita, o leucoxênio, o rutilo e, mais recentemente, o anatase e a perovskita [32].

O dióxido de titânio (TiO_2) pode ser encontrado sob três formas cristalinas alotrópicas, anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e brookita (ortorrômbica). As formas anatase e rutilo são mais frequentes. A diferença entre os polimorfos de TiO_2 , são os comprimentos e os ângulos das ligações de Ti-O e, em como os octaedros de TiO_6 se arranjam na formação da rede cristalográfica. A Figura 7 mostra as três estruturas cristalinas, sob a qual o TiO_2 se apresenta [11,16,32,33].

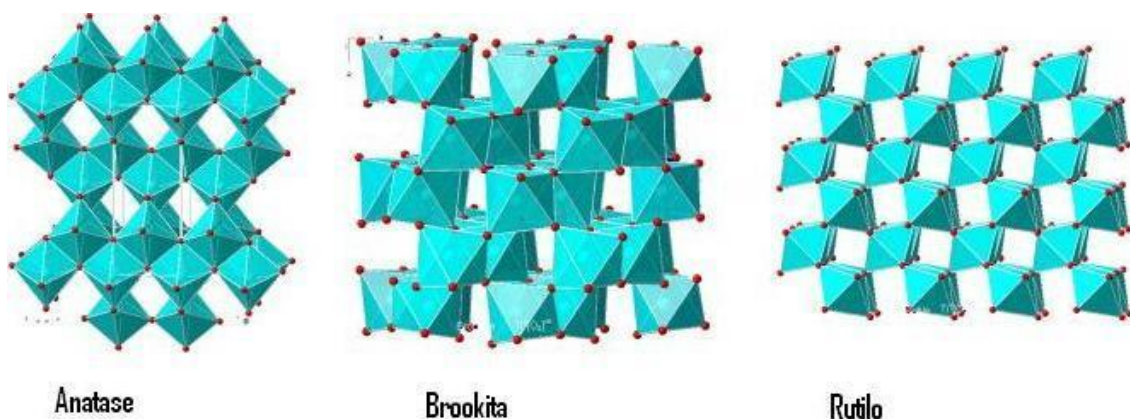


Figura 7. As três estruturas cristalinas do dióxido de titânio [34].

A mudança da fase anatase para rutilo é uma transformação irreversível de uma fase termodinamicamente metaestável para uma fase estável. A

mudança de anatase para rutilo ocorre através de um mecanismo que envolve dois estágios: nucleação e crescimento. Em materiais nanocristalinos, uma grande fração de átomos está localizada na superfície ou nos contornos de grão e a nucleação ocorre com maior possibilidade na superfície [16].

A justificativa para a utilização do TiO_2 como principal semicondutor são as propriedades de tenacidade, leveza, resistência à corrosão, opacidade, inércia química e baixa toxicidade, elevado ponto de fusão, brancura, alto índice de refração e alta capacidade de dispersão, pode ser utilizado em diversas frentes [32,35,36].

O titânio possui amplas aplicações, desde o seu emprego nas indústrias aeronáuticas e aeroespaciais, sendo utilizado na produção de peças para motores, turbinas e fuselagem de aviões e foguetes; até a sua aplicação na indústria química, em virtude de sua capacidade de resistir à corrosão e ao ataque químico; na indústria naval, é utilizado em materiais submarinos e em dessalinização de água do mar; na indústria nuclear, é também utilizado na obtenção de recuperadores de calor em usinas de energia nuclear; na indústria bélica, o titânio metálico é continuamente usado na fabricação de mísseis e peças de artilharia; na metalurgia, quando associado a outros metais (cobre, alumínio, vanádio, níquel entre outros) conferem maior qualidade ao produto e, uma aplicação particular da forma rutilo, é no revestimento, usado para soldagem, destruição de microrganismos tais como bactérias, na inativação de células cancerígenas, no controle de odores e na fotodecomposição da água para produção de H_2 [32].

Entretanto, a sua maior desvantagem é que suas capacidades fotocatalíticas só são ativadas quando o TiO_2 é exposto a luz UV. Pois somente cerca de 3% do espectro solar pode ser utilizado para ativá-lo, devido às diferenças de *band gap* [36].

Sendo assim, vários estudos têm sido desenvolvidos na tentativa de encontrar formas de aumentar a faixa de absorção do TiO_2 na região do visível, sem diminuir a atividade fotocatalítica [36].

3.2 *Electrospinning*

3.2.1 Histórico

Os princípios de funcionamento da técnica de *electrospinning* resultaram de estudos realizados a séculos atrás, sobre o comportamento das gotas, dos jatos e de líquidos carregados em campos elétricos ^[6].

As primeiras pesquisas teóricas a respeito da técnica procuravam explicar os fenômenos que mais tarde seriam observados em *electrospinning* e, foram realizadas por Zeleny em 1914. Seu trabalho foi a primeira etapa no sentido de se modelar matematicamente o comportamento de fluidos sob forças eletrostáticas ^[37].

Geoffrey Ingram Taylor através de observações mediante a criação de um modelo matemático, para a forma do cone originado pelas gotas do líquido sob o efeito de um campo elétrico, colaborou muito para a evolução da técnica de *electrospinning* ^[37].

A dedicação para se modelar o processo de *electrospinning* prosseguiu com Baumgarten. Em 1971, seu trabalho utilizando câmeras de alta velocidade, sugere uma divisão do processo de *electrospinning* em duas fases: distorção da geometria da gota devido à ação de um campo elétrico e formação de um jato contínuo a partir da extremidade da gota ^[37].

Mas a grande revolução na utilização da técnica de *electrospinning*, para a produção contínua das fibras, ocorreu entre os anos de 1934 e 1944, quando o alemão Anton Formhals inovou com a patente intitulada “*Process and apparatus for preparing artificial threads*”. Entretanto, foi nos últimos cinco anos que sua utilização para produção de nanofibras tornou-se mais divulgada, sendo aplicada em filtros eletrólito, para baterias e reforços em nanocompósitos, estrutura de apoio na regeneração de tecidos cardiovasculares, dispositivos nanoeletrônicos, nanofibras condutivas, sensores, atuadores, entre outros ^[6,38,39].

As observações experimentais de Geoffrey Ingram Taylor, entre 1964 e 1969, deu origem a um modelo matemático que analisa o desempenho e, como uma gota de fluido reage a um campo elétrico. A deformação cônica da gota, formada na ponta do capilar, ficou conhecida como o Cone de Taylor. Taylor

também comunicou a formação de um jato lançado a partir da zona mais fina desse cone, razão pela qual o *electrospinning* é utilizado para produzir fibras com diâmetros consideravelmente menores que o diâmetro da agulha ou capilar ^[37].

Em 1995 Reneker e Yarin redescobriram a técnica de *electrospinning* e, através de observações experimentais sugeriram uma divisão em 4 diferentes regiões para o jato eletrofiado, no qual uma gota, ao ser sujeita a um potencial elétrico cada vez maior é submetida a um estiramento até a formação cônica, conforme descrição gráfica mostrada na Figura 8 ^[7,37].

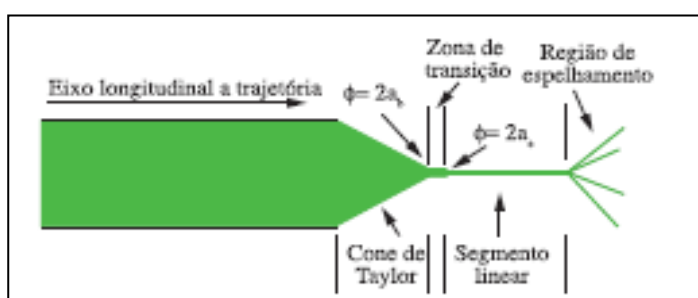


Figura 8. Divisões do jato durante o processo de *electrospinning* ^[7].

Foi a partir dos anos 90, depois do impulso de Doshi e Reneker, que realmente o número de publicações relatando a influência das condições de processamento aumentou concomitantemente com os protótipos. Vários modelos têm sido desenvolvidos, com o objetivo de reduzir as limitações do processo ^[6].

Atualmente vários autores fazem uso destes modelos para interpretar os diversos fenômenos eletrohidrodinâmicos observados em experimentações de eletrofiação, pois estes estudos, ainda que de forma preliminar, indicavam que para o bom desempenho do processo, três fatores principais deveriam estar bem ajustados, que são: utilização de um fluido suficientemente viscoso, os solventes teriam de ser suficientemente voláteis para evaporarem e possibilitarem a regeneração do polímero sólido e, a intensidade do campo elétrico deveria ser ajustada a um valor ideal ^[6].

3.2.2 Descrição da Técnica

As fibras são geradas em decorrência de uma alta tensão aplicada a um capilar contendo a solução polimérica, ou o precursor de polímero fundido. Quando as forças eletrostáticas sobrepõem a tensão superficial do líquido polimérico, uma gota da solução polimérica é ejetada em direção a um coletor. Logo depois, a solução forma na ponta do capilar um ponto, chamado de cone de Taylor ^[40,41,42].

Uma tensão de 6 kV, positiva ou negativa, é suficiente para transformar a solução polimérica na ponta da agulha no cone de Taylor ^[43].

O cone de Taylor é o perfil cônico formado na ponta do capilar quando ocorre o equilíbrio entre a tensão superficial e a força eletrostática. Quando uma tensão maior é aplicada, conduz a um alongamento do cone; no limite máximo de tensão aplicada, um jato é lançado da ponta do capilar em direção ao coletor, depositando-se neste sobre a forma de fibras ^[22]. Tipicamente, as fibras depositam-se aleatoriamente, dando origem a uma membrana de textura não-tecido ^[38].

Para a produção de nanofibras ou nanofios diferentes polímeros tem sido empregados, como poli(vinilpirrolidona), poli(ácido láctico), poli(álcool vinílico), entre muitos outros ^[37].

O bom desempenho do *electrospinning* requer um bom controle dos parâmetros que a influenciam, e que estes sejam adequados, contribuindo assim para à formação das nanofibras ^[41].

Os parâmetros precisam ser controlados durante a realização do processo, pois estes influenciam/afetam no processo de *electrospinning*, na morfologia das fibras formadas e, são: tensão, o fluxo da taxa, a distância entre o tubo capilar e o coletor, propriedades da solução (viscosidade, condutividade, constante dielétrica, tensão superficial e a carga transportada pelo jato), incluindo características do solvente e a elasticidade do fluido, parâmetros do sistema como a concentração, distribuição, arquitetura (ramificado, linear, etc) e o peso molecular da solução polimérica ou polímero, a tensão superficial e a condutividade da solução, as condições ambientais (a temperatura, a umidade e a velocidade do ar na câmara), a concentração de vapor de solvente no ambiente e, a porosidade ^[43,41,42,44].

A justificativa que relata a importância de controlar estes parâmetros, acima descritos e a necessidade de se intensificar os estudos nesta área, é que uma solução polimérica deve possuir uma concentração relativamente elevada para não dificultar/impedir a passagem de polímero. A solução também tem de ter uma tensão superficial suficientemente baixa, uma elevada densidade de carga e, uma viscosidade elevada o bastante para impedir a evaporação do solvente, durante o jato ^[44].

As alterações ocasionadas pelo aumento ou redução do campo elétrico, pela distância entre a agulha da seringa e o substrato, por exemplo, modificam a densidade do grânulo, independentemente da concentração do polímero na solução ^[43,44].

Então, aumentar ou reduzir a intensidade do campo elétrico, além de ocasionar mudanças morfológicas também podem influenciar no formato das nanofibras, que podem ser (redonda, transversal, finas, ramificadas, planas) na superfície ^[44].

3.2.3 Montagens Utilizadas em um Sistema de *Electrospinning*

A montagem de um equipamento de *electrospinning* é simples, de fácil manuseio e, instalação. E, estas características favorecem o desenvolvimento de vários modelos para a produção de nanofibras, por *electrospinning* ^[6].

Geralmente a produção de nanofibras, ocorre em escala laboratorial e num capilar de orifício único, onde as soluções fluem através do capilar. Estas soluções podem ser: de um único polímero ou misturas à base de polímeros solúveis num solvente comum ^[6].

Algumas alterações, na montagem usual, têm sido feitas visando aprimorar a técnica e, aumentar a funcionalidade das nanofibras geradas. As principais mudanças ocorrem no capilar (agulha) e no coletor ^[6].

A configuração do capilar depende da aplicação desejada. As configurações mais utilizadas incluem: capilares com orifício único, orifício único para emulsão, capilares colocados lado a lado, ou capilares coaxiais. A Figura 9 mostra algumas montagens já exploradas ^[6].

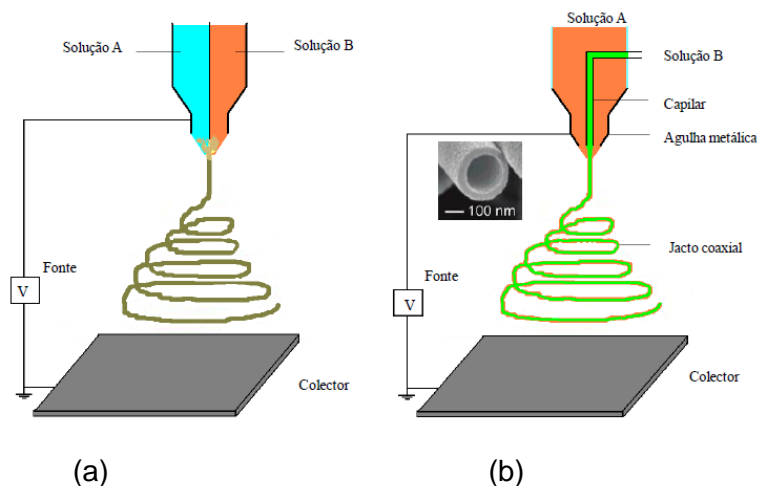


Figura 9. Montagens de *electrospinning* (a) Soluções colocadas lado a lado em capilar único e (b) Com capilares coaxiais [6].

3.2.4 Síntese das Nanofibras por *Electrospinning*

Para a ocorrência de um sistema típico de *electrospinning* é necessário uma seringa preenchida com uma solução polimérica conectada na sua extremidade a um capilar (geralmente uma agulha). O conjunto seringa-capilar é posicionado numa bomba de fusão que controla o fluxo de saída da solução do capilar. Sendo assim, o capilar é ligado a uma fonte de alta tensão para aumentar o potencial eletrostático do fluido como mostra a Figura 10. O aumento do potencial eletrostático aumenta a carga superficial do líquido, isso porque existe um campo elétrico colocado entre o capilar e o coletor [38,45].

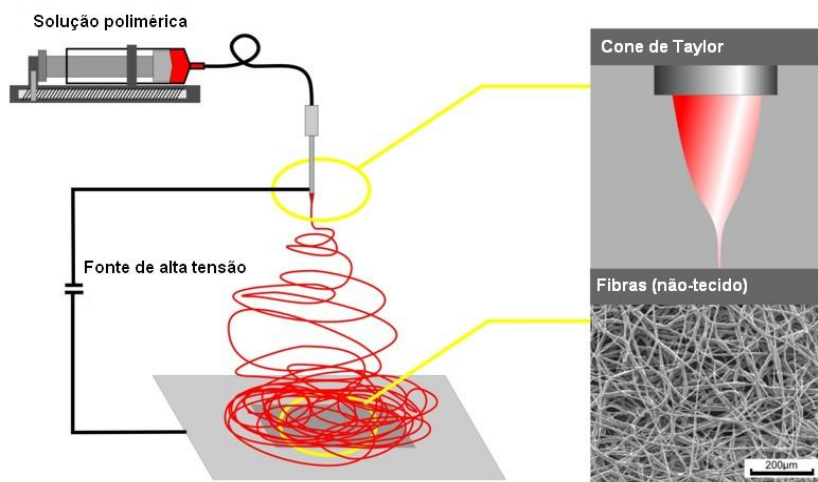


Figura 10. Representação do funcionamento da técnica de *electrospinning* [46].

Geralmente o equipamento utilizado para a execução da técnica de *electrospinning* consiste basicamente de três componentes: uma fonte de alta tensão (entre 5 a 50 kV), um coletor e um dispositivo de controle de fluxo. No processo um jato de material fluido é acelerado e esticado, por meio de um campo elétrico, gerando fibras com diâmetro menores. Logo depois o jato eletrificado sofre um estiramento ocasionando à formação de um segmento longo e fino. Com o constante estiramento do jato que contém a solução polimérica, o solvente evapora e o seu diâmetro é reduzido de centenas de micrômetros para nanômetros ^(38,45,47).

A técnica de *electrospinning* é utilizada na produção de fibras poliméricas, no entanto o estudo para a geração de fibras cerâmicas ainda é preliminar. Não é comum encontrar investigações sistemáticas sobre a produção de fibras cerâmicas e a influência dos vários parâmetros críticos na fabricação e propriedades destas fibras ^[21,45].

3.2.5 Vantagens da Síntese de Nanofibras por *Electrospinning*

Ao contrário das técnicas convencionais de “*spinning*” (*wet spinning*, *dry spinning*, *melt spinning* e *gel spinning*), a técnica “*electrostatic spinning*”, ou também *electrospinning*, necessita de uma força eletrostática para gerar fibras de diâmetros nanométricos. Usualmente as técnicas de “*spinning*” utilizam forças mecânicas para formar e alongar o jato do polímero no diâmetro adequado. Atualmente, para produção de fibras em escala industrial, têm-se utilizado outras técnicas e, não o método *eletrospinning*. Estas técnicas de processamento, tais como *drawing*, *template synthesis*, separação de fases, *phase separation* e *self-assembly*, entre outras, também são empregadas para sintetizar nanofibras poliméricas ^[48].

O *drawing* é uma técnica que possui o seu uso restrito a materiais viscoelásticos, pois para formar as nanofibras o material tem de ser coeso o bastante para suportar as pressões que se desenvolvem durante o estiramento ^[48].

O *template synthesis* utiliza moldes rígidos com poros, como por exemplo, membranas, de modo a produzir nanofibras sólidas ou ocas. A

principal vantagem da utilização desta técnica quando comparada ao método *drawing*, é que com este processo pode-se sintetizar nanofibras a partir de uma variedade de materiais, tais como polímeros condutores, metais, semicondutores e carbono [6].

O método de *phase separation* consiste de cinco etapas: dissolução do polímero, a gelificação, extração com solvente, congelamento, e secagem. O resultado é uma estrutura porosa de nanofibras. O principal inconveniente deste processo é o longo tempo requerido para a transferência do polímero sólido para uma forma nano-porosa [6].

Self-assembly é uma abordagem de baixo para cima “bottom-up”, na qual as nanofibras são montadas molécula por molécula, a fim de produzir estruturas bem definidas. Entretanto, o principal inconveniente desta técnica consiste na demora para a produção de nanofibras poliméricas [6].

Sendo assim, a técnica de *electrospinning* foi escolhida devido as suas vantagens superarem as desvantagens existentes e, também por ser o método mais adequado para a obtenção de nanofibras poliméricas de TiO₂. Pois é um processo simples, considerado como o único método capaz de produzir nanofibras de forma contínua (desde diâmetros de submícron até nanômetro) e, em massa, a partir de uma variedade de polímeros, além de ser de baixo custo [6].

3.2.6 Desvantagens da Síntese de Nanofibras por *Electrospinning*

Mesmo com o grande interesse no emprego da técnica de *electrospinning*, muitas desvantagens surgem com a utilização desta técnica, sendo que as principais se concentram na estrutura e morfologia das fibras, instabilidade do jato, no elevado gasto energético para fusão dos materiais cerâmicos e a ausência de controle do diâmetro das fibras [45,49,50].

A dificuldade em controlar o diâmetro das fibras, é o resultado, na sua maioria, do desempenho instável do jato, que ocasiona uma deposição aleatória das fibras no coletor. Esta condição acarreta uma adequação de coletores que propiciem, não só a direção do alinhamento das nanofibras, de acordo com a aplicação desejada, mas também a subsequente transposição dessas estruturas fibrosas para superfícies de substratos sólidos. Na tentativa de solucionar este inconveniente, muitos trabalhos têm surgido, principalmente

relacionados a aplicação de um campo elétrico externo, coletores rotativos, eletrodos paralelos, entre outros [6]. A Figura 11 mostra os diversos tipos de montagens de coletores que têm sido desenvolvidos, na tentativa de minimizar os problemas relacionados à falta de controle do diâmetro das nanofibras durante a síntese por *electrospinning*.

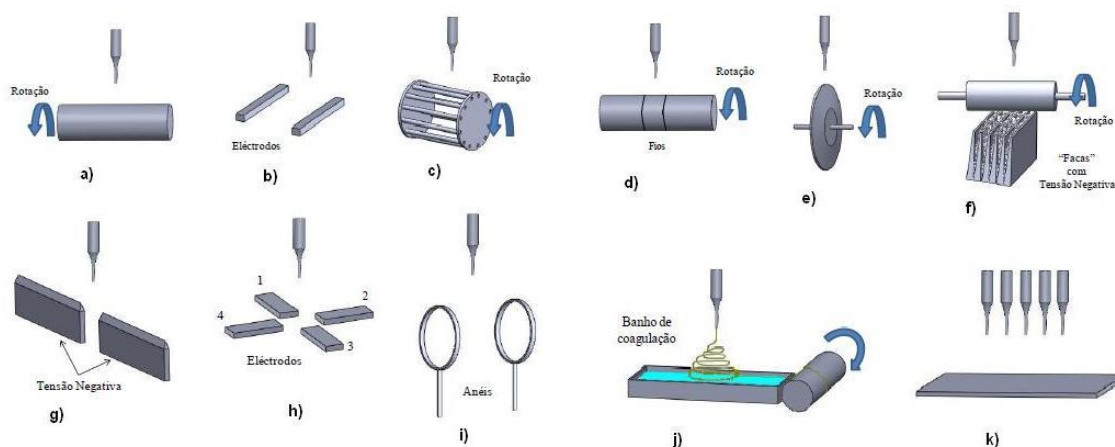


Figura 11. Descrição dos vários tipos de montagens existentes para o *electrospinning*, (a) coletor cilíndrico rotativo, (b) coletor de eletrodos paralelos, (c) coletor de rotação constituído por cilindro de fios, (d) coletor cilíndrico com fio enrolado sobre a superfície, (e) coletor de disco, (f) tubo coletor rotativo com eletrodos tipo “facas”, (g) coletor de lâminas colocadas em linha, (h) coletor formado por um conjunto de contra-eletrodos, (i) coletor de anéis colocados em paralelo, (j) coleção de fios fibrosos utilizando um banho de água e (k) configuração de múltiplos capilares [6].

3.2.7 Aplicações das Nanofibras Sintetizadas por *Electrospinning*

A vasta gama de possibilidades abertas pela técnica de *electrospinning*, oportuniza que os materiais obtidos possam ser utilizados no processamento de outros materiais a partir de precursores poliméricos, no processamento de nanocompósitos de matriz polimérica e blendas, como reforço em materiais compósitos, mantas refratárias, em fibras e cabos supercondutores, em sensores, em engenharia tecidual médica, em catálise e, na agricultura e purificação de águas. Frequentemente a produção destas fibras ocorre com base em um material fundido forçado a passar por um pequeno orifício [7,45].

Devido a esta variedade de aplicações, têm crescido o interesse na utilização desta técnica em aplicações biomédicas, engenharia de tecidos, nanocompósitos, filtração, cosméticos, vestuário de proteção, no

desenvolvimento de superfícies super-hidrofóbicas e, por último na absorção de óleo para a higienização de contaminações. Quando for utilizada em aplicações biomédicas e engenharia de tecidos o polímero deve ser biocompatível e de baixa toxicidade [4,5,41,42].

A expectativa é de que estas nanofibras poliméricas possam ser aplicadas como precursoras de fibras cerâmicas ou metálicas, visto que os resultados alcançados com a aplicação destas fibras serem bastante significativos. No entanto, muito pouco deste potencial foi explorado, e espera-se que idéias inovadoras surjam em breve, especialmente no campo da nanoeletrônica [7,45].

A inovação no desenvolvimento de nanocompósitos oferece boas perspectivas de novas aplicações, tanto em sistemas polímero/carga quanto na aplicação industrial destes materiais. São inúmeras as possibilidades de aplicação destes compósitos nanoestruturados, desde reforço de materiais de engenharia, blendas nanoestruturadas, membranas de filtração com alta seletividade, recobrimento de próteses médicas, até nanoatuadores magnéticos [7].

A área de biomateriais é um dos setores com maior potencial de lucro, pois a produção de nanoestruturas fibrilares e em escala submicrométrica, associada com a biocompatibilidade, que provém da utilização de polímeros de origem natural, e a possibilidade de carregamento com substâncias bioativas, reúnem um conjunto de propriedades, ainda não visto em qualquer material de engenharia. Abrindo novos caminhos para a engenharia biomédica [7].

Estas nanoestruturas fibrilares podem ser utilizadas em sensores, principalmente quando são porosas e com elevada área superficial, e podem ser aplicadas tanto como suporte de elevada área (para enzimas), quanto como material transdutor (monitorando variações de condutividade ou constante dielétrica que ocorrem no material quando da sorção de determinado analito). Outra possibilidade é sua aplicação à modulação das propriedades óticas das nanofibras quando em contato com a substância de interesse, identificadas por colorimetria, fluorimetria ou refratometria [7].

Aplicação de nanofibras em catálise é uma proposta que naturalmente surge quando se considera a elevada razão comprimento/diâmetro destas estruturas.

Contudo, polímeros geralmente não apresentam propriedades que acarretem em efeitos catalíticos. Sendo assim, procura-se então a dopagem das nanofibras com catalisadores típicos, tais como partículas metálicas, de semicondutores, e enzimas; as nanofibras neste caso propiciam um suporte de elevada área específica e aceitável estabilidade, características essenciais em processos catalíticos. Os resultados alcançados até o momento são animadores, contudo da criação de um novo material até a aplicação em processos industriais, é preciso desenvolvimento e aperfeiçoamento dos sistemas catalíticos. Deseja-se que nos próximos anos os primeiros relatos de aplicação comercial de catalisadores imobilizados em nanofibras sintetizadas por *electrospinning*, estejam sendo publicados ^[7].

De maneira geral, o impacto ocasionado pela utilização desta técnica, deve ser sentido por muitas áreas, especialmente em setores que utilizem, ou possuam contato, com materiais de origem biológica. Para estes, a natureza orgânica dos polímeros associada às dimensões submicrométrica das nanofibras gera um microambiente compatível e de interações semelhantes, proporcionando uma combinação de propriedades harmoniosa, suave e natural ^[7].

Para o Brasil, o ramo de agronegócio é possivelmente o mais relevante neste cenário, seguido dos setores de alimentos e bebidas e, biomédico. São várias as possibilidades de aplicações, tanto de fibras poliméricas ou derivadas destas, para nanocompósitos ou blendas, quanto revestindo superfícies e/ou dispositivos, ou seja, uma série de alternativas que ainda não foram completamente projetadas ^[7].

Enfim, vale lembrar que a caracterização destes materiais é feita pelas técnicas já tradicionalmente utilizadas para caracterização microestrutural de materiais, dispensando qualquer infraestrutura tecnológica adicional. Este ponto é muito positivo, pois basta que laboratório esteja equipado com instrumentação para análise microestrutural de polímeros, para que este possa também atuar no desenvolvimento, caracterização e aplicação de nanofibras. Servindo de suporte para o desenvolvimento e implementação desta tecnologia no país ^[7].

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 12 mostra o fluxograma das etapas necessárias para a síntese, avaliação da atividade fotocatalítica e caracterização das fibras nanoestruturadas de TiO_2 . Neste trabalho fibras nanoestruturadas de TiO_2 foram sintetizadas pelo método de *electrospinning* utilizando uma solução precursora que consiste de ácido acético, propóxido de titânio (Tip) e uma solução alcoólica contendo 10%p/v de polivinilpirrolidona (PVP). Estas fibras foram submetidas ao tratamento térmico de 650, 700, 750 e 800 °C para remoção do veículo polimérico e formação do óxido de titânio. E, avaliadas quanto a sua atividade fotocatalítica através da degradação do alaranjado de metila.

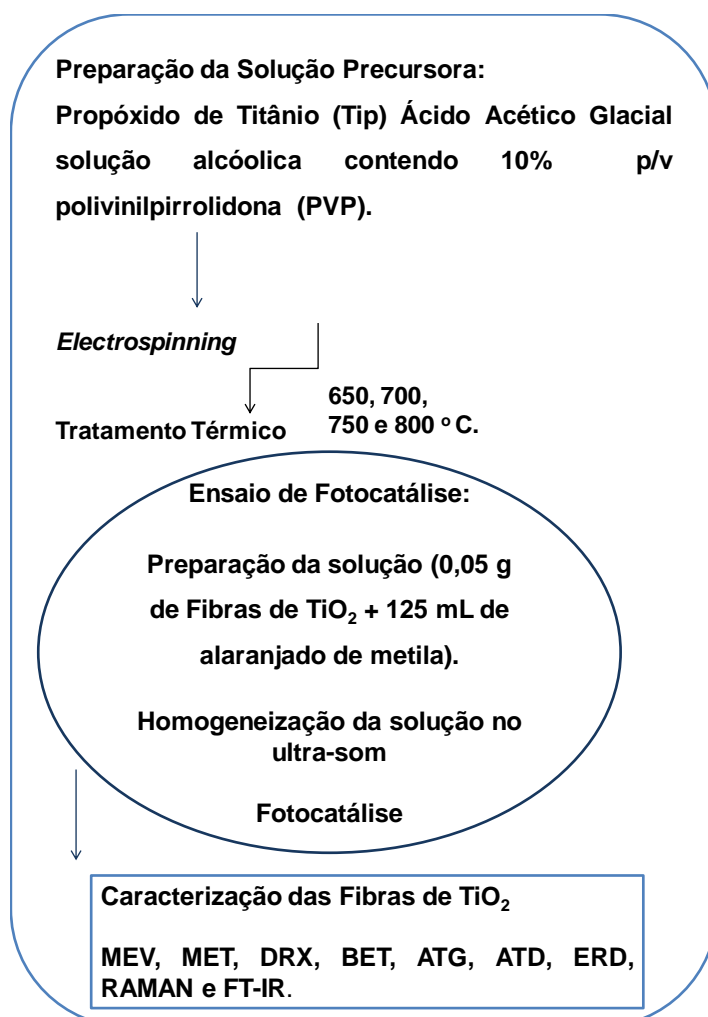


Figura 12. Esquema em forma de fluxograma das etapas envolvidas na realização do presente trabalho.

4.1 Materiais

A opção pelos precursores listados na Tabela 2 foi devido a sua disponibilidade, alta pureza e concentração de íons de interesse.

Tabela 2. Principais substâncias utilizadas e suas funções.

SUBSTÂNCIAS	FUNÇÃO
Propóxido de Titânio (IV) [98%]	Precursor
Ácido Acético Glacial	Catalisador na hidrólise
Polivinil Pirrolidona (PVP)	Ajuste da viscosidade e formador das fibras
Álcool Etílico	Principal solvente da solução
Água Deionizada	Diluição
Alaranjado de Metila	Corante

4.1.1 Método de síntese das nanofibras de TiO₂ por *electrospinning*

A metodologia aplicada neste trabalho para a síntese das fibras nanoestruturadas de óxido de titânio envolveu as seguintes etapas:

a) Preparação da solução precursora:

O propóxido de titânio (IV) (Ti(OCH₂ CH₂ CH₃)₄) (Sigma-Aldrich), com peso molecular de 284,26 g/mol, possui o íon titânio necessário para a formação do óxido de titânio [2].

O ácido acético glacial (Vetec) foi utilizado a fim catalisar a reação de hidrólise do propóxido de titânio [2]. O álcool etílico anidro (Zeppelin) que foi usado como solvente geral da solução.

A solução polimérica foi obtida através de uma solução alcoólica contendo 10% de polivinilpirrolidona (PVP – Sigma-Aldrich) que foi preparada através da adição de 10 g do polímero em um béquer contendo 100 mL de álcool etílico, sem aquecimento e, sob constante agitação magnética, até que todo o polímero estivesse completamente dissolvido [2].

Para produção das fibras, primeiramente foi feita uma solução precursora contendo 2,5 ml de propóxido de titânio (Tip), 2,0 mL de

ácido acético glacial e 5 mL de uma solução alcoólica contendo 10% em peso de polivinilpirrolidona (PVP).

b) *Electrospinning* do material polimérico proveniente da solução precursora:

Nesta etapa, uma seringa plástica de 5 mL, conectada a uma agulha hipodérmica de aço inox, foi preenchida com a solução precursora. A agulha foi conectada à fonte de alta tensão. A distância entre a ponta da agulha e do coletor cilíndrico foi de 12 cm. Aplicou-se uma tensão de 13,5 kV. Uma bomba de infusão controlou o fluxo da solução precursora (1,8 mL/h). As fibras foram retiradas do coletor a cada 30 minutos e durante 4 horas.

Quando as forças eletrostáticas venceram a tensão superficial da solução polimérica, um jato líquido polimérico passou a ser lançado a partir do bocal e foram depositados no coletor ^[11].

A Figura 13 apresenta o modelo de equipamento utilizado para a síntese das nanofibras de TiO₂ por *electrospinning*. Existem vários outros modelos desenvolvidos e, disponíveis para o processamento das nanofibras por *electrospinning*.

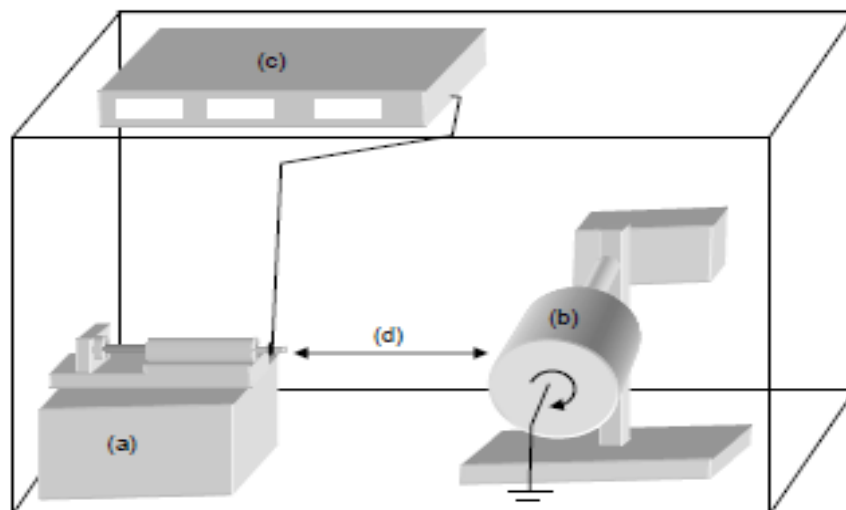


Figura 13. Diagrama da configuração típica usada para sintetizar as nanofibras de TiO₂ por *electrospinning* (a) A bomba de injeção conectada à seringa hipodérmica, (b) coletor cilíndrico rotativo, (c) fonte de alimentação de alta tensão, e (d) distância entre o conjunto seringa-capilar e o coletor ^[51].

c) Tratamento térmico das fibras obtidas.

O tratamento térmico das fibras de TiO_2 foi realizado visando a remoção do veículo polimérico, resíduos de solvente e a formação do óxido de titânio. O processo de sinterização ocorreu em um forno elétrico tipo mufla, marca SANCHIS, à temperatura de 650, 700, 750 e 800 °C, com patamar de 1 hora e a taxa de aquecimento de 1,4 °C/h.

Os parâmetros adotados para síntese e tratamento térmico das nanofibras de TiO_2 foram escolhidos com base na tese de doutorado intitulada Obtenção de Micro e Nanofibras de TiO_2 por *Electrospinning*: Caracterização de Propriedades e Atividade Fotocatalítica [2].

4.2 Métodos de caracterização

Os materiais sintetizados foram caracterizados através de difração de raios X (DRX), BET, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e por a espectroscopia Raman (RAMAN), análises térmicas termogravimétricas (ATG) e diferenciais (ATD), espectroscopia de reflectância difusa (ERD) e, avaliação da atividade fotocatalítica mediante ensaios de degradação de uma solução 20 ppm de alaranjado de metila, sob iluminação UV.

4.2.1 Difração de Raios X (DRX)

As análise de difração de raios X foram realizadas visando detectar as estruturas cristalinas e tamanho de cristalito presentes nas fibras obtidas, para isto utilizou-se um difratômetro da marca PHILIPS, modelo X'PERT, com radiação $\text{CuK}\alpha$, operando com uma tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, velocidade de 0,05°/min e com um passo de 1 s em uma faixa de 5 a 75 °.

Do programa X'Pert HighScore foram obtidos os gráficos com as porcentagens de anatase e rutilo presente em cada amostra de nanofibras de TiO₂ tratadas à temperatura de 650, 700, 750 e 800 °C.

A fórmula de Scherrer, Equação 4, foi empregada para a determinação do tamanho de cristalito, por meio da largura integral dos picos, realizada com o auxílio do programa WinFitt® (versão 1.2), a partir da difração de raios X.

$$D_C = \frac{0,89 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Equação 4

Onde:

D_C é o tamanho do cristalito;

λ é o comprimento de onda dos raios X;

β é a largura do pico mais intenso à meia altura e

θ é o ângulo de difração (utilizando o pico mais intenso do TiO₂).

O pico analisado, em cada amostra, foi plotado como $\beta \cos \theta$ versus $\sin \theta$. Assim, todos os pontos encontram-se ao longo da reta e, informações com respeito à distorção de rede podem ser retiradas da inclinação desta reta. O coeficiente linear desta reta com o eixo $\beta \cos \theta$ nos fornece a medida do tamanho de cristalito ^[40].

4.2.2 Determinação da Área Superficial e Porosidade

A área superficial específica, o volume de poros e a distribuição de tamanho de poros das amostras de nanofibras de TiO₂, STT e as tratadas à temperatura de 650, 700, 750 e 800 °C, foram determinadas através da técnica de adsorção de N₂ a temperatura de -196°C (nitrogênio líquido). O equipamento utilizado na análise das amostras foi um TriStar II 3020 da Micrometrics. As áreas superficiais específicas foram estabelecidas pelo método Brunauer, Emmet e Teller (BET) e, o diâmetro e volume de poros foram calculados através do método Barret-Joyner-Halenda (BJH).

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A morfologia das amostras das fibras de TiO_2 foi observada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6060, opera com uma tensão de 0,1 a 30 kV, podendo ser utilizado em observações convencionais de imagem e, elétrons secundários (SEI). As amostras foram fixadas em porta amostras com fita dupla face e recobertas com ouro (*sputtering*) visando elevar a condutividade do material e possibilitar melhores imagens da superfície das fibras.

O microscópio eletrônico de transmissão (MET) utilizado na análise das amostras é um JEOL JEM 1200ExII. Ele opera numa tensão de 40 kV a 120 kV, munido de uma câmera CCD, possui resolução para imagem no ponto de 0,45 nm e para resolução de linha de 0,20 nm e, faixa de magnificação de 50 a 500.000x. As amostras foram preparadas através da dispersão das fibras de TiO_2 em acetona, com o auxílio do ultrassom.

O diâmetro das fibras nanoestruturadas de TiO_2 foi medido com o auxílio do programa UTHSCSA ImageTool. Fez-se 10 medições de cada nanofibra antes do tratamento térmico e após o tratamento a 650, 700, 750 e 800 °C. Após as medições foi feita a média das fibras em cada temperatura correspondente, obtendo-se assim o valor do diâmetro médio das nanofibras de TiO_2 .

4.2.4 Análise Termogravimétrica e Termodiferencial (ATG e ATD)

Para a realização das análises térmicas foi utilizado um analisador térmico METTLER (modelo ATG/SDTA 851e). A taxa de aquecimento usada foi de 20 °C/min e vazão de 40 L/min de oxigênio, com varredura de temperatura entre 600 °C e 900 °C.

4.2.5 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os grupos funcionais presentes nas amostras de fibras de TiO₂ foram determinados através de um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) (Perkin-Elmer, modelo Spectrum1000). As análises foram realizadas na faixa de 4000 cm⁻¹ até 600 cm⁻¹, através da análise da transmitância do feixe incidente.

As amostras foram colocadas em um grau de ágata e misturadas com KBr até ficarem homogêneas. Em seguida as amostras foram colocadas num porta amostra e depois no espectrofotômetro de infravermelho. As nanofibras STT de TiO₂, as tratadas a temperatura de 650, 700, 750 e 800 °C e o padrão P25 foram analisados um de cada vez.

4.2.6 Espectroscopia Raman

O equipamento utilizado para realizar o Raman foi um Renishaw inVia Spectrometer System for Raman da spectral analysis. Na faixa de 532 nm à 785 nm. Não houve prévia preparação das amostras para colocá-las no espectrofotômetro Raman. Para a realização das análises foram retiradas com uma pinça pedaços minúsculos de nanofibras de TiO₂ sem tratamento térmico e as tratadas termicamente a 650, 700, 750 e 800 °C.

4.2.7 Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD)

A utilização de espectroscopia de reflectância tem sido bastante utilizada em materiais de pintura, papel e têxteis. É frequentemente empregado nestas áreas, como uma forma de controlar e esclarecer as qualidades e propriedades dos materiais em questão. Tais como a combinação de cores, brancura, brilho e, poder de cobertura, entre outras. Esta técnica não tem sido muito aplicada na identificação de misturas ou em sistemas puramente químicos ^[41].

Às vezes algumas adversidades são encontradas durante as medições de reflectância. Isto acontece devido ao efeito do tamanho de partícula, que atrapalha a reflectância sobre a superfície da amostra e, conseqüentemente dificulta a obtenção dos resultados.

Contudo, estes efeitos indesejados podem ser utilizados em propriedades, como: na determinação do tamanho de partículas da amostra e na rugosidade da superfície.

Neste trabalho a espectroscopia de reflectância difusa foi empregada para fornecer os valores da energia de *band gap* das fibras nanoestruturadas de TiO₂ tratadas às temperaturas de 650, 700, 750 e 800 °C e do P25-Evonik. Para isto se utilizou um espectrofotômetro de feixe duplo UV-Vis-NIR (Cary 5000, Scan Spectrophotometers, Varian, USA) que possui uma esfera integradora para medir a reflexão difusa de luz.

As fibras nanoestruturadas de TiO₂ já calcinadas foram colocadas em porta amostras apropriados e compactadas manualmente para imediatamente serem medidos através do espectrofotômetro de feixe duplo.

A energia de *band gap* foi determinada através do método de Kubelka-Munk, Equação 5, utilizando-se dados de espectroscopia de refletância difusa, medidas em um espectrofotômetro UV-Visível-NIR Varian Cary 5000, com um acessório para medidas de refletância difusa ^[53]:

$$hv = \frac{1240}{\lambda}$$

λ

Equação 5

Onde:

hv é a energia do fóton e

λ é o comprimento de onda.

Nos gráficos resultantes construídos a partir da aplicação desta função, se observou onde as curvas começaram a ter um comportamento linear. Depois se traçou a equação da reta a cada uma das curvas obtidas. E por fim com os valores de a e b retirados da equação da reta ($y = ax + b$), dividiu-se o coeficiente “a” por “b” obtendo-se assim, o valor da energia de *band gap* de cada uma das fibras sintetizadas por *electrospinning* tratadas em diferentes temperaturas e do padrão P25. O valor de *band gap* cresce de acordo com a diminuição do comprimento de onda, como representado na Figura 14.

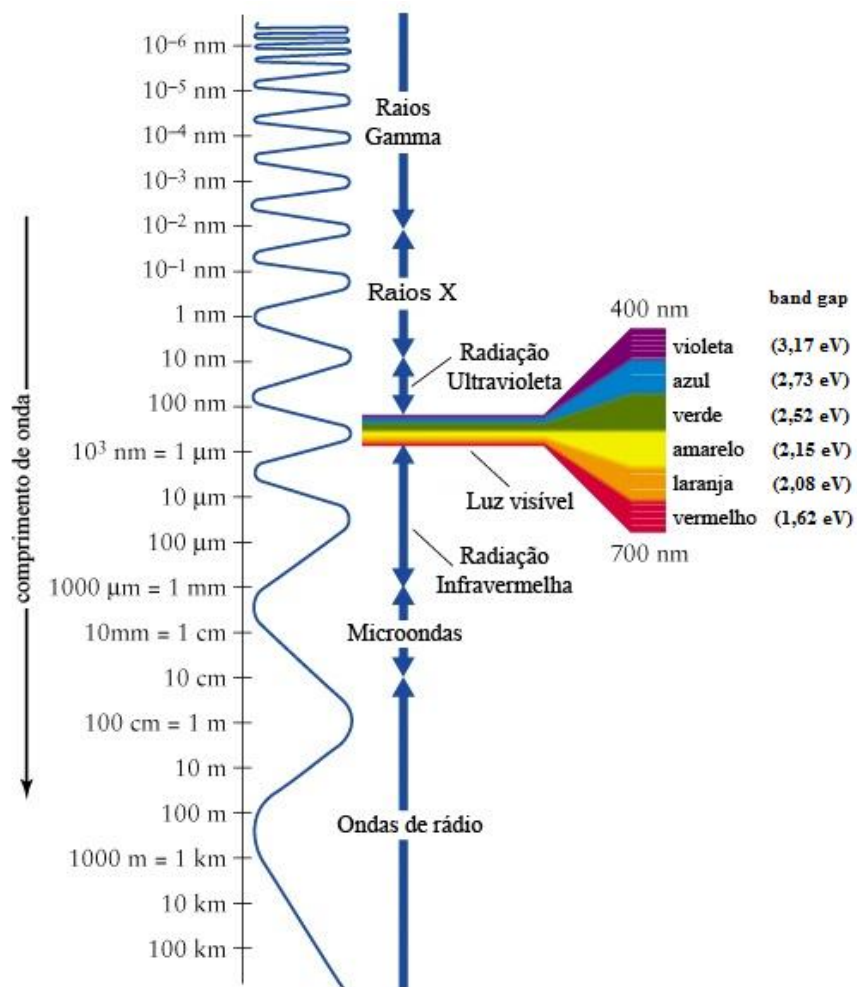


Figura 14. Valores de *band gap* em função do comprimento de onda de luz [2].

4.2.8 Fotocatálise

Neste trabalho a atividade fotocatalítica foi determinada mediante a degradação do alaranjado de metila em presença do P25-Evonik e das fibras nanoestruturadas de TiO₂, obtidas através da técnica de *electrospinning* e, tratadas termicamente a 650, 700, 750 e 800 °C. Depois as nanofibras foram comparadas com uma amostra de TiO₂, pó comercial P25-Evonik.

O corante utilizado durante o ensaio de fotocátalise foi o alaranjado de metila. O alaranjado de metila é um corante aniônico pertencente ao grupo dos azocorantes [52].

A Figura 15 mostra a estrutura química do corante alaranjado de metila.

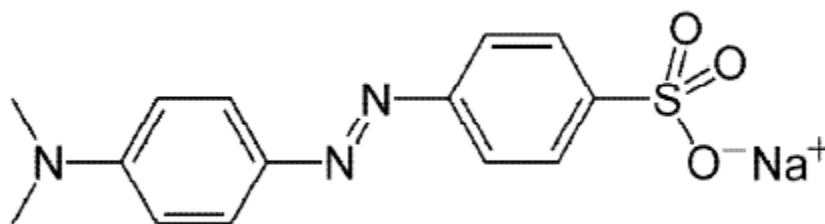


Figura 15. Estrutura química do corante alaranjado de metila ^[40].

O processo de fotocatalise foi realizado em um reator fotocatalítico onde a radiação foi proporcionada por 12 lâmpadas UV-A de 8 W marca (Xelux F8T5/BLB- *black light*), 6 lâmpadas foram dispostas na parte interna, no lado esquerdo do semi-cilindro e 6 lâmpadas foram dispostas na parte interna, no lado direito do semi-cilindro. Os dois semi-cilindros possuem superfície interna refletora. Os demais componentes do reator fotocatalítico compreenderam um agitador magnético, um sistema de aeração de ar comprimido e um banho termostático ^[2].

O frasco reator da reação, mostrado nas Figuras 16 a e b, é de vidro *pyrex*. As amostras são retiradas do frasco reator através de um canal fechado por um septo de silicone, a circulação de água foi realizada de forma constante, pela parte externa do frasco, possibilitando assim, manter a temperatura do ensaio fixa em 30 °C, o frasco possui também uma tampa com um prolongamento com ponta porosa para borbulhar ar comprimido ^[2].

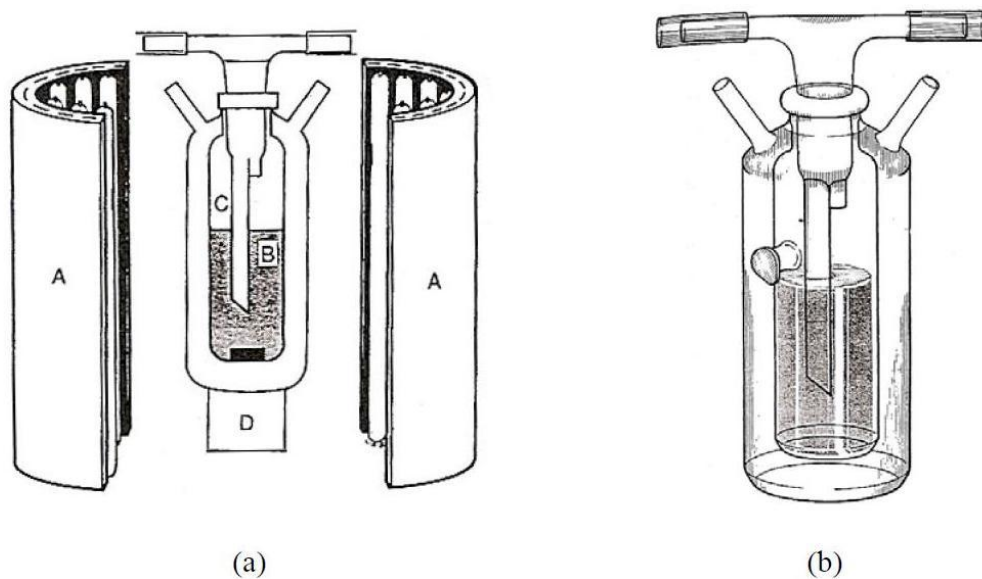


Figura 16. Mecanismo (a) Sistema de radiação UVA: A- conjunto de suporte de lâmpadas, B- frasco reator, C- borbulhador de ar, D- agitador magnético. (b) detalhes do frasco reator ^[2].

Para a realização dos ensaios de fotocatalise, primeiramente preparou-se uma solução padrão que consistiu de 125 mL de água deionizada e 20 ppm do corante alaranjado de metila, onde após o término do preparo da solução foi adicionado 50 mg de fibras nanoestruturadas de TiO_2 . A mistura foi colocada em um ultrassom (Cole-Parmer CP-750), mantida em um local escuro, por 15 minutos com o objetivo de: dissociar possíveis aglomerados de partículas da mistura, melhor dispersão do material e, adsorção inicial do corante na superfície do catalisador. Antes do início de cada ensaio, foi coletada uma amostra de 4 mL desta solução, definida como amostra inicial. A solução foi então transferida para o reator fotocatalítico, sob constante agitação e temperatura (30 °C). Fez-se borbulhar ar durante a exposição à luz UV.

Após o início do ensaio, com sistema de luz UV ligado, foram retiradas amostras de 4 mL em intervalos de 10 minutos, filtradas em filtros de 0,2 μm (visando retirar as partículas fotocatalíticas antes das análises de fotocatalise) e colocadas em cuvetas de polimetilmetacrilato (PMMA) para em seguida serem analisadas por espectrofotometria, com comprimento de onda de 465 nm.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 17 mostra a variação de massa com o aumento da temperatura durante o ensaio de análise térmica das fibras antes do tratamento térmico. Analisando a curva termogravimétrica, nota-se uma constante perda de massa até aproximadamente 500 °C, possivelmente ocasionada pela evaporação do etanol, decomposição do PVP e de alguns outros compostos orgânicos. Acima desta temperatura não ocorrem perdas de massa significativas. [35,54].

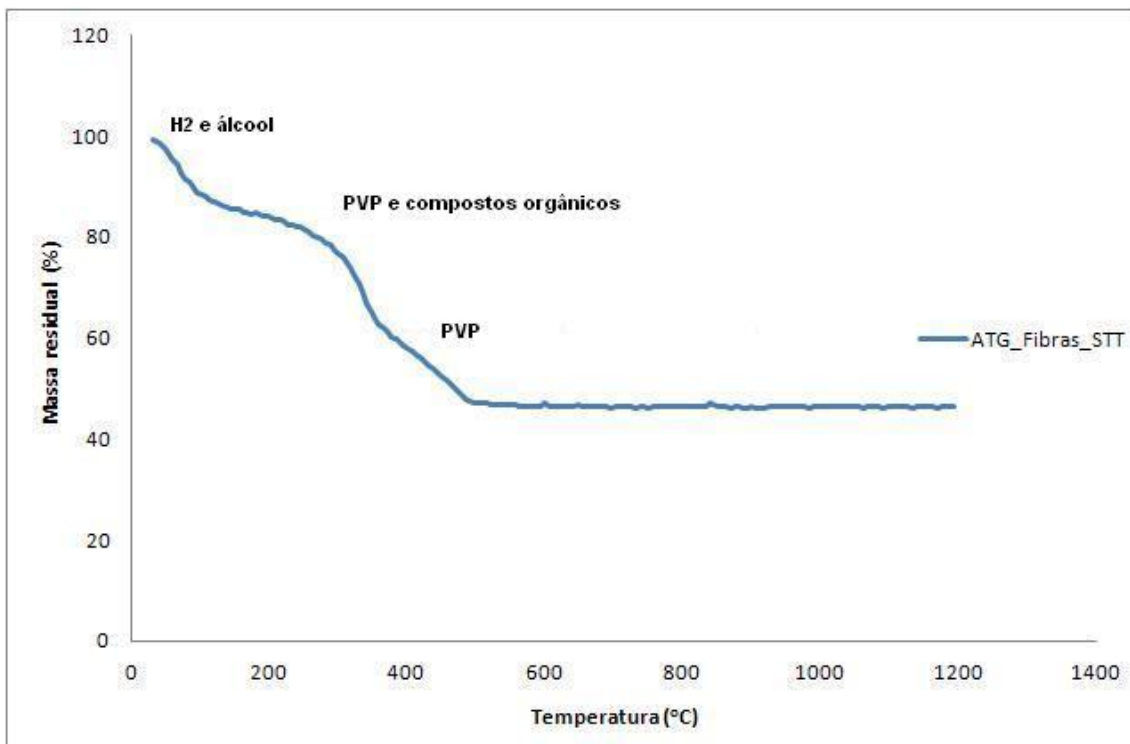


Figura17. Curva de ATG de fibras nanoestruturadas de TiO₂ sem tratamento térmico.

A Figura 18 apresenta a curva de ATD das nanofibras de TiO₂ STT. Observando a curva nota-se que acima de 300 °C ocorrem duas consideráveis perdas de massa e também dois picos intensos em 390 e 550 °C. Provavelmente estes picos correspondem a decomposição de Tip e a decomposição de PVP, respectivamente.

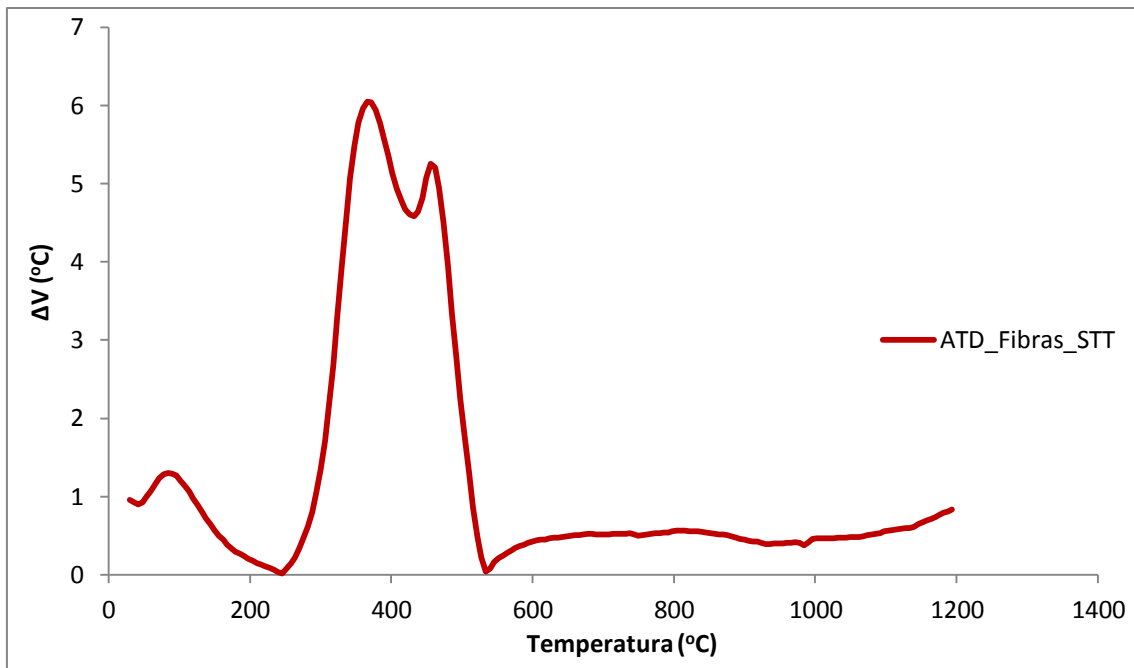


Figura 18. Curva de ATD de nanofibras de TiO_2 sem tratamento térmico.

A Figura 19 mostra os resultados dos ensaios de difração de raios X das fibras de TiO_2 sintetizadas por *electrospinning*, STT e após o tratamento térmico a 650, 700, 750 e 800 °C. Até 700 °C somente a fase anatase foi identificada. Tratamentos térmicos superiores a 750 °C produzem uma mistura de anatase e rutilo. Em temperaturas mais elevadas de tratamento térmico se promove a formação da fase rutilo, pois sua estrutura é mais estável ^[49,43]. Antes do tratamento térmico, as fibras sintetizadas eram amorfas ^[55].

O primeiro pico característico da fase anatase, foi observado na temperatura de 650 °C, em aproximadamente 25,156° com índice de Miller (101) e, para a fase rutilo foi observado primeiramente na temperatura de 750 °C, em 27,342° que correspondem ao índice de Miller (110). Esses dados foram obtidos com o auxílio do programa X'Pert HighScore, citado na seção 4.2.1 deste trabalho.

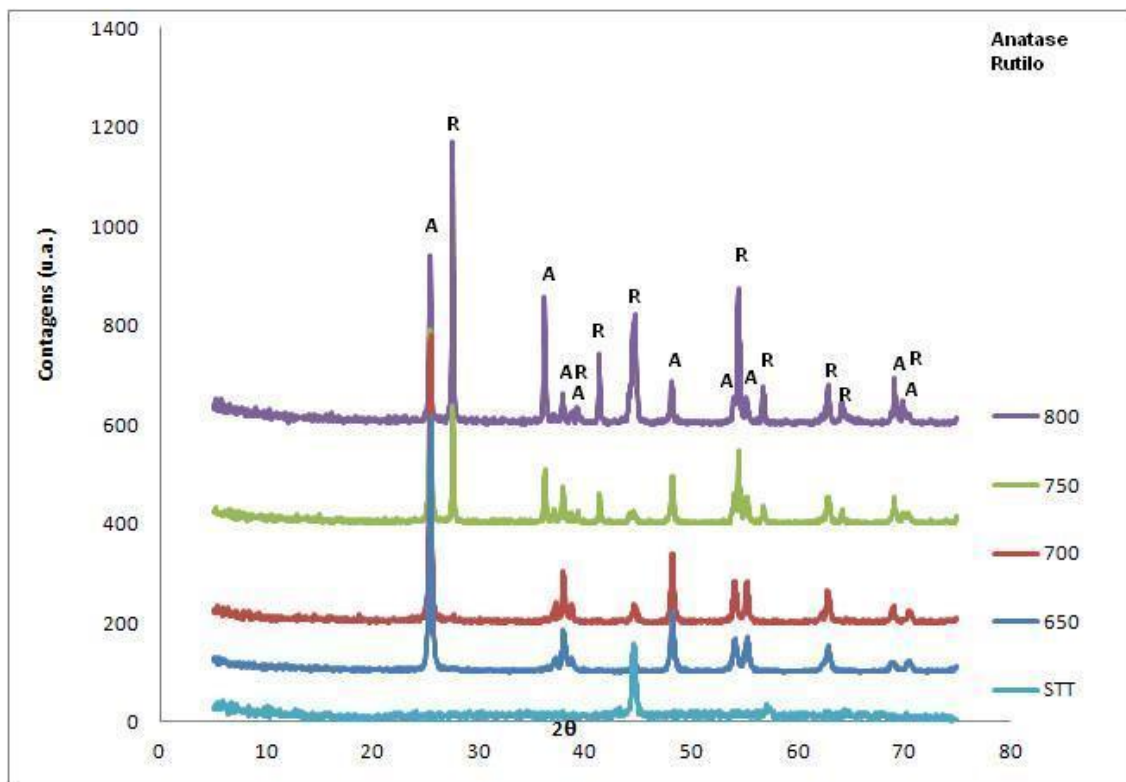


Figura 19. Difratogramas das nanofibras STT e após o tratamento térmico a 650, 700, 750 e 800 °C.

A Tabela 3 apresenta a relação entre as condições de tratamento térmico e o diâmetro das fibras e a fração das fases anatase e rutilos presente nas fibras. Esses resultados foram obtidos mediante a utilização dos programas UTHSCSA Image Tool e X'Pert HighScore, descritos detalhadamente na seção 4.2.1 e 4.2.3, respectivamente.

Percebe-se que o difratograma da amostra STT, é típico para material amorfo, o que comprova a necessidade do tratamento térmico para ordenação dos átomos no cristal e obtenção de uma fase cristalina. Além disso, quanto maior a temperatura de calcinação, mais definidos são os picos, o que evidencia um aumento da cristalinidade do material ^[56].

Observa-se que com o aumento da temperatura de tratamento térmico, o diâmetro das fibras, originalmente 0,35 μm , sofre uma redução gradual até 0,16 μm . Tal fenômeno pode ser atribuído à perda por combustão dos compostos poliméricos presentes inicialmente nas fibras e possivelmente à sua sinterização. Por outro lado, o tamanho de cristalito calculado através dos

resultados de difração de raios X não se alterou com o tratamento térmico, seu valor médio calculado é igual a 0,26 nm.

A temperatura de tratamento térmico influenciou a proporção entre as fases anatase e rutilo. Fibras tratadas termicamente até 700 °C apresentaram apenas a fase anatase, acima desta temperatura, houve a formação da fase rutilo e em 800°C a quantidade de rutilo representava 80% da composição das fibras. Este fenômeno é esperado, pois a fase rutilo é a fase estável do óxido de titânio e, com o aumento da temperatura, promove-se a transformação das estruturas metaestáveis, como a anatase.

Tabela 3. Diâmetro da fibra e fração anatase/rutilo presente nas fibras obtidas por *electrospinning*.

Fibras obtidas por <i>electrospinning</i>	Diâmetro da fibra (µm)	% de Anatase	% de Rutilo
Fibras STT	0,35	-	-
Fibras 650 °C	0,34	100%	-
Fibras 700 °C	0,25	100%	-
Fibras 750 °C	0,19	50%	50%
Fibras 800 °C	0,16	30%	70%

A Figura 20 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para as amostras de nanofibras de TiO₂ sintetizadas por *electrospinning* e tratadas termicamente à 650 °C. De maneira geral, as curvas das nanofibras de TiO₂ sintetizadas apresentaram um comportamento similar à isoterma classificada como do tipo IV, que segundo o determinado pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) classificam-se como materiais mesoporosos, ou seja, apresentam valores de diâmetro médio de poros na faixa entre 2 a 50 nm, descritos na Tabela 4 e representados na Figura 20 [27,56].

A Figura 21 confirma os resultados apresentados na Tabela 4, onde a faixa de distribuição de tamanho de poros está localizada na região mesoporosa e que as isotermas são do tipo IV com curvas de histerese H3 [56].

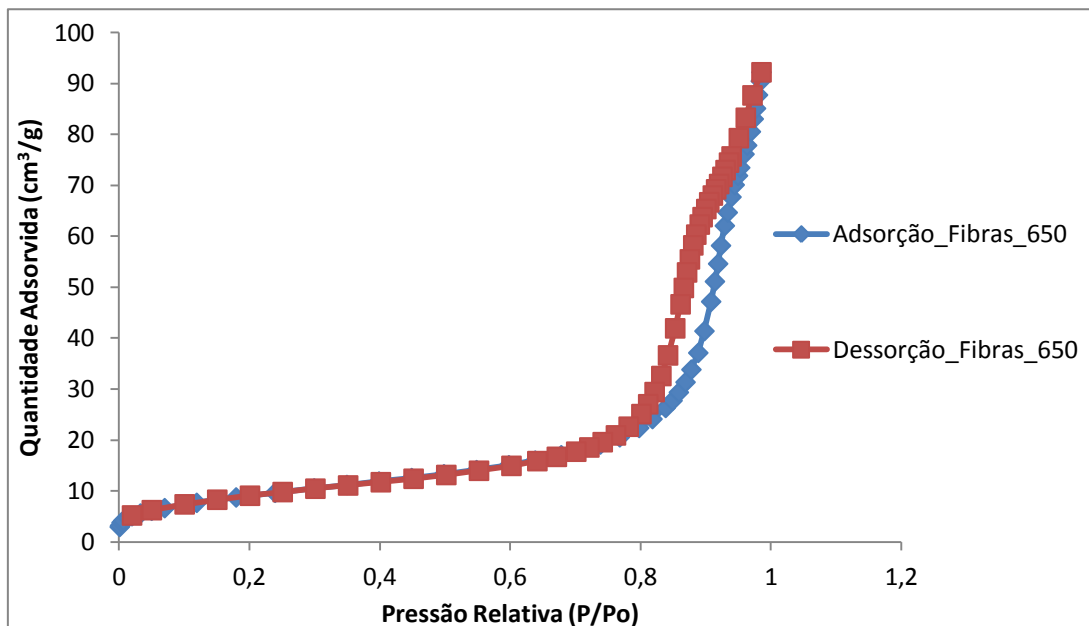


Figura 20: Isotherma de Adsorção/Dessorção de N₂ de nanofibras sintetizadas por *electrospinning* e tratadas a temperatura de 650 °C.

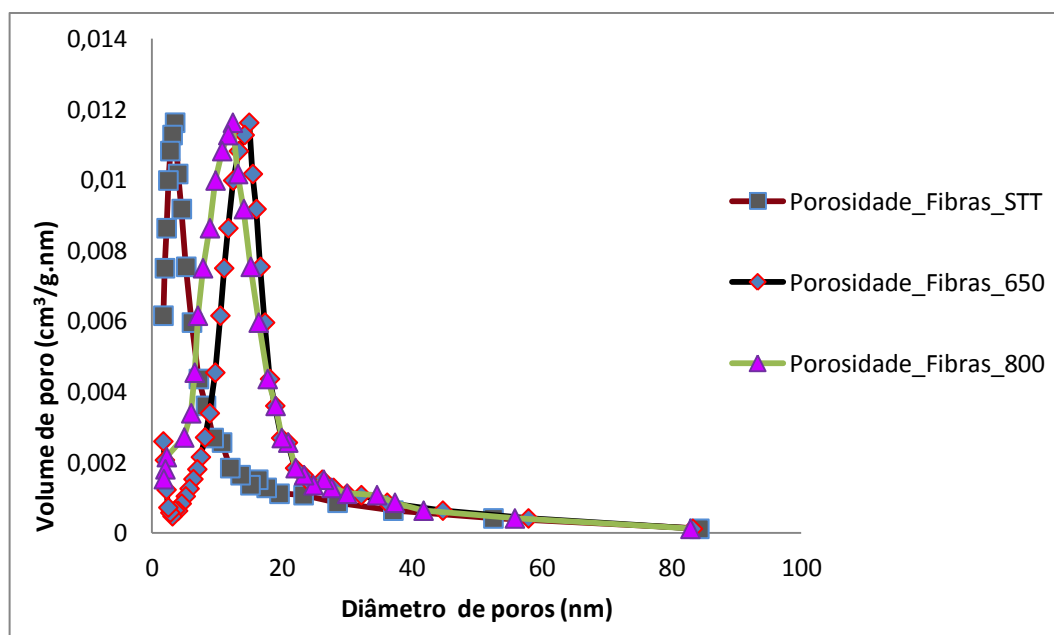


Figura 21: Distribuição de diâmetro de poros das nanofibras de TiO₂ sintetizadas por *electrospinning*, antes do tratamento térmico e depois de tratadas à 650 e 800 °C.

A Tabela 4 apresenta os valores obtidos para a área superficial, volume e diâmetro do poro, realizada em nanofibras antes do tratamento térmico e

após o tratamento à temperatura de 650, 700, 750 e 800 °C, determinadas por BET e por BJH, respectivamente.

Tabela 4: Valores de área superficial, volume de poro e diâmetro de poro das nanofibras de TiO₂ STT e as calcinadas à 650, 700, 750 e 800 °C.

Amostras	Área (m ² /g)	Volume do poro (cm ³ /g)	Diâmetro do poro (nm)
Fibras STT	4,48	0,011	15,8
Fibras 650 °C	33,6	0,14	14,8
Fibras 700 °C	27,5	0,13	17,7
Fibras 750 °C	19	0,099	20,2
Fibras 800 °C	9,8	0,051	25,8

O aumento na temperatura de calcinação ocasiona diminuição nos volumes totais de poros, aumento no diâmetro médio dos poros e uma diminuição da área superficial, consequência da sinterização dos microporos. Os dados da Tabela 4 ratificam isso, pois as nanofibras de TiO₂ tratadas à temperatura de 650 °C apresentaram, inicialmente, volume de poros 0,14 cm³/g e com a elevação da temperatura ocorreu uma redução até 0,05 cm³/g. O diâmetro médio dos poros aumentou de 14,8 para 25,8 nm e a área superficial diminuiu de 33,6 para 9,8 m²/g [56].

A diminuição gradual no valor de área superficial das nanofibras de TiO₂ tratadas à temperatura de 650 °C em relação as nanofibras de TiO₂ que foram submetidas ao tratamento térmico acima desta temperatura é decorrente do princípio de sinterização das partículas, cuja a força motriz é a redução da área superficial. O tratamento térmico empregado depois da síntese ocasiona o rompimento da estrutura tubular, reduzindo assim o valor da área específica [2,57].

As fibras nanoestruturadas de TiO₂ que não foram submetidas ao tratamento térmico apresentaram o menor valor de área superficial, quando comparadas as nanofibras de TiO₂ tratadas termicamente a 650, 700, 750 e 800 °C. O desaparecimento dos componentes orgânicos faz aparecer poros na estrutura, que aumentam a superfície da fibra [2].

Vale lembrar que a área superficial do semicondutor é um parâmetro que influi no processo de fotocatalise heterogênea, desta forma um semicondutor com uma área superficial maior apresenta uma melhor resposta fotocatalítica.

Entretanto, outros parâmetros como: a fase cristalina e o valor do *gap* de energia, também interferem na eficiência da fotocatalise e são essenciais para o processo [58].

A Figura 22 mostra o resultado da análise por espectroscopia na região do infravermelho realizadas nas fibras de TiO₂, STT e as tratadas termicamente à 650, 700, 750 e 800 °C.

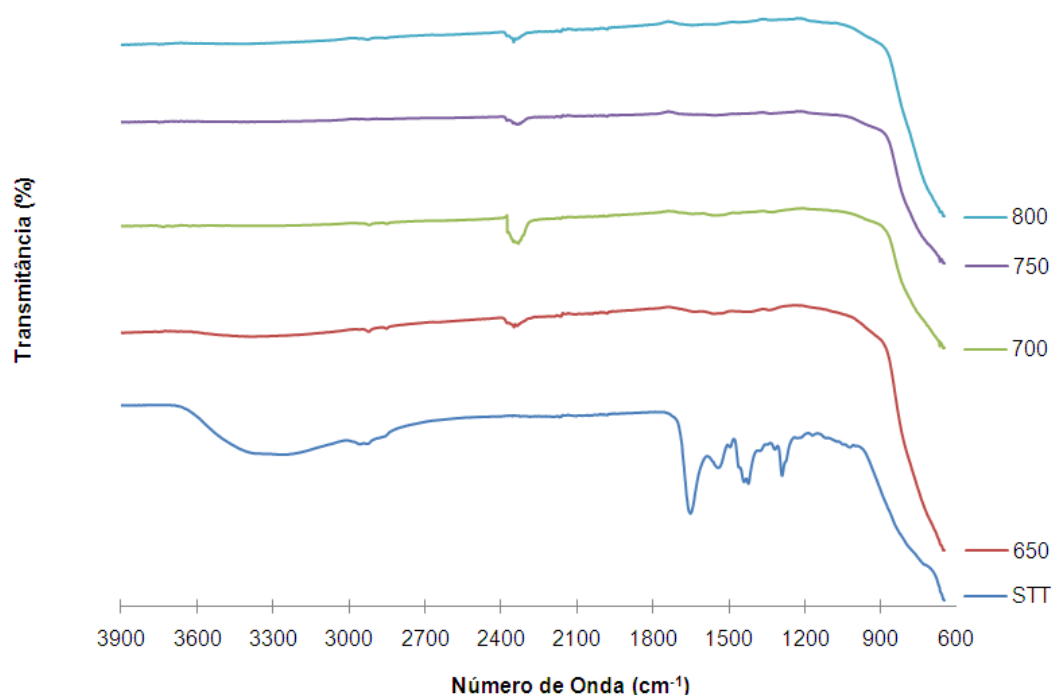


Figura 22. Espectroscopia na região do Infravermelho das fibras obtidas por *electrospinning*, STT e as tratadas termicamente a 650, 700, 750 e 800 °C.

Observando os resultados de espectroscopia para a amostra sem tratamento térmico (STT), nota-se o aparecimento de duas bandas de absorção entre 2900 cm⁻¹ e 3300 cm⁻¹. Estas bandas apontam a existência de grupos hidroxila (*OH), possivelmente originadas pela presença de água de superfície adsorvida e álcool na composição da fibra sem tratamento térmico. Estas bandas estão presentes em todas as amostras, e é o resultado do estiramento do pico existente em aproximadamente 1640 cm⁻¹. À medida que as fibras são submetidas ao tratamento térmico, verifica-se que a intensidade das bandas OH diminuem consideravelmente. Isso corrobora a tese de que ao se submeter fibras de TiO₂ a altas temperatura de tratamento térmico, tem-se

como resultado a perda de água, sem causar nenhuma modificação morfológica [35,38,59].

Os picos existentes entre 600 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} correspondem às vibrações das ligações Ti-O e as bandas características de PVP respectivamente [38,59].

A Figura 23 apresenta os espectros Raman das amostras de nanofibras de TiO_2 antes do tratamento térmico e, depois do tratamento à temperatura de 650 e $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Analisando o gráfico, nota-se que os espectros das nanofibras de TiO_2 tratadas termicamente apresentam-se extremamente parecidos para qualquer uma das três regiões, sugerindo uma boa homogeneidade das amostras. As nanofibras que não foram submetidas ao tratamento térmico exibiram a presença de PVP (polivinilpirrolidona), visível principalmente pela banda aguda em aproximadamente 460 cm^{-1} [60].

Os espectros identificados nas amostras de nanofibras tratadas termicamente são característicos do dióxido de titânio (TiO_2), na fase anatase e rutilo. Até a temperatura de $650\text{ }^\circ\text{C}$ somente a fase anatase (TiO_2) está presente, identificadas pelas bandas que estão na faixa entre 190 e 600 cm^{-1} . A temperatura de $800\text{ }^\circ\text{C}$ além da presença do TiO_2 na fase anatase, também identifica-se a presença do TiO_2 na fase rutilo, representadas por bandas localizadas entre 450 e 650 cm^{-1} [61,62,63,64].

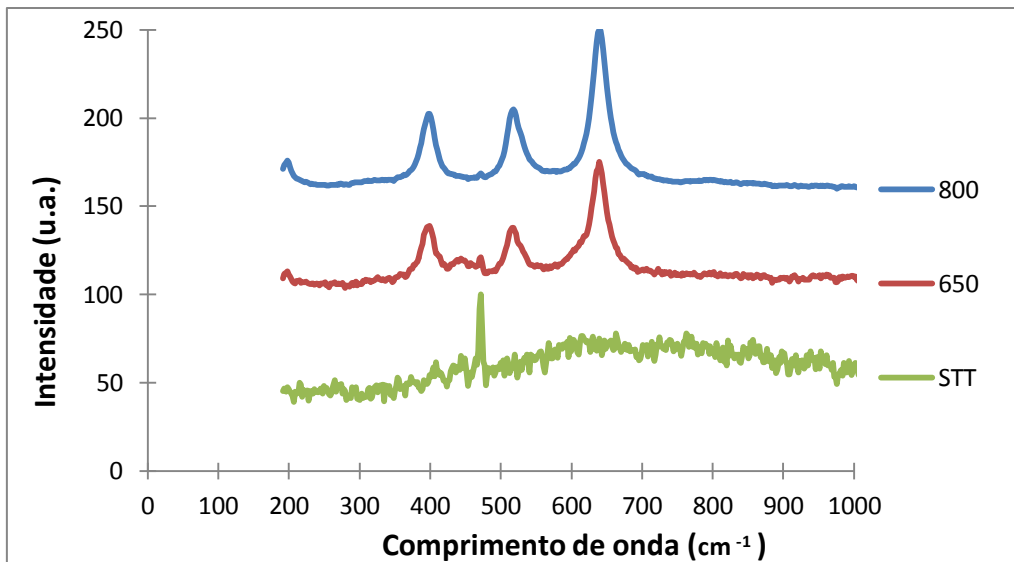


Figura 23. Espectros de Raman das nanofibras de TiO_2 sem tratamento térmico e, as tratadas termicamente à 650 e 800 °C.

A Figura 24 apresenta as imagens obtidas por MEV das nanofibras STT e das tratadas termicamente a 650, 700, 750 e 800 °C. É possível observar que as fibras estão aleatoriamente dispersas, sem uma orientação preferencial, originando um aglomerado de fibras de estrutura porosa. Inicialmente as fibras nanoestruturadas de TiO_2 STT possuem maiores quantidade de polímero em suas estruturas e, conforme vão sendo expostas a temperatura de sinterização, ocorre à remoção do veículo polimérico (PVP), de componentes orgânicos e a formação da fase anatase ^[65]. Segundo alguns autores, o aumento da temperatura de tratamento térmico provoca um crescimento dos nanocristais de anatase até a transformação em rutilo. Existem vários trabalhos sobre a transformação da fase anatase para a fase rutilo, embora, o comportamento da transformação em escala nanométrica da fase anatase para a fase rutilo ainda não serem debatidos minuciosamente ^[65].

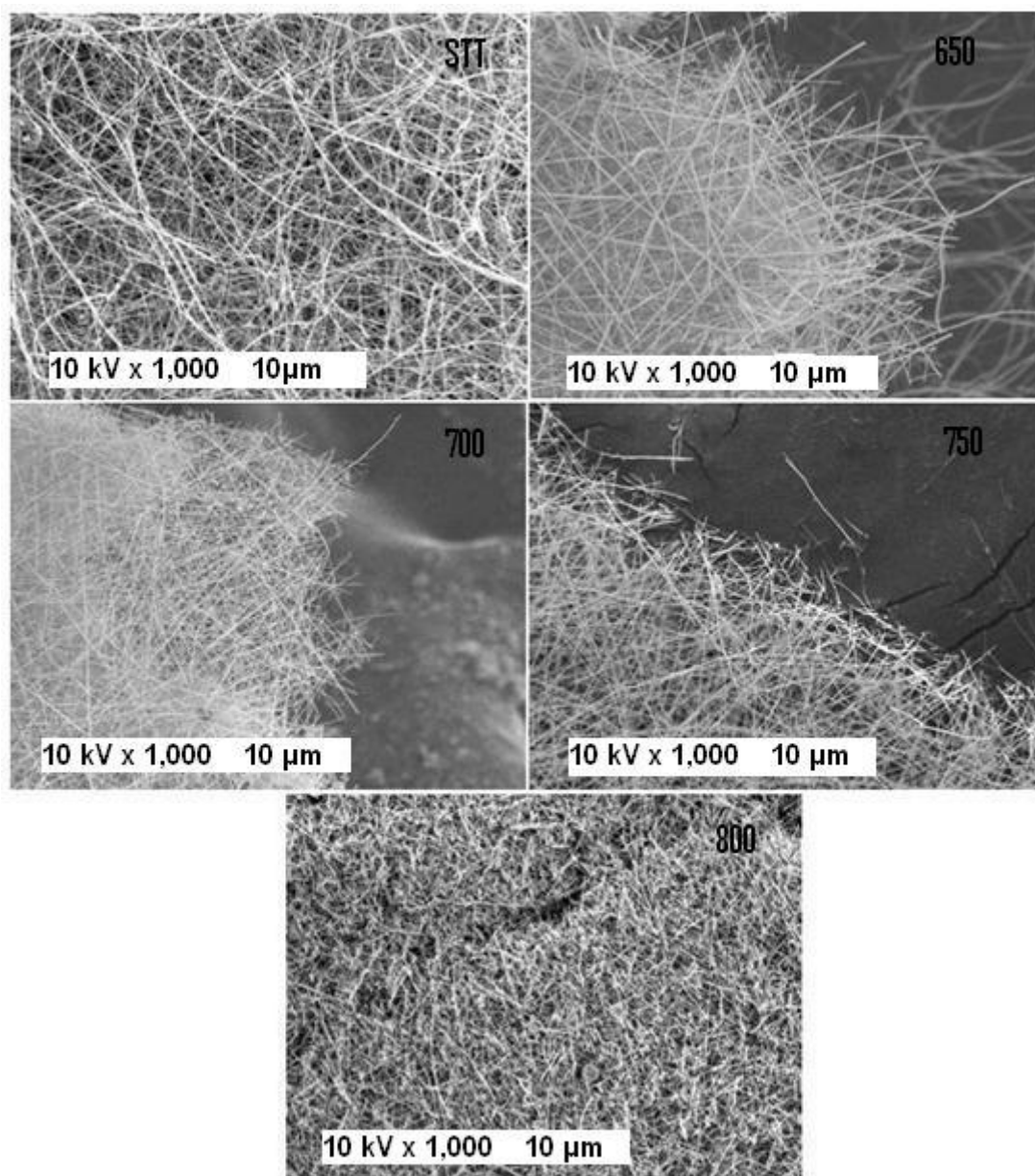


Figura 24. MEV das fibras de TiO_2 (a) sem tratamento térmico e as tratadas termicamente (b) 650, (c) 700, (d) 750 e (e) 800 °C.

Através das imagens da Figura 25, em que são apresentadas imagens de MET ampliadas, é possível observar que à medida em que as fibras são submetidas ao tratamento térmico, estas começam a apresentar um diâmetro menor e a adquirir uma superfície menos suave ^[66].

Observa-se que com a elevação da temperatura de tratamento térmico, há uma redução no diâmetro das nanofibras e um aumento no tamanho dos grãos que as constituem ^[67].

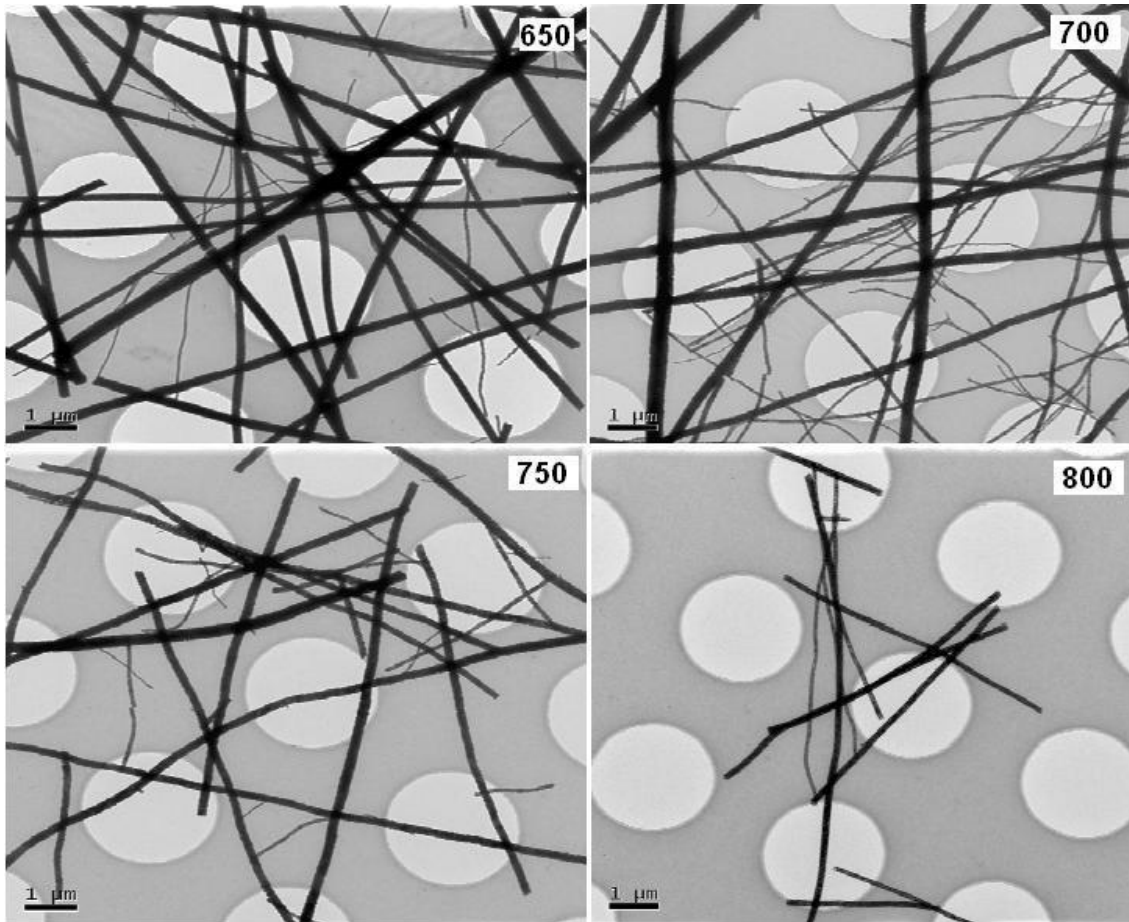


Figura 25. MET de fibras obtidas por *electrospinning* tratadas à temperatura de a) 650, b) 700, c) 750 e d) 800 °C.

A Figura 26 apresenta micrografias de fibras de TiO_2 , tratadas à temperatura de 650, 700, 750 e 800 °C, realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão (MET). Pode ser observado que as nanofibras parecem consistir de partículas ou cristais interligados.

As imagens de MET das nanofibras de TiO_2 calcinadas à temperatura de 650, 700, 750 e 800 °C, mostram que todas amostras são compostas de cristais nanométricos e, a presença destes cristais confirmam que os cristalitos das amostras de nanofibras de TiO_2 , observados por difração de raios X, existem como cristalitos individuais interligados na forma anatase ^[67].

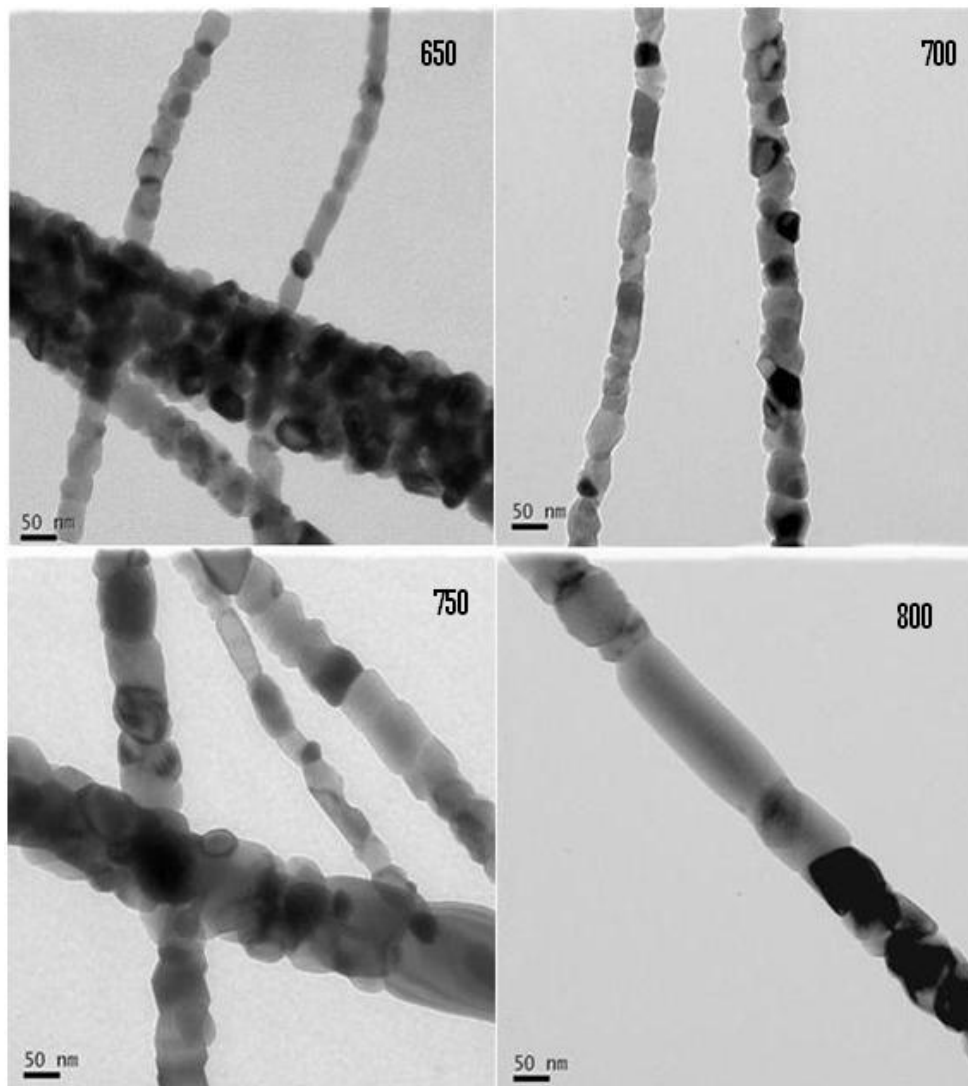


Figura 26. MET de fibras nanoestruturadas de TiO_2 tratadas à temperatura de a) 650, b) 700, c) 750 e d) 800 °C.

A Figura 27 mostra a concentração relativa da solução de alaranjado de metila durante o ensaio fotocatalítico, baseado numa solução contendo inicialmente 125 mL (20 ppm) do corante alaranjado de metila acrescido de 0,05 g de fibras de TiO_2 tratadas termicamente a 650, 700, 750 e 800 °C e do padrão P25. A Figura 28 mostra os resultados do ensaio de fotocatalise realizado nas mesmas condições, mas com a diferença na quantidade de fibras de TiO_2 , onde utilizou-se 0,1 g de fibras.

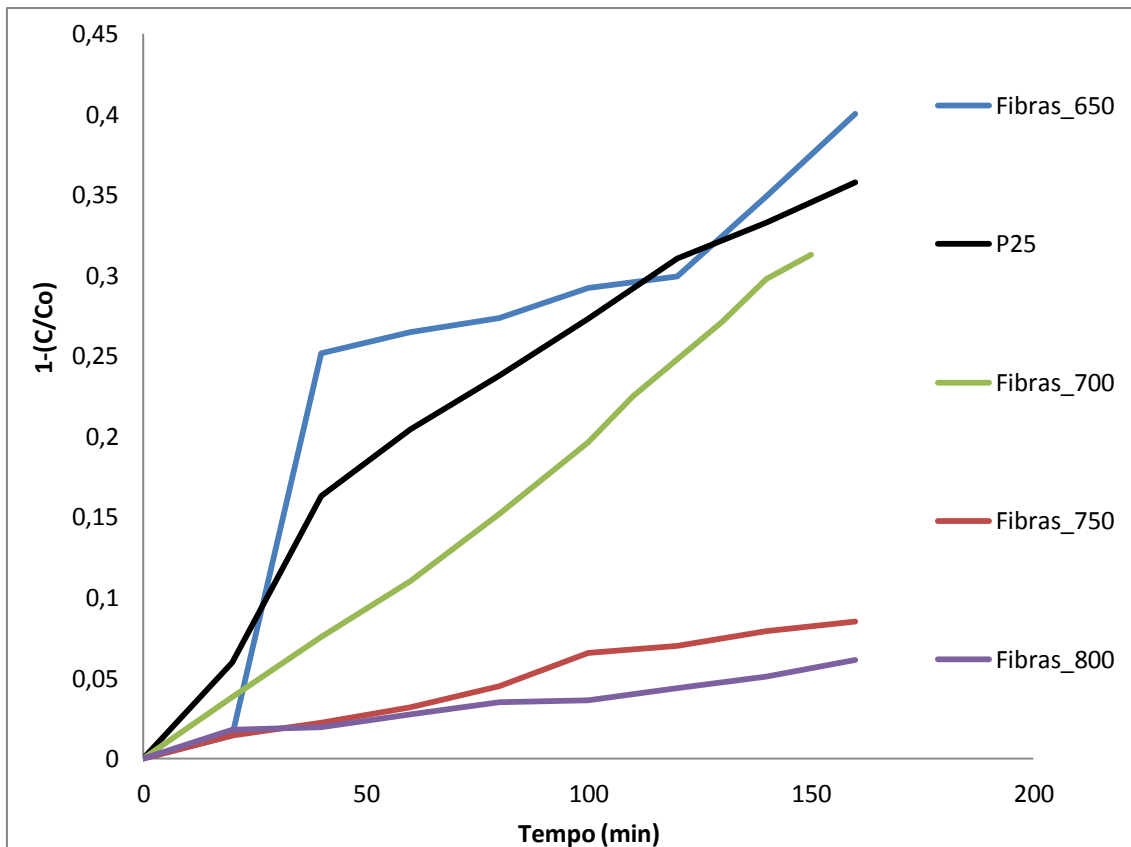


Figura 27. Concentração relativa do corante durante o ensaio fotocatalítico em presença de 0,05 g de fibras de TiO_2 tratadas termicamente à 650, 700, 750 e 800 °C e do padrão P25.

Observando a Figura 27 percebe-se que ocorre a degradação do corante alaranjado de metila sob a ação das nanofibras de TiO_2 sintetizadas por *electrospinning* e do padrão P25.

As fibras nanoestruturadas de TiO_2 que mostraram maior eficiência na descoloração do corante alaranjado de metila foram as nanofibras tratadas à temperatura de 650 e 700 °C, que possuíam 100% de anatase em suas estruturas, propiciando melhor ação na degradação do alaranjado de metila [18,19,67,69].

Comparando a eficiência das nanofibras de TiO_2 sintetizadas com o padrão P25 nota-se que com a exceção das nanofibras tratadas a temperatura de 650 °C, todas as outras nanofibras de TiO_2 tratadas termicamente à 700, 750 e 800 °C apresentaram eficiência menor ou similar ao padrão P25, na degradação do corante alaranjado de metila, ou seja, estas nanofibras sintetizadas, exceto a calcinada à 650 °C, apresentaram eficiências menores e,

precisaram de tempos maiores para a degradação do corante alaranjado de metila [19,68].

As nanofibras de TiO_2 sintetizadas e calcinadas em temperaturas mais elevadas, neste caso 750 e 800 °C, apresentaram uma redução no teor de anatase, 50 e 30 % , respectivamente, ocasionando uma redução na degradação do alaranjado de metila.

A forma rutilo é menos fotoativa do que a forma anatase, muitos pesquisadores defendem a idéia de que o rutilo nem mesmo possui atividade fotocatalítica, por esta razão a forma anatase é preferencialmente usada em fotocatalise. Assim, a diminuição da atividade fotocatalítica das nanofibras de TiO_2 está associada à estrutura cristalina presente (anatase e/ou rutilo), defeitos, impurezas, morfologia da superfície e interface, entre outros fatores [18,19,70].

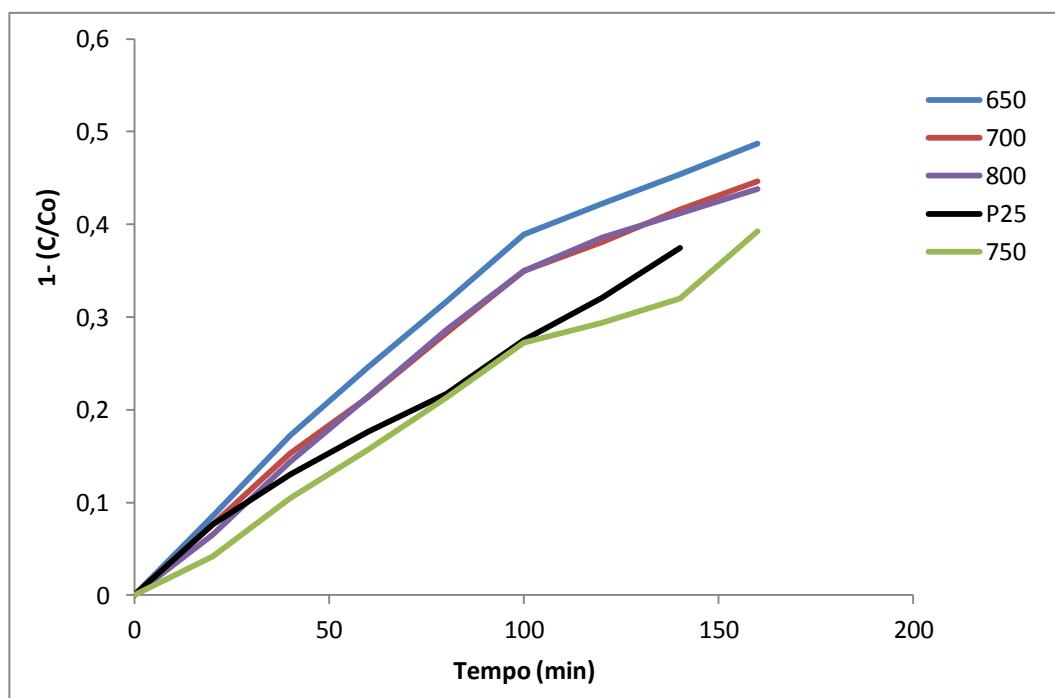


Figura 28. Concentração relativa do corante durante o ensaio fotocatalítico em presença de 0,1 g de fibras de TiO_2 tratadas termicamente a 650, 700 750 e 800° C e do padrão P25.

Analisando-se as Figuras 27 e 28 foi possível fazer uma comparação entre as atividades fotocatalíticas das amostras 650, 700, 750, e 800 °C na descoloração fotocatalítica de uma solução de alaranjado de metila, em relação

à quantidade de catalisador adicionada. Os resultados demonstram que quando o ensaio de fotocatalise foi realizado com o dobro da quantidade de catalisador, a eficiência das nanofibras de TiO_2 tratadas à 750 e 800 °C na degradação do corante alaranjado de metila aumentou. Parece que o aumento na quantidade de nanofibras de TiO_2 aumenta a eficiência de degradação do corante, devido a ação contínua de incidência de luz UV sobre o reator. Comprovando que as nanopartículas de dióxido de titânio dispersas na matriz polimérica promovem a formação de radicais reativos que induzem a fotodegradação do alaranjado de metila e conseqüente fotoembranquecimento, como observado pelas curvas de absorbância ^[29,71,72].

Quando utilizada a concentração de 0,1 g, percebe-se que a atividade fotocatalítica das fibras nanoestruturadas de TiO_2 sintetizadas por *electrospinning* e tratadas à temperatura de 750 e 800 °C foi maior que o apresentado pelas curvas da Figura 27, com 0,05 g de nanofibras de TiO_2 . Demonstrando que estas nanofibras de TiO_2 são eficientes na degradação do corante alaranjado de metila e podem ser empregadas como semicondutor em fotocatalise ^[69].

Na Tabela 5 são apresentados os valores de *band gap* do padrão P25 e das fibras nanoestruturadas de TiO_2 sintetizadas por *electrospinning* e tratadas termicamente à 650, 700, 750 e 800 °C.

Tabela 5. Valores de *band gap* das fibras nanoestruturadas de TiO_2 tratadas à temperatura de 650, 700, 750 e 800 °C e do padrão P25.

Amostras	E_g (eV)
TiO_2 P ₂₅ Evonik	3,6
Fibras 650° C	3,58
Fibras 700° C	3,52
Fibras 750° C	3,46
Fibras 800° C	3,27

A literatura relata que o *band gap* do TiO_2 está em torno de 3,0 a 4,0 eV. Os valores obtidos para as nanofibras de TiO_2 sintetizadas e para o padrão P25 ficaram dentro desta faixa ^[17].

Observando a Tabela 5 nota-se que em relação ao padrão P25, os valores obtidos para as nanofibras sintetizadas foram menores, o que é um indicativo de que os materiais sintetizados possuem potencialidade para atuar como semicondutores nanoestruturados [17,73].

A Tabela 5 mostra que á medida que aumentou a temperatura de tratamento das nanofibras de TiO_2 , estas apresentaram um menor valor de E_g . Isto porque a calcinação provoca o deslocamento na curva de absorção para uma região de maior comprimento de onda e, o efeito deste deslocamento pode ser verificado na Figura 29 [56,57].

Estes valores menores de *band gap* resultam das diferenças existentes entre as estruturas das fases presentes nas nanofibras sintetizadas, da presença de ligações incompletas na superfície desse material, que influenciam na redução do *band gap* e favorecem as propriedades ópticas do material e, também dos efeitos de superfície sobre a distribuição de níveis eletrônicos [73,74].

Analisando a Tabela 5 verifica-se que os valores de E_g para as fibras nanoestruturadas de TiO_2 calcinadas à temperatura de 650 °C possuem maior valor quando comparadas as nanofibras tratadas termicamente á temperatura de 800 °C. É interessante observar, através da comparação entre os percentuais da anatase e rutilo, apresentados na Tabela 3, com os respectivos valores de *gap* de energia mostrados na Tabela 5, que o menor valor de E_g ocorre quando as fibras de TiO_2 são compostas por 30% da fase anatase e 70% de rutilo, ou seja, isto é um indicativo de que a redução na proporção de anatase nas fibras de TiO_2 influenciam no valor “lacuna” da banda de TiO_2 .

Os valores descritos pela literatura para as fases cristalinas de anatase e rutilo são 3,2 eV e 3,0 eV, respectivamente. Tanto a anatase quanto o rutilo podem absorver raios UV. O rutilo é capaz de absorver em comprimentos de onda próximos ao visível, sendo assim, era de se esperar que o fato do rutilo absorver luz em um espectro mais abrangente, o faria ser mais ativo como fotocatalisador. No entanto, a anatase apresenta uma atividade fotocatalítica maior e, um dos fatores que contribuem para isso são às diferenças existentes na posição da banda de condução destes dois tipos de TiO_2 . A banda de

condução de anatase é mais negativa que a do rutilo e, por esse motivo, o poder redutor da anatase é maior ao do rutilo. Alguns autores relatam que a eficiência do rutilo é 30% menor que a anatase [2,75].

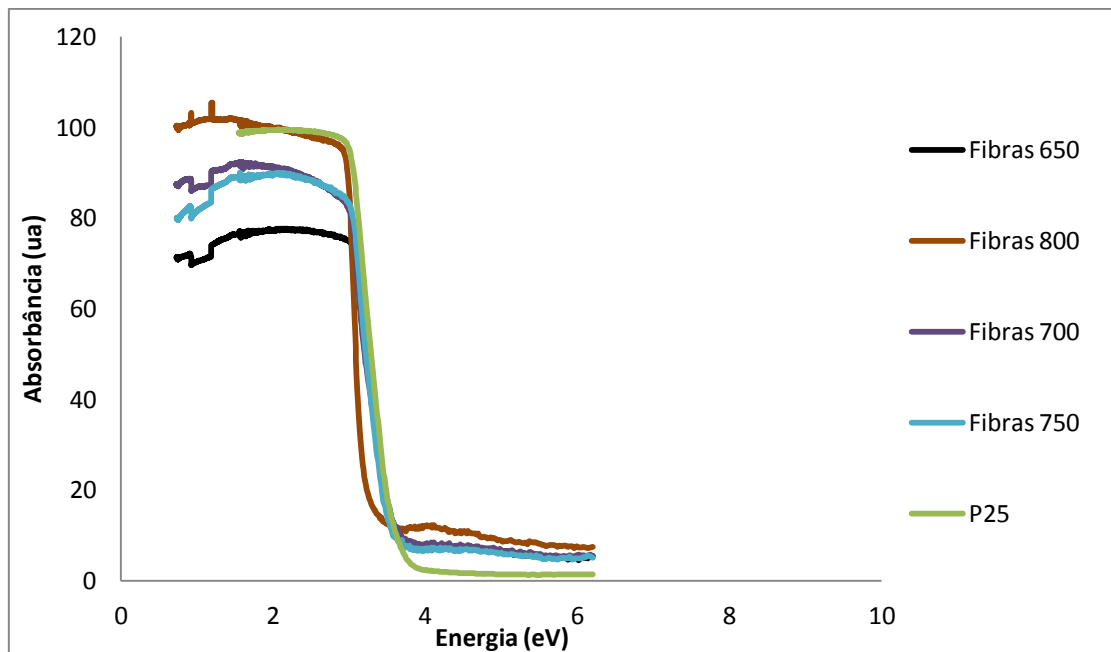


Figura 29. Espectro de absorção UV das fibras de TiO_2 tratadas termicamente a 650, 700, 750, e 800 °C e do padrão P25.

6 CONCLUSÕES

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

Foi possível sintetizar fibras nanoestruturadas de dióxido de titânio por meio da técnica de *electrospinning*.

Antes das fibras serem submetidas ao tratamento térmico foi possível observar que estas se apresentavam aleatoriamente dispersas, sem uma orientação preferencial, originando uma matriz altamente porosa e com poros interconectados. Conforme submetidas ao tratamento térmico a 650, 700, 750 e 800 °C promoveu-se a remoção do veículo polimérico (PVP) e de outros componentes orgânicos, a formação da fase anatase e/ou rutilo e a redução no diâmetro das fibras.

Os testes fotocatalíticos demonstraram que as fibras nanoestruturadas de TiO₂ são eficazes na degradação do corante alaranjado de metila e, podem ser aplicadas como semicondutores em fotocatalise. Nota-se, de uma forma geral, que a concentração da solução de alaranjado de metila decai à medida que o tempo de ensaio aumenta independente da massa de catalisador utilizada. No caso dos ensaios realizados com o dobro em massa de nanofibras de TiO₂ à medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta, a degradação do alaranjado de metila é acelerada. Nestas condições, o ensaio desenvolvido com as fibras submetidas a 750 °C é aquele que apresentou uma taxa de degradação maior do corante, com resultados da mesma ordem de grandeza do identificado nos gráficos para o padrão P25.

A elevação da temperatura de tratamento térmico ocasionou uma redução da energia de *band gap*.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Dopar as fibras de TiO_2 com metais visando melhorar a sua capacidade de degradação e fotoatividade;
- Desenvolver maneiras de diminuir o *gap* de energia das fibras nanoestruturadas de TiO_2 sintetizadas por *electrospinning*, para que estas possam absorver não somente sob iluminação UV mas também quando expostas a luz solar.
- Sintetizar fibras de TiO_2 por outros métodos visando solucionar o problema da recombinação do par elétron/lacuna gerado durante os processos fotocatalíticos.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Alves, A.K.; Berutti, F.A.; Clemens, F.J.; Graule, T.; Bergmann, C.P. Photocatalytic activity of titania fibers obtained by *electrospinning*. **Materials Research**, Bulletin 44, p.312–317, 2009.
2. ALVES, A. K. **Obtenção de micro e nanofibras de TiO₂ por *electrospinning*: caracterização de propriedades e atividade fotocatalítica**. 2008, 136p. Tese (Doutorado em Engenharia – Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, PPGE3M/RS, Porto Alegre.
3. Rutledge, G. C.; Fridrikh, S. V. Formation of fibers by *electrospinning*. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v.59, p.1384–139, 2007.
4. Charernsriwilaiwat, N.; Opanasopita, P.; Rojanarata, T.; Ngawhirunpata, T.; Pitt Supaphol. Preparation and characterization of chitosan-hydroxybenzotriazole/polyvinyl alcohol blend nanofibers by the *electrospinning* technique. **Carbohydrate Polymers**, v.81, p.675–680, 2010.
5. He, J. H.; Wu, Y.; Zuo, W. W. Critical length of straight jet in *electrospinning*. **Polymer**, v.46, p.12637–12640, 2005.
6. Portela, P. M. D. **Montagem e automatização de um sistema de *electrospinning***. 2010, 148p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Electrónica Industrial e Computadores) - Escola de Engenharia Departamento de Electrónica Industrial, Universidade do Minho, Braga, Portugal.
7. Costa, R. G. F.; Oliveira, J. E.; Paula, G. F.; Picciani, P. H. de S.; Medeiros, E. S.; Ribeiro, C.; Mattoso, L.H.C. Eletrofiação de polímeros em solução. Parte II: aplicações e perspectivas. **Polímeros**, v.22, n.2, p. 178 - 185, 2012.
8. http://www2.dbd.pucrio.br/pergamum/tesesabertas/0821645_10_cap_02.pdf Acesso 12/05/2012.
9. <http://www.fotocatalisador.com/br/fotocatalise.htm> Acesso em 20/04/2012.

10. SOUZA, M. de M. V. M. Tecnologia do Hidrogênio: Editora Synergia, 2009.
11. Almeida, M.K. **Fotocatálise heterogênea aplicada na degradação do corante rodamina-B utilizando nanopartículas de dióxido de titânio**. 2011. 97p. Mestrado (Dissertação em Gestão e Tecnologia Ambiental) Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental RS/Santa Cruz do Sul.
12. Yang, J.; Zhang, J.; Zhu, L.; Chen, S.; Zhang, Y.; Tang, Y.; Zhu, Y.; and Li, Y. Synthesis of nano titania particles embedded in mesoporous SBA-15: Characterization and photocatalytic activity. *Journal of Hazardous Materials*, v.37, n°1, p.952–958, 2006.
13. Hermann, J. M. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. *Topics in Catalysis*, v.34, n°1, p.49-53, 1999.
14. Yang, S.; Liu, Y.; Sun, C. Preparation of anatase TiO₂/Ti nanotube-like electrodes and their high photoelectrocatalytic activity for the degradation of PCP in aqueous solution. *Applied Catalysis A: General*, v.301, p.284–291, 2006.
15. Nogueira, R. F. P.; e Jardim, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, v21, n°1, p.69-72, 1998.
16. Dong, Z.; Kennedy, S. J.; W. Y. *Electrospinning* materials for energy-related applications and devices. *Journal of Power Sources*, v.196, p.4886–4904, 2011.
17. Mourão, H. A. J. L. e Mendonça, V. R. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Química Nova*, v.32, n°8, p.2181-2190, 2009.
18. Ziolli, R. L.; e Jardim, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Química Nova*, v.21, n°3, p.319-325, 1998.
19. Nunes, A. P.B. **Síntese, caracterização e aplicações de fotocatalisadores de TiO₂ nanoestruturados**. 2011, 81p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Programa de Pós – Graduação em Ciência dos Materiais, PGCIMAT/RS, Porto Alegre.
20. Maeda, K. and Domen, K. Photocatalytic water splitting: recent progress and future challenges. *J. Phys. Chemistry Letters*, v.1, p.2655-2661, 2010.

21. Kim, A. Y.; Kim, J.; Kim, M. Y.; Ha, S. W.; Tien, N. T.T.; and Kang, M. Photovoltaic Efficiencies on Dye-Sensitized Solar Cells Assembled with Graphene-Linked TiO₂ Anode Films. **Bull. Korean Chemistry Soc.**, v.33, p.3355-3360, 2012.
22. Palgrave, R. G.; Payne, D. J.; and Egdell, R. G.; Nitrogen diffusion in doped TiO₂ (110) single crystals: a combined XPS and SIMS study. **Journal of Materials Chemistry**, v.19, p.8418-8425, 2009.
23. Teoh, W. Y.; Scott, J. A.; and Amal, R. Progress in heterogeneous photocatalysis: from classical radical chemistry to engineering nanomaterials and solar reactors. **Physical Chemistry Letters**, v.3, p.629-639, 2012.
24. Melo, S. A. S; Trovó, A. G.; Bautitz, I. R.; e Nogueira, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v.32, n^o1, p.188-197, 2009.
25. Hermann, J. M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v.53, n^o4, p.115-129, 1999.
26. Wang, X.; Ding, B.; Sun, G.; Wang, M.; Yu, J. *Electro-spinning/netting: A strategy for the fabrication of three-dimensional polymer nanofiber/nets.* **Progress in Materials Science**, v.58, p.1173–1243, 2013.
27. Scheffer, F. R. **Nanoestruturas de TiO₂: síntese, caracterização e aplicação.** 2011, 43p. Trabalho de Conclusão de Curso (Instituto de Química) - IQ/RS, Porto Alegre.
28. <http://www.pt.scribd.com/leomioishi/d/37251570Monografia-Sobre-TiO2Fotocatalise> Acesso 03/05/2012.
29. Ribeiro, P.C.; Lira, H.L.; Sasaki, J.M.; Costa, A.C F. M. Fotocatálise do corante vermelho de metila com TiO₂ obtido pelo método Pechini. **Revista Matéria**, v.17, n^o2, p. 988-996, 2012.
30. Hem, R. P.; Bishweshwar, P.; Pashupati, P.; Han, J. K.; Tijing, L. D.; Chan H. P.; Dai, S. L.; Hak, Y. K.; Cheol, S. K. .Photocatalytic TiO₂-RGO/nylon 6 spider-wave-like nano-nets via *electrospinning* and hydrothermal treatment. **Journal of Membrane Science**, v.429, p.225–234, 2013.

31. Touseef, A.; Hassanb, M. S.; Woon-Seob, S.; Hoa, V. B.; Hak-Kyo, L.; Myung-Seob K.; Hwanga, I.H. TiO₂ nanorods via one-step *electrospinning* technique: A novel nanomatrix for mouse myoblasts adhesion and propagation. ***Colloids and Surfaces B: Biointerfaces***, v.101, p.424– 429, 2013.
32. https://www.sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3999 Acesso em 02/02/2013.
33. Bernardi, M.I.B.; Lee, E.J.H.; Lisboa, F.P.N.; Leite, E.R.; Longo, E.; Varela, J. A. TiO₂ thin film growth using the MOCVD method. ***Materials Research***, v.4, n°3, p.223-227, 2001.
34. Stengl, V.; Bakardjona, S.; Murafa, N.; Subrt, J.; Mestankova, H. J. Preparation, characterization and photocatalytic activity of optically transparent titanium dioxide particles. ***Materials Chemistry and Physics***, v.105, p.38-46, 2007.
35. Bensaha, R. and Bensouyad, H. Synthesis, characterization and properties of zirconium oxide (ZrO₂)-doped titanium oxide (TiO₂) thin films obtained via sol-gel process. ***Open Science***, p.208-233, 2012.
36. <https://www.students.chem.tue.nl/ifp20/pages/Chapter5/ch5par1.html>
Acesso em 07/05/2013.
37. Costa, R. G. F.; Oliveira, J. E.; Paula, G. F.; Picciani, P. H. de S.; Medeiros, E. S.; Ribeiro, C.; Mattoso, L.H.C. Eletrofiação de Polímeros em Solução. Parte I: Fundamentação Teórica. ***Polímeros***, v.22, n°2, p.170-177, 2012.
38. Franco, P. Q.; Silva, J.C.; Borges, J.P. ***Ciência & Tecnologia dos Materiais***, v.22, n° 1/2, 2010.
39. Costa, L. M. M.; Bretas, R. E. S.; Filho, R. G. Caracterização de filmes de PVDF-β obtidos por diferentes técnicas. ***Polímeros: Ciência e Tecnologia***, v.19, n°3, p.183-189, 2009.
40. Lien, V. der S.; Bert, De S.; Özlem, I.; Kalaoglu, K. De C. An alternative solvent system for the steady state *electrospinning* of polycaprolactone. ***European Polymer Journal***, v.47, p.1256–1263, 2011.
41. Wendlandt, W. WM. and Heicht, H. G. ***Reflectance Spectroscopy***. Ed. New York , Volume 21, 1966. P.129-134.

42. Landau, O.; Rothschild, A. Microstructure evolution of TiO₂ gas sensors produced by *electrospinning*. **Sensors and Actuators**, Bulletin 171– 172, p.118– 126, 2012.
43. Jentsch, E.; Gül, Ö.; Öznergiz, E. A comprehensive electric field analysis of a multifunctional *electrospinning* platform. **Journal of Electrostatics**, v.5, p.1-5, 2013.
44. Chronakis, I. S. Novel nanocomposites and nanoceramics based on polymer nanofibers using *electrospinning* process a review. **Journal of Materials Processing Technology**, v.167, p.283–293, 2005.
45. Shen, X; Zhang, J.; Tian, B.; Microemulsion-mediated solvothermal synthesis and photocatalytic properties of crystalline titania with controllable phases of anatase and rutile. **Journal of Hazardous Materials**, v.192, p.651-657, 2011.
46. <http://www.nanotec-ufrn.blogspot.com.br/2012/11/nanotecnologiae medicina-regenerativa.html> Acesso 05/03/2013.
47. Vu, D.; Li, Z.; Zhang, H.; Wang, W.; Wang, Z.; Xu, X.; Dong, B.; Wang, C. Adsorption of Cu(II) from aqueous solution by anatase mesoporous TiO₂ nanofibers prepared via *electrospinning*. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.367, p.429–435, 2012.
48. Angamma, C. J. A Study of the effects of solution and process parameters on the *electrospinning* process and nanofibre morphology. 2011, 149p. Thesis (degree of Doctor of Philosophy in Electrical and Computer Engineering) – Waterloo/Ontario, Canada.
49. Doh, S. J.; Kim, C.; Lee, S. G.; Lee, S. J.; Kim, H. Development of photocatalytic TiO₂ nanofibers by *electrospinning* and its application to degradation of dye pollutants. **Journal of Hazardous Materials**, v.154, p.118– 127, 2008.
50. Lu, C.; Chen, P.; Li, J.; Zhang, Y. Computer simulation of *electrospinning*. Part I effect of solvent in *electrospinning*. **Polymer**, v.47, p.915–921, 2006.
51. http://www.cdn.intechopen.com/pdfs/23293/InTechAdvances_in_electroactive_electrospun_nanofibers.pdf Acesso 20/06/2012.
52. Garcia, A. P. **Síntese de óxido de zinco nanoestruturado por combustão em solução e caracterização de propriedades microestruturais e atividade fotocatalítica**. 2011, 60p. Dissertação (Mestrado em Engenharia –

Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, PPGE3M/RS, Porto Alegre.

53. Moro, C. C.; Lansarin, M. A.; Bagnara, M. Nanotubos de TiO₂ dopados com nitrogênio: comparação das atividades fotocatalíticas de materiais obtidos através de diferentes técnicas. **Química Nova**, v.35, n°8, p.1560-1565, 2012.

54. González, N. C.; Hipólito, M. G.; y Torres, M. Z. Caracterización de nanofibras de TiO₂ y TiO₂: R.E. fabricadas por la técnica de *electrospinning*. V Simposio de Tecnología Avanzada 24 - 29 de junio de 2010. CICATA-IPN. MEXICO D. F.

55. Sarlak, N.; Nejad, M. A. F.; Shakhesi, S.; Shabani, K. Effects of *electrospinning* parameters on titanium dioxide nanofibers diameter and morphology: an investigation by Box–Wilson central composite design (CCD). **Chemical Engineering Journal**, v.210, p.410–416, 2012.

56. Silva, W. L e Lansarin, M. L. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais. **Química Nova**, v.36, n°3, p.382-386, 2013.

57. Bagnara, M. **Estudo da Atividade Fotocatalítica de Nanotubos de TiO₂ dopados com nitrogênio**. 2011, 100p. Dissertação (Mestrado em Engenharia- Departamento de Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, PPGEQ/RS, Porto Alegre.

58. Ramos, D. D. **Estudo da degradação fotocatalítica do metilviologênio em nanopartículas de TiO₂ E TiO₂/Ag**. 2012, 72p. Dissertação (Mestrado em Química – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia) Programa de Pós-Graduação em Química, MS/Campo Grande.

59. M. Nag, P. Basak, S. V. Manorama **Materials Research**, Bulletin 42 (2007) 1691–1704.

60. Silva, F. L. R. **Síntese e caracterização de nanoestruturas à base de dióxido de titânio**. 2012, 102p. Dissertação (Mestrado em Física – Instituto de Ciências Exatas) - Programa de Pós-Graduação em Física, MG/Belo Horizonte.

61. Almeida, R. J. **Síntese e caracterização de nanocristais de TiO₂. Avaliação de sua biocompatibilidade através de implantes intraósseos**. 2011, 84p. Dissertação (Mestrado em Odontologia – Clínica Odontológica Integrada) – MG/Uberlândia.

62. Vishwas, M.; Rao, K. N.; Chakradhar, R.P.S. Influence of annealing temperature on Raman and photoluminescence spectra of electron beam evaporated TiO₂ thin films. ***Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy***, v. 99, p.33–36, 2012.
63. Wang, H.; Wu, Y.; Xu, B. Q. Preparation and characterization of nanosized anatase TiO₂ cuboids for photocatalysis. ***Applied Catalysis B: Environmental***, v.59, p.139–146, 2005.
64. <http://www.rruff.info/anatase/source/desc/R060277> Acesso 24/06/2013.
65. M. N. Boery. **Obtenção controlada das nanopartículas e das fases cristalinas do dióxido de titânio**. 2011. 74p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica- Materiais e Processos de Fabricação) - SP/Campinas.
66. Alves, A. K.; Andrade, P. A.; Berutti, F.A.; Bergmann, C.P. Caracterização de nanofibras de zircônia obtidas por *electrospinning*. 17^o CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, ***Anais***, p.1414-1422, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.
67. Viswanathamurthi, P.; Bhattarai, N.; Kim, C. K.; Kim, H. Y.; Lee, D. R. Ruthenium doped TiO₂ fibers by *electrospinning*. ***Inorganic Chemistry Communications***, v.7, p. 679–682, 2004.
68. Bernardes, A. A.; Bulhosa, M. C. S.; Gonçalves, F. F.; D'Oca, M. G. M.; e Wolke, S. I. Materiais SiO₂-TiO₂ para a degradação fotocatalítica de diuron. ***Química Nova***, v.34, n^o8, p.1343-1348, 2011.
69. Li, S.; Dong, Y.; Guo, M. Photocatalytic activity of different morphologies TiO₂ nanofibers. ***Applied Surface Science***, v.258, p.8015– 8018, 2012.
70. Stroppa, D. G.; Giraldo, T. R.; e Leite, E. R. Obtenção de filmes finos de TiO₂ nanoestruturado pelo método dos precursores poliméricos. ***Química Nova***, v. 31, n^o7, p.1706-1709, 2008.
71. Oliveira, A. H. P.; Moura, J. A. S.; Oliveira, H. P. Preparação e caracterização de microfibras de poli (álcool vinílico)/dióxido de titânio. ***Polímeros***, 2012.
72. Santos, C. R.; Bretas, R. E. S.; Branciforti, M. C.; Canova, T. Preparação e caracterização de nanofibras de nanocompósitos de poliamida 6,6 e argila montmorilonita. ***Polímeros***, v.21, n^o5, p.398-408, 2011

73. W. M. de Almeida. **Síntese e avaliação da atividade fotocatalítica do $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ na degradação de corante**. 2012. 78p. Dissertação (Mestrado – Ciência e Tecnologia Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental do Centro de Ciência e Tecnologia da UEPB/Paraíba.
74. Tian, J.; Chen, L.; Yin, Y.; Wang, X.; Dai, J.; Zhu, Z.; Liu, X.; Wu, P. Photocatalyst of TiO_2/ZnO nano composite film: preparation, characterization, and photodegradation activity of methyl orange. ***Surface & Coatings Technology***, v.204, p.205–214, 2009.
75. <http://www.photochemistryportal.net/home/index.php/2009/08/17/dyesensitized-so-lar-cells-dssc> Acesso em 06/04/2013.