

APLICAÇÃO DE FIBRAS ELETROFIADAS EM PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS

DOI: 10.22533/at.ed.52823131211

Annelise Kopp Alves

Departamento de Engenharia de
Materiais, Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Porto Alegre - RS

Felipe Amorim Berutti

Departamento de Engenharia de
Materiais, Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Porto Alegre - RS

11.1 INTRODUÇÃO

A técnica de eletrofiação é utilizada tradicionalmente na fabricação de fibras poliméricas, contudo o estudo da fabricação de fibras cerâmicas é também de grande interesse tecnológico. Aplicações de fibras cerâmicas, de forma geral, estendem-se desde reforço em materiais compósitos, passando por mantas refratárias, fibras e cabos supercondutores a alta temperatura, sensores, aplicações ópticas e fotocatalíticas. Geralmente, estas fibras são produzidas a partir de um material fundido forçado a passar por um pequeno orifício. Este método apresenta diversas desvantagens, sendo as principais o

gasto energético elevado para fusão dos materiais cerâmicos e a falta de controle do diâmetro das fibras. Neste contexto, as fibras obtidas por eletrofiação apresentam a vantagem de serem obtidas por um processo realizado na temperatura ambiente e de baixo custo relativo. Materiais nanoestruturados apresentam características distintas das de um material tradicional. Contudo, as propriedades desta classe de materiais dificilmente podem ser preditas através de simples adequações de escala. A condutividade elétrica, em particular e fundamental para os processos de eletrofiação, é aumentada consideravelmente em nanomateriais.

Neste capítulo será abordada a aplicação de fibras eletrofiadas cerâmicas em sistemas fotocatalíticos. Os mecanismos que determinam a atividade fotocatalítica de um material estão relacionados às suas características superficiais, tais como área superficial, capacidade de adsorção superficial, porosidade e, às fases presentes e sua cristalinidade. A obtenção de fibras de dimensões diminutas, micro-

e/ou nanométrica, de semicondutores para aplicações de fotocatalise representa um desafio científico e tecnológico no intuito de controlar as características químicas, físicas e microestruturais, de tal forma que se maximize a atividade fotocatalítica.

Sendo assim, neste capítulo abordaremos brevemente conceitos fundamentais sobre fotocatalise; catalisadores em suspensão e suportados; características fundamentais de um fotocatalisador e de um suporte; características do óxido de titânio como o principal fotocatalisador comercial e o mais pesquisado; principais parâmetros cinéticos que controlam as reações fotocatalíticas e; exemplos de aplicações fotocatalíticas de materiais obtidos por eletrofição.

11.2 FOTOCATALISE

A fotocatalise heterogênea pode ser considerada um dos processos de oxidação avançada (POA) para tratamentos de água e ar.¹ Esta tecnologia está baseada na irradiação de um catalisador sólido, geralmente um semicondutor, e pode ser realizada em vários meios: fase gasosa, fases orgânicas líquidas puras ou soluções aquosas.²

Semicondutores, tais como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , e ZnS , podem atuar como “sensibilizador” para processos redox ativados pela luz devido às suas estruturas eletrônicas, caracterizadas pelo preenchimento da banda de valência (B_V) e pela presença de vacâncias na banda de condução (B_C).³ As duas bandas estão separadas por uma distância em energia referida como *bandgap* (E_{bg}). Quando o semicondutor é iluminado com luz ($h\nu$) de energia maior que este *gap*, um elétron é promovido da B_V para a B_C , deixando um buraco positivo na B_V . Depois da separação, o par elétron (e^-)/buraco (h^+) pode recombinar gerando calor ou pode se envolver em reações de transferência de elétrons com outras espécies em solução, como por exemplo, processos de oxidação ou redução de, respectivamente, espécies doadoras (D) eceptoras (A) de elétrons. Na ausência de capturadores adequados de elétrons e buracos, a energia armazenada é dissipada em poucos nanossegundos por recombinação.⁴

Para que as reações de oxidação ocorram, a B_V deve ter potencial de oxidação maior que o material em consideração. O potencial redox das B_V e B_C de diferentes semicondutores varia entre +4,0 e -1,5 eV, respectivamente, em relação ao Eletrodo Normal de Hidrogênio (ENH). Alguns semicondutores usados como fotocatalisadores e seus valores típicos de *bandgap*⁵ são apresentados na Figura 11.1.

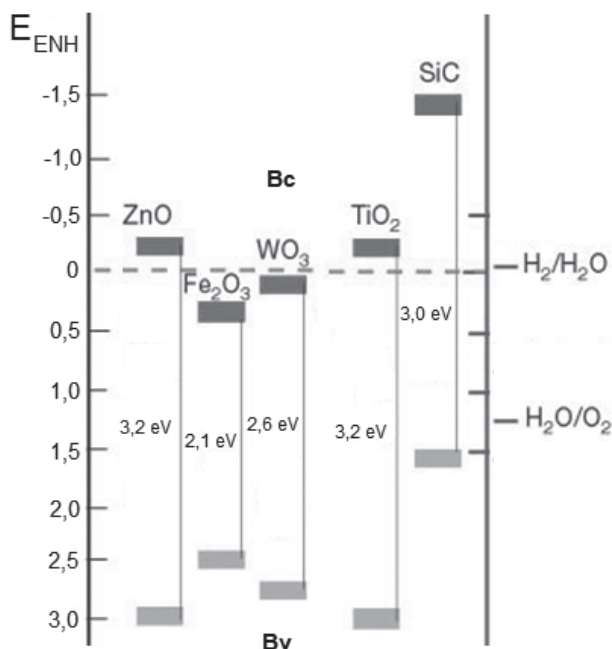


Figura 11.1. Fotocatalisadores mais utilizados e seus respectivos valores do *gap* de energia em relação ao Eletrodo Normal de Hidrogênio (ENH).

Conseqüentemente, para que ocorra uma transição de elétrons da banda de valência à banda de condução, com auxílio de radiação eletromagnética (luz visível ou UV, no caso de reações de fotocatalise), deve ser realizada uma cuidadosa seleção do fotocatalisador semiconductor, para que se adeque à radiação utilizada, de maneira que um amplo espectro de espécies orgânicas pode ser tratado por processos fotocatalíticos.

Por exemplo, óxidos metálicos e sulfetos representam classes de materiais semicondutores adequados para estes processos. Conforme indicado na Figura 11.2, cada material semiconductor apresenta uma faixa de *bandgap*, espaçamento entre as bandas de valência e de condução, distintos. Para a ativação do catalisador, a radiação utilizada (visível ou UV, mais comuns em fotocatalise) deve ter um comprimento de onda (λ) igual ou menor que o calculado pela equação de Planck (Equação 1), que indica uma relação inversamente proporcional do valor de *bandgap* (E_{bg}) e o comprimento de onda da luz utilizada:

$$\lambda \leq \frac{hc}{E_{bg}} \leq \frac{1240,5}{E_{bg}} \quad (1)$$

onde: E_{bg} é o *gap* de energia do semiconductor, h é a constante de Planck e, c é a velocidade da luz no vácuo.

11.2.1 Fixação dos catalisadores

Os fotocatalisadores podem ser usados em suspensão, dispersos em solução aquosa, ou fixados sobre um suporte adequado. Recentemente, tem sido investigada a fixação de catalisadores sobre vários suportes, tais como materiais carbonáceos,¹ sílica aerogel,⁶ fibras de poliacrilonitrila (PAN),⁷ zeólitas,⁸ telas de aço inox,⁹ entre tantos outros materiais de diferentes composições e morfologias.

Contudo, principalmente em investigações em escala laboratorial, o uso de catalisadores em suspensão parece ser mais eficiente do que os catalisadores imobilizados (suportados). Isto se deve, principalmente, às limitações de transferência de massa em sistemas fixos.¹⁰ Além disso, a superfície de catalisador disponível para interação com os reagentes e fótons pode ser significativamente maior no caso de suspensões de pequenas partículas, quando eficientemente dispersas, do que em qualquer arranjo com catalisador fixo. Porém, para aplicações tecnológicas, há um inconveniente intrínseco nesta opção: o catalisador deve ser removido da água após o tratamento. Devido ao pequeno tamanho das partículas do catalisador (entre 30 e 300 nm), os altos custos e a complexidade dos processos de remoção pós-tratamento esta opção torna-se muito complexa para a maioria das aplicações em grande escala.

Além disso, a profundidade de penetração da luz em meio sólido-líquido é outro parâmetro importante, o qual depende do tamanho das partículas, da carga do catalisador (concentração da suspensão em um caso, cobertura da superfície do suporte em outro), e transparência do suporte à radiação.¹⁰ Ainda, devido à complexidade do processo fotocatalítico e a multiplicidade das variáveis envolvidas, como a quantidade do catalisador, a concentração do produto a ser degradado, a temperatura de reação, a potência luminosa, entre outras, não é uma tarefa fácil realizar um controle de variáveis efetivo de forma a se fazer uma comparação dos desempenhos dos catalisadores suportados e não-suportados.

Em geral, considera-se que um bom suporte para semicondutores aplicados como fotocatalisador deve ter os seguintes atributos: i) ser transparente à radiação de excitação (em geral UV); ii) apresentar fortes ligações físico-químicas superficiais com as partículas do catalisador sem afetar a sua reatividade; iii) ter alta área superficial específica; iv) ter boa capacidade de adsorção dos compostos orgânicos a serem degradados; v) estar em uma configuração física que favoreça a separação das fases sólido-líquido no final do processo; vi) permitir projetos de reatores que facilitem os processos de transferência de massa e, vii) ser quimicamente inerte.

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

11.2.2 Dióxido de Titânio (TiO₂)

Entre os vários semicondutores conhecidos, o dióxido de titânio (titânia – TiO₂) é reconhecido como o mais adequado para uma ampla faixa de aplicações ambientais.¹¹ O titânio é o nono elemento mais abundante, constituindo 0,63 % da crosta terrestre, e o quarto metal mais abundante da crosta terrestre, depois de alumínio, ferro e magnésio. O TiO₂ é biologicamente e quimicamente inerte, resistente à corrosão luminosa e química, apresenta baixo custo e não é tóxico. Este óxido é amplamente utilizado como pigmento de tintas brancas, em material bloqueador solar, em cosméticos, ou como carga em diversos produtos.¹¹

Além disso, o TiO₂ é especialmente interessante uma vez que possui uma separação energética entre as bandas de valência e condução que pode ser ultrapassada pela energia de um fóton de luz na região UV. Especificamente, as energias das B_v e B_c do TiO₂ da fase anatase são respectivamente +3,1 e -0,1 eV, assim o seu *gap* de energia é +3,2 eV, e por isso, absorve luz UV ($\lambda < 387$ nm).³

O óxido de titânio pode se apresentar sob três formas cristalinas distintas: rutilo, anatase e brookita (Fig. 11.2). O rutilo é a fase termodinamicamente estável, a anatase é metaestável e a brookita é formada em condições hidrotérmicas.¹¹ A mudança de fase de anatase para rutilo ocorre acima de 600-700°C e, pode ocorrer também através de moagem a temperatura ambiente. Fatores como cristalinidade, tamanho das partículas e de grão, área superficial, impurezas, composição e natureza de dopantes e o método de preparação afetam a temperatura de transformação entre as diferentes fases.¹¹

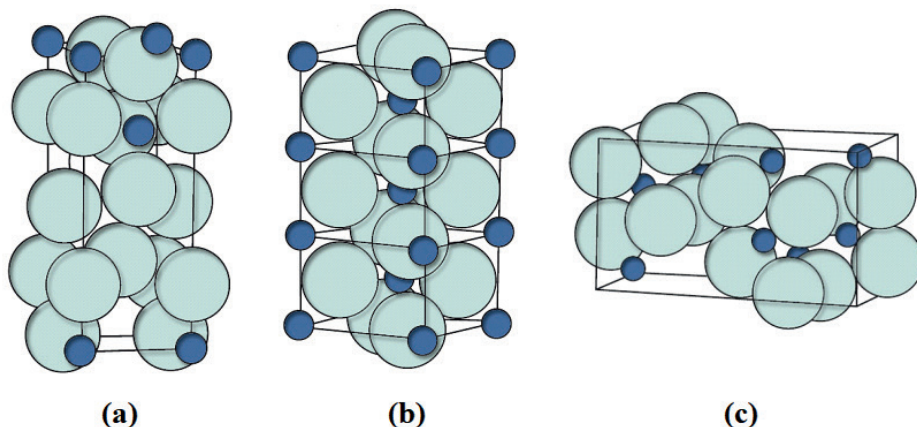


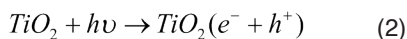
Figura 11.2. Estruturas das fases do dióxido de titânio: (a) anatase (b) rutilo (c) brookita.

A anatase e o rutilo podem absorver radiação UV. O rutilo pode absorver também comprimentos de onda próximos à luz visível. Como o rutilo pode absorver luz em um espectro mais amplo, parece correto assumir que o rutilo seria mais ativo como fotocatalisador.

Contudo, na realidade, a anatase exibe uma atividade fotocatalítica maior. Uma das razões para esta diferença é a estrutura das bandas de energia para cada uma das fases cristalinas de TiO_2 .¹² Em ambas as fases, a posição da banda de valência é bastante positiva e os buracos positivos ($h^+_{B_V}$) formados pela ação da radiação UV apresentam suficiente poder oxidativo (potenciais em torno de +2,0 a +3,5 eV).¹² Contudo, a banda de condução (em torno de -0,2 eV) está posicionada muito próxima ao potencial de oxidação do hidrogênio (0,0 eV), indicando que os dois tipos de titânia são relativamente fracos em termos de potencial de redução. A banda de condução da anatase é mais negativa que a do rutilo e, por isso, o poder redutor da anatase é superior ao do rutilo. Devido à esta diferença na posição da banda de condução, em geral, a anatase exibe uma atividade fotocatalítica mais alta que o rutilo.¹²

O dióxido de titânio disponível comercialmente, com o nome de Aeroxide P25 (Evonik), tornou-se um fotocatalisador padrão em aplicações ambientais.¹³ Ele é produzido por hidrólise na chama de $TiCl_4$ em temperaturas maiores que 1200 °C, na presença de hidrogênio e oxigênio. O TiO_2 é então tratado com vapor para remoção do HCl, o qual é produzido como subproduto. O produto final apresenta 99,5 % de pureza (razão anatase:rutilo 75:25), é não-poroso e está na forma de partículas cúbicas de cantos arredondados. O pó P25 TiO_2 tem área superficial de 50 m²/g, e um diâmetro médio de partícula de 25 nm.¹² É importante salientar que 90 % do material apresenta-se como agregados primários de aproximadamente 0,1 μm de diâmetro. As posições das B_V e B_C para o P25 TiO_2 foram calculadas como +2,9 e -0,3 V, respectivamente em pH = 0.¹⁴

Atualmente, a teoria amplamente aceita na fotocatalise utilizando-se dióxido de titânio, afirma que o radical hidroxila (OH^\bullet) é a principal espécie oxidante responsável pela foto-oxidação da maioria dos compostos orgânicos.¹⁵ De fato, depois da absorção da radiação ultravioleta próximo, $\lambda < 387$ nm, pares elétron-buraco (Equação 2) separados entre a B_C e B_V são gerados, como mostrado na Figura 11.3.



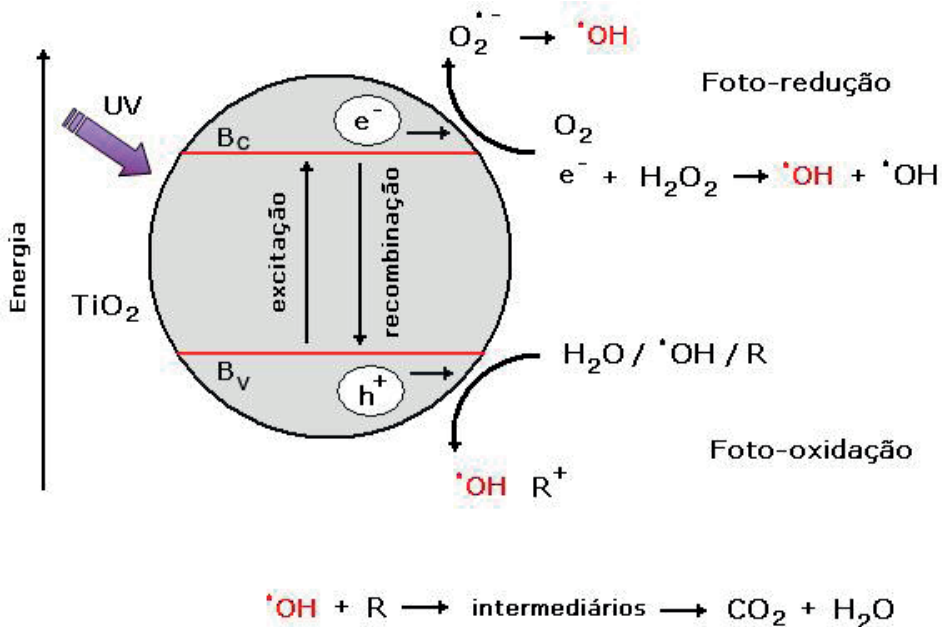
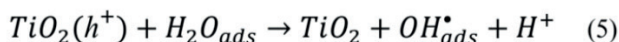
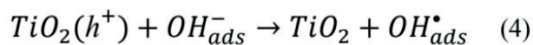
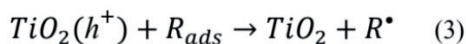


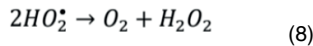
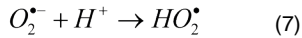
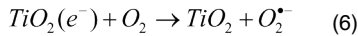
Figura 11.3. Diagrama esquemático mostrando alguns dos eventos fotoquímicos e fotofísicos que podem acontecer em uma partícula de TiO_2 irradiada com UV.

Os diferentes eventos que se sucedem após a absorção de luz UV pelas partículas de TiO_2 e os subsequentes elétrons (e^-_{Bc}) e buracos (h^+_{Bv}) gerados e separados, são resumidos pelas Equações 3, 4 e 5 e na Figura 11.3.

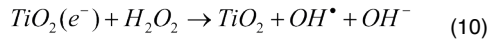


Os buracos fotogerados no TiO_2 promovem reações de oxidação com OH^- (Equação 4) ou H_2O (Equação 5) e, assim, geram espécies radiculares (OH^\bullet).¹⁵ As reações representadas pelas Equações 4 e 5 parecem ter grande importância nos processos de degradação oxidativa, provavelmente devido à alta concentração de OH^- e H_2O adsorvidos na superfície do TiO_2 .¹⁵

Para evitar recombinação, um receptor de elétron deve estar presente em todo o processo de degradação oxidativa. Em uma reação de transferência de elétrons com o fotocatalisador, o oxigênio molecular é geralmente a espécie receptora (Equação 6). O ânion superóxido e sua forma protonada dismuta, subsequentemente, para produzir peróxido de hidrogênio ou o ânion peróxido (Equações 7 e 8).¹⁵



Também já foi demonstrado que a adição de peróxido de hidrogênio melhora a taxa de fotodegradação, provavelmente via reação mostrada na Equação 10, ou por dismutação catalisada na superfície de H_2O_2 .¹⁵



Poluentes orgânicos adsorvidos na superfície de partículas de TiO_2 serão então oxidados pelos radicais OH^{\bullet} ou diretamente pelos buracos (h^+_{BV}).¹⁵

11.2.3 Parâmetros fundamentais na cinética das reações fotocatalíticas

11.2.3.1 Concentração de catalisador

Tanto em fotoreatores estáticos, como em suspensão, ou de fluxo dinâmico com catalisador estático, as taxas iniciais de reação são diretamente proporcionais à massa do catalisador, indicando um regime catalítico heterogêneo. No entanto, acima de certa massa de catalisador, as taxas de reação diminuem e tornam-se independentes da massa. Este limite depende da natureza dos compostos a serem tratados e da geometria e condições experimentais do fotoreator.¹⁶

O limite acima referido corresponde à concentração máxima de TiO_2 na qual todas as partículas (isto é, toda a superfície exposta) está totalmente iluminada. De fato, com concentrações mais altas de catalisador, um efeito peneira gerado pelas partículas excedentes mascara parte da superfície fotosensível. A concentração ótima de catalisador que assegura uma total absorção de fótons eficientes para o P25 TiO_2 varia de 0,1 a 5,0 g/L.¹⁶

11.2.3.2 Concentração inicial do composto a ser degradado

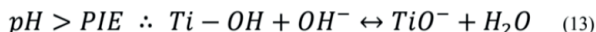
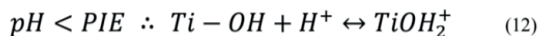
Geralmente, a cinética de degradação de um composto segue o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, com taxa de reação (t_r) variando proporcionalmente com a fração de superfície do catalisador coberta pelo substrato que apenas suporta o catalisador e é inerte (Equação 11):¹⁷

$$t_r = k \left(\frac{KC}{1+KC} \right) \quad (11)$$

onde: k é a constante da taxa de reação, K é a constante de adsorção do composto e, C a concentração inicial do composto. Para soluções diluídas, $KC \ll 1$ e a reação é de primeira ordem aparente, enquanto para concentrações mais altas, $KC \gg 1$, a taxa de reação é máxima e de ordem zero.¹⁷

11.2.3.3 Temperatura e pH

A maioria das fotoreações não são sensíveis a pequenas variações de temperatura. De fato, a Lei de Arrhenius raramente é obedecida em experimentos de degradação, pois o fator governante da cinética nestas reações fotocatalíticas não é a temperatura e sim fatores como o pH, a disponibilidade de sítios ativos e a potência luminosa. O pH de soluções aquosas onde está o composto a ser degradado, afeta o tamanho de partícula (por influir na dispersão e agregação dos particulados), a carga da superfície, e as posições limites de banda do TiO_2 , uma vez que os agregados de partículas possuem *bandgap* distinto de partículas individuais. No caso do catalisador em suspensão, o ponto isoelétrico (PIE) ou o pH no qual a superfície de um óxido está descarregada, é cerca de 7 para o TiO_2 .¹⁶ Acima e abaixo deste valor, o catalisador encontra-se carregado positiva ou negativamente (Equação 12 e 13), e a degradação fotocatalítica de compostos orgânicos é conseqüentemente afetada pelo pH.¹⁶



11.2.3.4 Intensidade da luz

A taxa de fotodegradação é proporcional à intensidade da luz, o que confirma a natureza do processo de ativação catalítica, com o envolvimento de cargas elétricas foto-induzidas (elétrons e buracos) no mecanismo de reação.¹⁶ Contudo, em altas intensidades luminosas, a taxa de degradação torna-se proporcional à raiz quadrada do valor da intensidade luminosa,¹⁶ pois atinge-se o equilíbrio entre o fluxo de radiação, a refletividade e o número de fônons absorvidos pelo TiO_2 . Assim, a intensidade luminosa ótima está dentro de uma faixa na qual a taxa de degradação é proporcional à intensidade luminosa.

11.2.3.5 Oxigênio

As taxas e as eficiências das degradações foto-assistidas de substratos orgânicos são relatadas como sendo significativamente melhoradas na presença de oxigênio ou pela adição de espécies oxidantes, como peroxidissulfatos ou peróxidos.¹⁶ A dependência da concentração de oxigênio é explicada pela adsorção e depleção (exaustão) de O_2 , tanto no escuro como durante a iluminação da superfície do fotocatalisador. Oxigênio molecular atua como uma armadilha de elétrons da banda de condução, suprimindo total ou parcialmente

a recombinação elétron-buraco, como mostrado na Equação 6. O superóxido resultante é um efetivo agente oxidante. Alternativamente, a sequência mostrada pelas Equações 7 a 9 gera peróxido de hidrogênio para formar radicais $\text{OH}\cdot$, que também iniciam reações oxidativas.¹⁶

11.2.3.6 Comprimento de onda da luz:

A reação fotocatalítica depende da ativação do catalisador, semicondutor, pela radiação luminosa. Para que ocorra a fotocatalise, é necessário que, através da excitação luminosa, um elétron seja removido da banda de valência e inserido na banda de condução, gerando um buraco eletrônico de carga positiva na banda de valência. Estes agentes, elétron e buraco, são aqueles que iniciam as reações fotocatalíticas. Para que a formação destes agentes ocorra, conforme indicado na seção 11.2 a radiação luminosa deve possuir energia suficiente para que o elétron transponha a banda de energia que separa a banda de condução da banda de valência (*bandgap*). Desta maneira, se observa que a variação das taxas de reação como função do comprimento de onda da luz segue o espectro de absorção do catalisador, com um limite inferior correspondente ao seu *gap* de energia. Adicionalmente, é importante que os reagentes não absorvam no comprimento de onda empregado para conservar a fotoativação do catalisador como um regime catalítico heterogêneo verdadeiro (não homogêneo, nem fotoquímico na fase adsorvida).¹⁶

11.2.4 Aplicação da fotocatalise para tratamento de água

11.2.4.1 Degradação de poluente orgânico

O primeiro reconhecimento e implementação de semicondutores sensibilizados para degradação oxidativa de poluentes orgânicos ocorreu em 1983 com o trabalho de Ollis *et al.*¹⁸ na fotodegradação de hidrocarbonetos halogenados, incluindo tricloroetileno, diclorometano, clorofórmio e tetracloreto de carbono. Desde então, a aplicação de catálise heterogênea usando TiO_2 irradiado para remediação de águas contendo diferentes poluentes tem sido extensivamente estudada.

Alguns dos poluentes mais investigados são alcanos, álcoois alifáticos, ácidos carboxílicos alifáticos, alcenos, fenóis, ácidos carboxílicos aromáticos, pigmentos, compostos aromáticos simples, alcanos e alcenos halogenados, surfactantes, pesticidas. Os principais tópicos investigados são, entre outros, cinética e compostos intermediários da fotodegradação, modificação e imobilização do catalisador, uso de outros oxidantes além do oxigênio molecular, e a mudança de escala dos processos fotocatalíticos.¹⁸

11.2.4.2 Desinfecção da água

O primeiro exemplo de aplicação de fotocatalise por semicondutor como método de desinfecção foi publicado por Matsunaga *et al.*¹⁹ em 1985. Neste trabalho, partículas de TiO_2 foram efetivas para sensibilizar a inativação de bactérias, tais como, *Lactobacillus acidophilus*, *Saccharomyces cerevisiae* e *Escherichia coli*. Diversos estudos estão relacionados com este assunto e algumas revisões de literatura foram dedicadas à desinfecção fotocatalítica.^{20,21}

A maioria dos estudos sobre desinfecção fotocatalítica com TiO_2 está focada em bactérias, sendo poucos os trabalhos que reportam outros microrganismos, tais como leveduras e vírus. O tópico mais comumente investigado é a cinética de fotoinativação para diferentes grupos de bactérias em diferentes condições experimentais.

11.3 APLICAÇÃO DE FIBRAS ELETROFIADAS EM SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS

Larsen *et al.*²² foram um dos primeiros a combinar a técnica de eletrofiação com o método sol-gel para obtenção de nanofibras de óxidos inorgânicos e materiais híbridos (orgânicos e inorgânicos). Seu trabalho estuda os efeitos da adição de um sistema sol-gel, formado a partir de sais orgânicos precursores de compostos inorgânicos (como propóxidos e acetilacetatos de Zr, Al, Si), sobre a condutividade, tensão superficial e parâmetros usados no processo de eletrofiação (tensão e distância) para obter jatos contínuos de forma a permitir a formação de fibras homogêneas.

A partir de então, várias fibras de óxidos cerâmicos foram obtidas através de tratamento térmico de um composto híbrido (material inorgânico e polimérico) obtido por eletrofiação. Em geral é observado que a temperatura de tratamento térmico possui grande influência na cristalinidade das fases e na morfologia das fibras obtidas. Por exemplo, Li *et al.*²³ investigaram a formação de nanofibras híbridas polímero/cerâmica por eletrofiação na forma de uma rede alinhada. Através do processamento de uma solução em etanol, contendo o polímero polivinilpirrolidona (PVP) e o precursor inorgânico tetraisopropóxido de titânio (TIP-Ti), foram formadas nanofibras compostas de PVP e óxido de titânio amorfo. Após a calcinação destas fibras em ar a 500 °C, os autores obtiveram nanofibras de óxido de titânio com diâmetros entre 20-200 nm.

Com o domínio dos parâmetros necessários para obtenção de fibras inorgânicas por eletrofiação, surgiram os primeiros estudos sobre a aplicação destas fibras, em especial na área de fotocatalise. O trabalho de Methaapanon, *et al.*²⁴ reporta a obtenção e caracterização de fibras flexíveis de ZnO e poliacrilonitrila (PAN) usando a técnica de eletrofiação coaxial. Em seu trabalho, PAN dissolvida em *N,N'*-dimetilformamida (DMF) foi usada como solução precursora a formação da camada interior (*core*) e para formação da parte externa da fibra foi empregada uma solução de acetato de zinco e PVP em DMF. Após

a eletrofiação coaxial, o material obtido foi tratado termicamente por 2 h a 450 °C, usando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Através da análise de seu trabalho, é interessante observar que, inevitavelmente, após o tratamento térmico existe uma redução no diâmetro médio das fibras obtidas por eletrofiação. A redução de diâmetro varia de acordo com a concentração do precursor polimérico e com a temperatura de tratamento térmico, uma vez que para a obtenção de fibras cerâmicas cristalinas, é necessária a remoção do polímero base. A cristalinidade é um fator fundamental, junto com a área superficial específica, na atividade fotocatalítica de um material cerâmico, seja na forma de pó ou fibra. A presença de fases amorfas (como ocorre na presença de polímeros precursores ou polímeros parcialmente carbonizados) reduz drasticamente a atividade fotocatalítica dos materiais.²⁵

É possível observar também que o processo de tratamento térmico modifica a superfície das fibras obtidas por eletrofiação. Como nota-se na Figura 11.4, reproduzida do trabalho de Li e Xia,²⁵ as fibras que logo após o processo de eletrofiação são formadas por PVP e isopropóxido de titânio, se apresentam com superfície lisa e homogênea (Fig. 11.4A). Com o tratamento térmico, neste exemplo a 500 °C, e a eliminação do polímero, as fibras passam a apresentar um aspecto rugoso e são formadas pela conexão de pequenas partículas da fase cristalina, no exemplo TiO₂. As Figuras 11.4C e D mostram o efeito da variação da concentração de isopropóxido de titânio, 0,025 g/L e 0,15 g/L, respectivamente, no diâmetro das fibras após o tratamento térmico. As imagens das Figuras 11.4E e F são imagens de microscopia eletrônica de alta resolução das fibras das Figuras 11.4C e D, respectivamente.

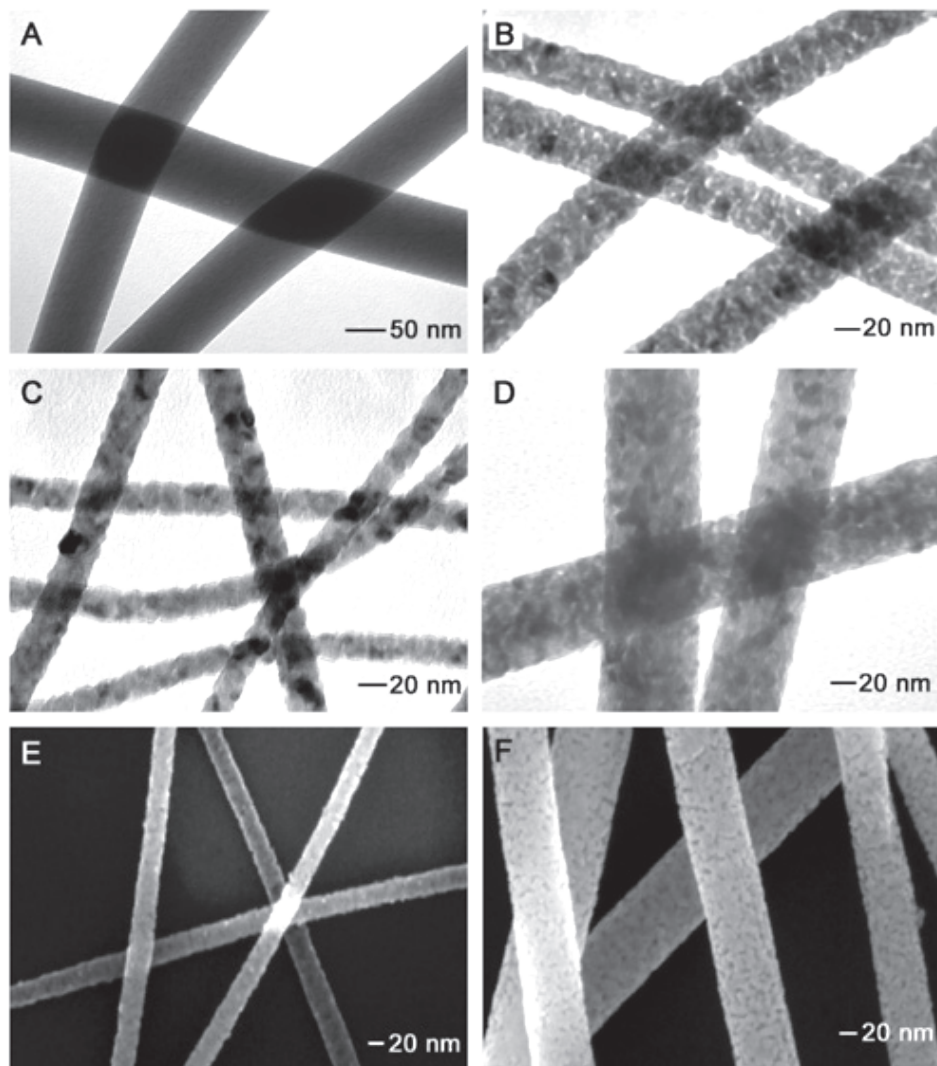


Figura 11.4. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão: (a) fibras compósito TiO_2/PVP ; (b) mesmas fibras após tratamento térmico; (c, d) fibras após tratamento térmico contendo 0,025 g/L e 0,15 g/L de isopropóxido de titânio, respectivamente. (e, f) Imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução das fibras após tratamento térmico contendo 0,025 g/L e 0,15 g/L de isopropóxido de titânio, respectivamente. Reimpressa com permissão da referência ²⁵. Copyright 2003 American Chemical Society.

Em geral, a obtenção de fibras de TiO_2 eletrofiadas para aplicações em fotocatalise envolve o uso de precursores inorgânicos, como isopropóxido de titânio, e um polímero.²³ O polímero atua como o agente que irá formar a fibra através do processo de estiramento elétrico e será o veículo para o precursor inorgânico. Após um tratamento térmico adequado, o polímero é, na grande maioria das vezes, completamente removido, deixando um esqueleto inorgânico no formato de minúsculas partículas interligadas, no formato da

fibra original. Do ponto de vista fotocatalítico, esta característica pode ser interessante, uma vez que a rugosidade e a porosidade superficial aumentam a quantidade de sítios disponíveis para que ocorra a reação fotocatalítica.

Além da obtenção de nanofibras cerâmicas, é possível também eletrofiar uma solução polimérica contendo o material cerâmico disperso. No trabalho de Bedford e Steckl²⁶ os autores desenvolveram tecidos autolimpantes a base de acetato de celulose contendo partículas de TiO_2 comerciais (P25 -Evonik), sem a necessidade de tratamento térmico para cristalização das fases ativas. Quando se utiliza um material já particulado, como no caso deste trabalho, as partículas tendem a ficarem na superfície das fibras, em geral formando aglomerados localizados (Fig. 11.5). A Figura 11.5 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura de fibras obtidas por eletrofiação coaxial, de acetato de celulose (interior e parte externa) contendo partículas de TiO_2 : (Figura 11.5a) como obtida; (Figuras 11.5b, c) após processo de desacetilação da celulose; acetato de celulose apenas no interior (Figura 11.5d) como obtida e (Figuras 11.5e, f) após processo de desacetilação da celulose e (Figuras 11.5g, h, i) adição de TiO_2 após desacetilação

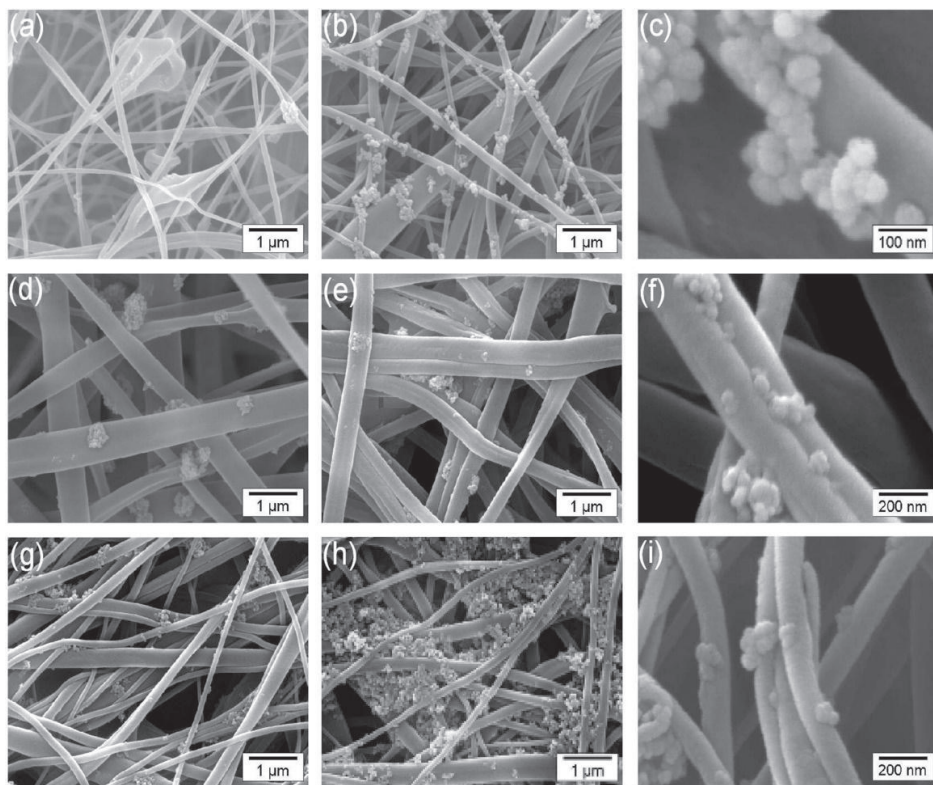


Figura 11.5. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de fibras obtidas por eletrofiação coaxial, de acetato de celulose (interior e parte externa) contendo partículas de TiO_2 : (a) como obtida; (b, c) após processo de desacetilação da celulose; acetato de celulose apenas no interior (d) como obtida e (e, f) após processo de desacetilação da celulose e (g, h, i) adição de TiO_2 após desacetilação. Reimpressa com permissão da referência ²⁶. Copyright 2010 American Chemical Society.

Os autores avaliaram a atividade catalítica destas fibras usando o corante *Keyacid Blue* e radiação de luz halógena. A Figura 11.6 mostra os resultados obtidos considerando a concentração relativa do corante durante iluminação por até 10h. Observa-se que a presença do fotocatalisador (TiO_2) é essencial para a atividade catalítica, o qual deve estar na superfície, em contato com o meio, enquanto a iluminação deve estar distribuída da maneira mais uniforme possível. Na Figura 11.6 é demonstrada a relação da concentração relativa (C/C_0 , C é a concentração em um determinado tempo e C_0 é a concentração inicial) do corante em função do tempo de exposição à luz halógena: nanofibras de celulose (quadrados pretos), apresentam a menor eficiência na degradação, enquanto o composto com celulose (centro)- TiO_2 (externo) (estrelas azuis) apresentam a melhor taxa de degradação nas condições do ensaio.

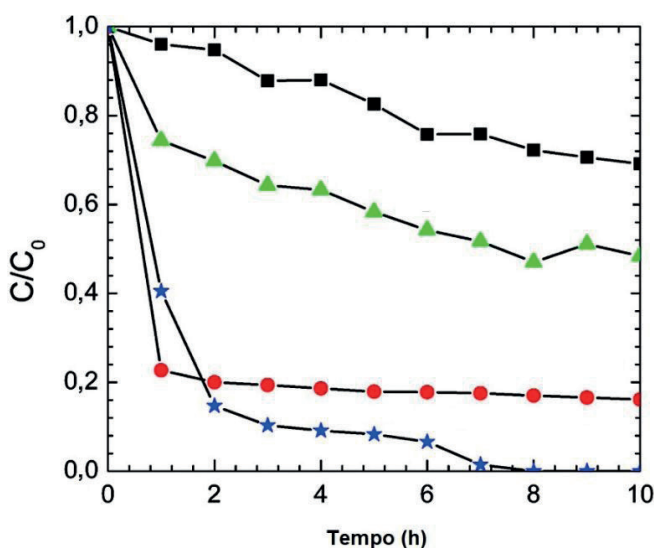


Figura 11.6. Concentração relativa do corante em função do tempo de exposição à luz halógena: nanofibras de celulose (quadrados pretos), celulose (centro)- TiO_2 /celulose (externo) (triângulos verdes), superfície das fibras decoradas com TiO_2 (círculos vermelhos) e celulose (centro)- TiO_2 (externo) (estrelas azuis). Reimpressa com permissão da referência ²⁶. Copyright 2010 American Chemical Society.

O número de sítios ativos disponíveis para que ocorra a iluminação e o contato do corante, por exemplo, com o catalisador, é de extrema importância na eficiência fotocatalítica. Um bom exemplo disso são os resultados obtidos por Sheng *et al.*²⁷ ao avaliarem os efeitos do teor do precursor TIP-Ti na morfologia de fibras eletrofiadas de TiO_2 (Fig. 11.7) contendo poliestireno - copolímero em bloco polióxido de etileno (PS-b-POE), na degradação fotocatalítica de rodamina B (Fig. 11.9).

Nas imagens de microscopia eletrônica de varredura apresentadas na Figura 11.7 observa-se a morfologia das fibras contendo diferentes proporções de PS-b-POE/ TiO_2 : (1) 1,0/0,5; (2) 1,0/2,0; e (3) 1,0/4,0.

Os autores atribuem as diferentes atividades catalíticas à porosidade superficial das fibras, sendo que as fibras sem tratamento térmico são não porosas e não apresentam atividade fotocatalítica e, aquelas obtidas com maiores concentrações de polímero, mais porosas após o tratamento térmico, são mais ativas fotocataliticamente. O aumento da concentração de polímero aumenta a porosidade pois durante o tratamento térmico ele é removido, deixando vazios, poros, na estrutura do material.

Na Figura 11.8A são apresentados os resultados dos ensaios de degradação fotocatalítica de rodamina B, em função da temperatura e tempo de iluminação, usando diferentes fibras contendo diferentes razões de PS-b-POE. Na Figura 11.8B é apresentado um gráfico representando a cinética linear de primeira ordem das fibras estudadas na degradação fotocatalítica de rodamina B.

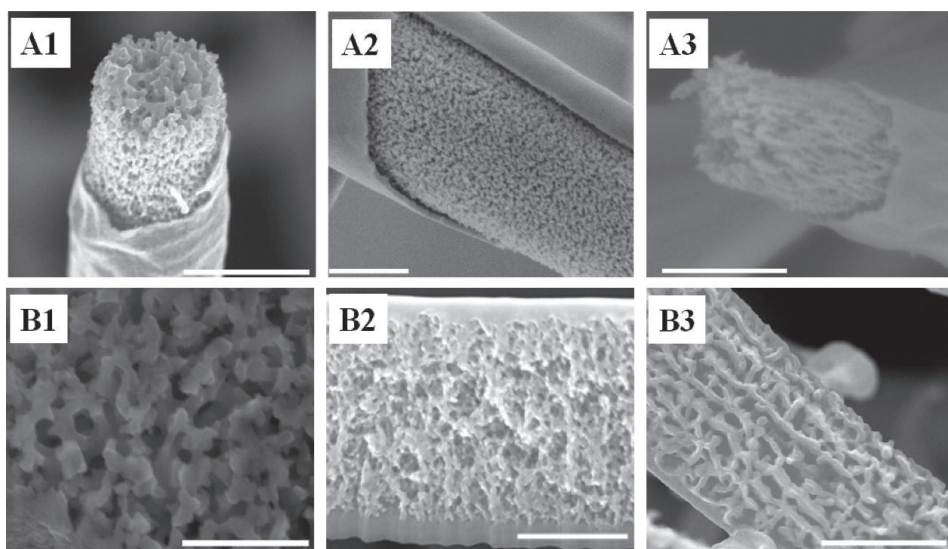


Figura 11.7. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de fibras contendo diferentes proporções de PS-b-POE/TiO₂: (1) 1,0/0,5; (2) 1,0/2,0; e (3) 1,0/4,0. Barras de escala: 300 (A1), 200 (B1), e 400 nm (A2, B2, A3, e B3). Reimpressa com permissão da referência ²⁷. Copyright 2016 American Chemical Society.

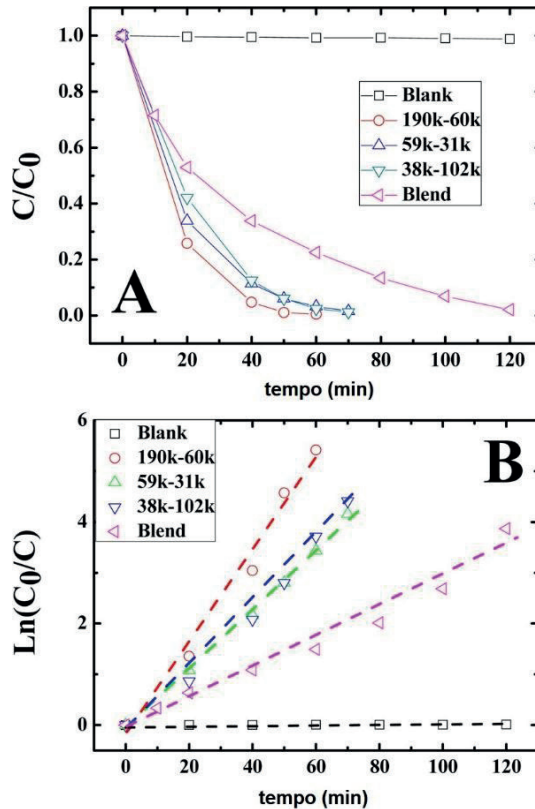


Figura 11.8. (A) Degradação fotocatalítica de rodamina B usando diferentes fibras contendo diferentes razões de PS-b-POE. (B) Gráfico representando a cinética linear de primeira ordem das fibras estudadas na degradação fotocatalítica de rodamina B. Reimpressa com permissão da referência ²⁷. Copyright 2016 American Chemical Society.

Os exemplos de aplicação anteriormente citados utilizam as fibras eletrofiadas dispersas na solução que contém o material a ser fotocataliticamente degradado. Essa estratégia promove uma maior atividade catalítica em comparação à alternativa de se utilizar as mantas de nanofibras como suporte para imobilização do fotocatalisador. Porém, como mencionado, o uso do fotocatalisador em suspensão requer a inconveniente exigência de separação das partículas do meio líquido, o que pode ser complexo se as partículas forem nanométricas. Sendo assim, existe a possibilidade do uso das mantas de nanofibras como suporte para fotocatalisadores, como reportado no trabalho de Zhang *et al.*²⁸ Os autores obtiveram uma membrana híbrida contendo partículas de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (fotocatalisadores) sobre um suporte de poli(acrilonitrila), PAN, obtido por eletrofição (Fig. 11.9).

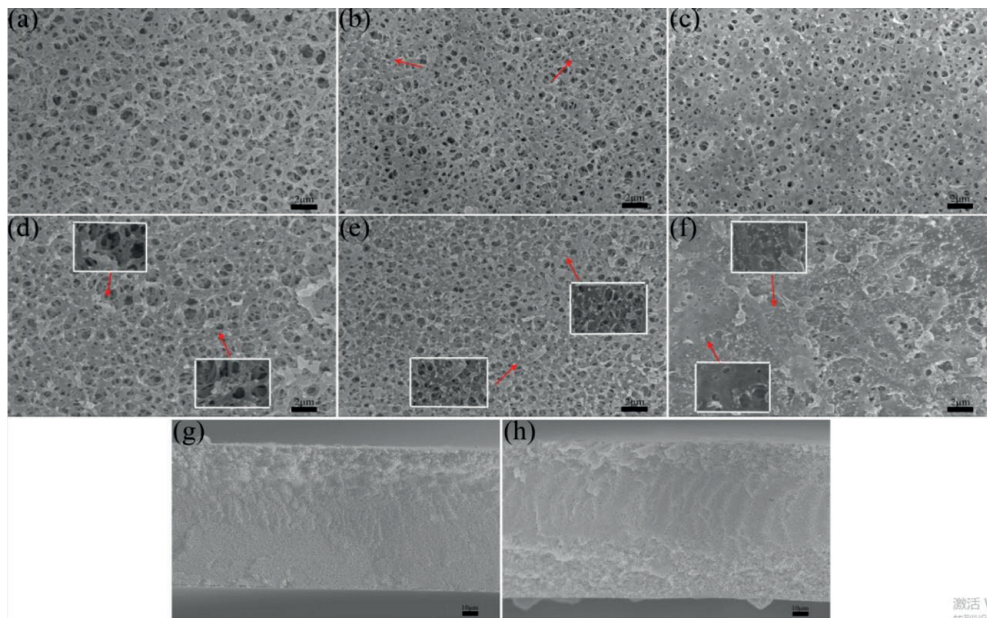


Figura 11.9. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das superfícies das membranas híbridas: (a) poliacrilonitrila (PAN); (b) $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-PAN}$; (c) $\text{TiO}_2\text{-PAN}$ (2h hidrólise); (d) $\text{TiO}_2\text{-PAN}$ (3h hidrólise); (e) $\text{TiO}_2\text{-PAN}$ (4h hidrólise); (f) $\text{TiO}_2\text{-PAN}$ (5h hidrólise); (g) seção transversal da membrana $\text{TiO}_2\text{-PAN}$ (4h hidrólise) e; (h) seção transversal da membrana $\text{TiO}_2\text{-PAN}$ (5h hidrólise). Reimpresa com permissão da referência ²⁸. Copyright 2021 American Chemical Society.

Os autores concluíram que o tempo de hidrólise das membranas aumenta a quantidade de partículas de TiO_2 expostas na superfície das membranas, aumentando a atividade catalíticas dos sistemas estudados (Fig. 11.10). Contudo, existe um tempo ótimo para a hidrólise, sendo 4 horas. Após este período há severa degradação da membrana, com diminuição significativa da porosidade e estrutura (Fig. 11.9f) e decréscimo na atividade fotocatalítica.

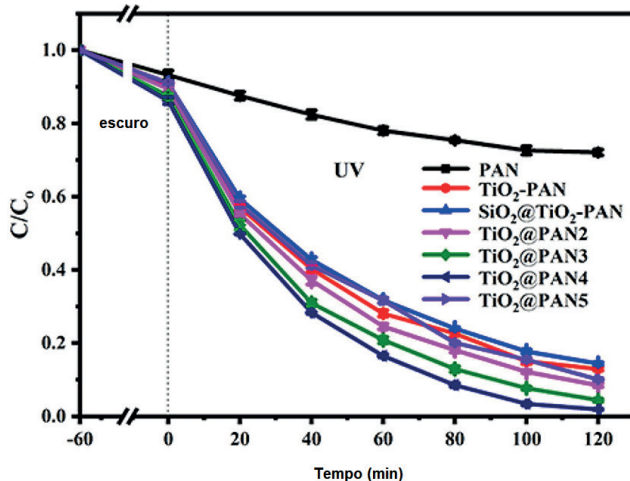


Figura 11.10. Degradação fotocatalítica de azul de metileno utilizando diferentes amostras de fotocatalisadores suportados em poliacrilonitrila (PAN) hidrolisadas por diferentes períodos de tempo. Reimpressa com permissão da referência ²⁸. Copyright 2021 American Chemical Society.

11.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os materiais obtidos por eletrofação podem ser utilizados para aplicações fotocatalíticas, atuando tanto como catalisador (em suspensão) ou como suporte para catalisadores. Anos de desenvolvimento das técnicas de eletrofação e fotocatalise indicam que é viável seu uso para remediação de águas contaminadas com diferentes compostos, tais como corantes, vírus, bactérias e medicamentos, e até mesmo alguns metais. Os fotocatalisadores mais comuns obtidos por eletrofação são indubitavelmente o TiO₂, o ZnO e os compostos g-C₃N₄, redes metal-orgânicas (MOFs) e redes orgânicas-covalentes (COFs), usados tanto como suportes como catalisadores em si.

Atualmente, os esforços nesta área são direcionados para a melhora da atividade catalítica, utilizando a luz visível solar, preferencialmente. As estratégias para isso envolvem o desenvolvimento de novos materiais que sejam capazes de promover a separação das cargas e evitar a recombinação elétron-buraco. Isso pode ser atingido através da adição de metais nobres e/ou pelo desenvolvimento de junções entre diferentes semicondutores.

Considerando a aplicação dos materiais obtidos por eletrofação, as fibras utilizadas em fotocatalise, quando em suspensão, apresentam vantagem catalítica, como maior número de sítios ativos, e maiores eficiências, principalmente por expor uma área superficial maior à iluminação e ao contato com o composto a ser degradado e, possibilita também o controle da concentração do catalisador. Por outro lado, representa uma dificuldade de extração das partículas do meio líquido, em especial se as mesmas forem nanométricas, após o tratamento, sendo que sua reutilização neste caso ainda requer estudos mais aprofundados.

Alternativamente, membranas obtidas por eletrofiacção podem ser usadas como suportes para catalisadores, cumprindo funções como separação física entre os agentes (como um filtro) e catalisador, simultaneamente. Neste caso, a atividade fotocatalítica é menor se comparada com catalisadores em suspensão, mas existe a possibilidade de reutilização e separação do líquido tratado de maneira mais eficiente. Ainda é necessário o desenvolvimento de membranas fotocatalíticas com maior resistência mecânica, para uso em condições de maior pressão e fluxo e, com maior número de sítios ativos e expostos à iluminação, a fim de aumentar a ação catalítica e difundir sua utilização em larga escala.

REFERÊNCIAS

1. Boikanyo, D.; Masheane, M. L.; Nthunya, L. N.; Mishra, S. B.; Mhlanga, S. D. *Carbon-supported photocatalysts for organic dye photodegradation*; Elsevier Inc., 2018.
2. Xia, H.; Li, C.; Yang, G.; Shi, Z.; Jin, C.; He, W.; Xu, J.; Li, G. ;*Chemosphere* **2022**, *287*, 131981.
3. Grätzel, M. ;*Nature* **2001**, *414*, 338.
4. Diesen, V. *Heterogeneous TiO₂ Photocatalysis - Fundamental Chemical Aspects and Effects of Solid Phase Alterations*, 2013.
5. Jian, J.; Sun, J. ;*Solar RRL* **2020**, *4*.
6. Ji, H.; Liu, W.; Sun, F.; Huang, T.; Chen, L.; Liu, Y.; Qi, J.; Xie, C.; Zhao, D. ;*Chemical Engineering Journal* **2021**, *419*, 129605.
7. Han, Z.; Deng, Y.; Fei, J.; Liu, L.; Liu, J.; Zhao, J.; Zhao, X. ;*Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* **2020**, *600*, 124947.
8. Sacco, O.; Vaiano, V.; Matarangolo, M. ;*Sep Purif Technol* **2018**, *193*, 303.
9. Li, Z.; Yang, H.; Zhang, L.; Liu, R.; Zhou, Y. ;*Appl Surf Sci* **2020**, *502*, 144113.
10. Thomson, C. G.; Lee, A. L.; Vilela, F. ;*Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2020**, *16*, 1495.
11. Byrne, C.; Moran, L.; Hermosilla, D.; Merayo, N.; Blanco, Á.; Rhatigan, S.; Hinder, S.; Ganguly, P.; Nolan, M.; Pillai, S. C. ;*Appl Catal B* **2019**, *246*, 266.
12. Suwa, Y.; Inagaki, M.; Naka, S. ;*J Mater Sci* **1984**, *19*, 1397.
13. Gopinath, K. P.; Madhav, N. V.; Krishnan, A.; Malolan, R.; Rangarajan, G. ;*J Environ Manage* **2020**, *270*, 110906.
14. Díez, A. M.; Moreira, F. C.; Marinho, B. A.; Espíndola, J. C. A.; Paulista, L. O.; Sanromán, M. A.; Pazos, M.; Boaventura, R. A. R.; Vilar, V. J. P. ;*Chemical Engineering Journal* **2018**, *343*, 597.
15. Al-Mamun, M. R.; Kader, S.; Islam, M. S.; Khan, M. Z. H. ;*J Environ Chem Eng* **2019**, *7*.

16. Al-Sayyed, G.; D'Oliveira, J. C.; Pichat, P. ;*J Photochem Photobiol A Chem* **1991**, *58*, 99.
17. Giménez, J.; Curcó, D.; Queral, M. A. ;*Catal Today* **1999**, *54*, 229.
18. Ollis, D. F.; Pelizzetti, E.; Serpone, N. ;*Environ Sci Technol* **1991**, *25*, 1522.
19. Matsunaga, T.; Tomoda, R.; Nakajima, T.; Wake, H. ;*FEMS Microbiol Lett* **1985**, *29*, 211.
20. Pozzo, R. L.; Baltanás, M. A.; Cassano, A. E. ;*Catal Today* **1997**, *39*, 219.
21. Robert, D.; Malato, S. ;*Science of the Total Environment* **2002**, *291*, 85.
22. Larsen, G.; Spretz, R.; Velarde-Ortiz, R. ;*Advanced Materials* **2004**, *16*, 166.
23. Li, D.; Wang, Y.; Xia, Y. ;*Nano Lett* **2003**, *3*, 1167.
24. Methaapanon, R.; Chutchakul, K.; Pavarajarn, V. ;*Ceram Int* **2020**, *46*, 8287.
25. Li, D.; Xia, Y. ;*Nano Lett* **2003**, *3*, 555.
26. Bedford, N. M.; Steckl, A. J. ;*ACS Appl Mater Interfaces* **2010**, *2*, 2448.
27. Sheng, W.; Zhao, J.; Chen, Z.; Ye, Q.; Yang, X.; Huang, K.; Hou, C.; You, J.; Li, Y. ;*Ind Eng Chem Res* **2016**, *55*, 8292.
28. Zhang, Y.; Zhang, H.; Tian, S.; Zhang, L.; Li, W.; Wang, W.; Yan, X.; Han, N.; Zhang, X. ;*Langmuir* **2021**, *37*, 9415.

SOBRE OS AUTORES



ANNELISE KOPP ALVES: Engenheira de Materiais pela UFRGS. Possui mestrado e doutorado em Engenharia na área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais pelo PPGE3M-UFRGS. Atualmente é professora do Departamento de Engenharia de Materiais da UFRGS. Atua na área de desenvolvimento e caracterização de materiais nanoestruturados em especial aplicados à catálise, fotocatálise, energia solar e produção de hidrogênio.
<http://lattes.cnpq.br/0064626732086273>



FELIPE AMORIM BERUTTI: Engenheiro Químico pela UFRGS. Possui mestrado e doutorado em Engenharia na área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais pelo PPGE3M-UFRGS. Atualmente é professor do Departamento Interdisciplinar da UFRGS. Atua na área de desenvolvimento e caracterização de materiais cerâmicos, desenvolvimento de equipamentos, sistemas e softwares.

<http://lattes.cnpq.br/3765674520871115>