

## RÁPIDO CRESCIMENTO DE NANOPARTÍCULAS DE $TiO_2$ EM FIBRA DE CARBONO VIA SÍNTESE HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

RICARDO MARQUES E SILVA<sup>1</sup>; ANDERSON THESING<sup>2</sup>; VINICIUS GONÇALVES DEON<sup>1</sup>; IGOR DA SILVA CHERUBINI<sup>1</sup>; BRUNO DA SILVEIRA NOREMBERG<sup>1</sup>; NEFTALÍ LENIN VILLARREAL CARREÑO<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Universidade Federal de Pelotas – [ricardomarqueseng@globomail.com](mailto:ricardomarqueseng@globomail.com)*

<sup>2</sup>*Universidade Federal do Rio Grande do Sul – [adnthesing@gmail.com](mailto:adnthesing@gmail.com)*

<sup>3</sup>*Universidade Federal de Pelotas – [neftali@ufpel.edu.br](mailto:neftali@ufpel.edu.br)*

### 1. INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento da industrialização e o crescimento desmedido da população mundial, a contaminação ambiental, em especial causados por poluentes orgânicos, torna-se um problema cada vez mais grave em todo o mundo. Sabe-se que a posse de água limpa determina se uma área é adequada para a habitação humana (TENG; ZHANG; WANG, 2015).

Procurando resolver isto, nos últimos anos, várias técnicas, têm sido estudados para a remoção de poluentes orgânicos da água residual (GOMATHI DEVI et al., 2009)(TANG et al., 2012)(EL SALIBY et al., 2013). Dentre estas, a degradação photocatalítica de compostos orgânicos utilizando partículas em suspensão de  $TiO_2$  em sua forma anatase imobilizado como catalizador, tem atraído muita atenção devido ao seu potencial de purificar águas (ALHAKIMI; GEBRIL; STUDNICKI, 2003)(PARRA et al., 2004).

No entanto, a separação do pó fino de  $TiO_2$  a partir da solução após a degradação é morosa e dispendiosa apresentando algumas desvantagens na sua separação e recuperação a partir da água (ASAHI et al., 2001).

Por estes motivos a utilização de  $TiO_2$  imobilizada vem ganhando grande atenção em aplicações de campo. Dentre as matrizes utilizadas, as Fibra de carbono (FC), apresentam propriedades apropriadas para este fim como: boa adsorção, coloração escura e estrutura de poros uniforme (DE MIGUEL et al., 2002)(DANELLI, 2005). Além disso, o efeito sinérgico entre o  $TiO_2$  e carbono pode retardar grandemente a recombinação dos elétrons foto-induzidos e furos, que conduz ao melhor desempenho photocatalítico de  $TiO_2$  (WOAN; PYRGOTAKIS; SIGMUND, 2009). Para obter-se um melhor desempenho na impregnação das nanopartículas, faz-se um tratamento superficial na FC visando alterações em sua superfície, facilitando assim a impregnação (DANELLI, 2005). Portanto, FC foi selecionado como matriz para o carregamento de  $TiO_2$  por dois métodos distintos sendo elas por impregnação e a outra via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (SHM). As nanopartículas via SHM apresentaram-se em maior quantidade na superfície da FC, com menos defeitos cristalinos e morfologia bem definida, sem a necessidade de tratamentos posteriores a síntese (LIU; XUE; LI, 2008)(ORTIZ-LANDEROS et al., 2012)(YU; LIU, 2007)(ZHAN et al., 2011).

### 2. METODOLOGIA

Todos os reagentes utilizados possuíam grau analítico e foram usados sem purificação adicional. O tratamento da superfície das FC foi realizado com ácido nítrico ( $HNO_3$ ) concentrado, pelo qual pedaços de tecido de fibra de carbono com dimensões  $30\text{ mm}^2$  foram imersos na solução de  $HNO_3$  durante 30 min visando

aumentar a área superficial, criando defeitos na superfície, facilitando assim a impregnação das nanopartículas. Um pedaço de fibra sem tratamento (0 min) foi utilizado como controle (untreated). Após o tratamento, as mesmas foram lavadas em água destilada à 100 °C e posteriormente secas em estufa à 50 °C durante 2 h (treated). Foram adicionadas 1 mol de TiO<sub>2</sub> P25 em 100 ml de água destilada formando uma solução aquosa de 1 mM e dispersadas utilizando um ultrassom de ponta durante 15 min. Nesta solução foi imersa em uma FC tratada, pelo qual permaneceu durante 24 h, visando a impregnação das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> P25 (CF+P25).

Para a síntese hidrotérmica assistida por radiação micro-ondas do TiO<sub>2</sub> e do nanocompósito, o glicolato de titânio foi previamente preparado e armazenada para uso posterior (WANG et al., 2011). Ambas amostras foram sintetizadas dentro de um vaso de PTFE num forno de micro-ondas de temperatura controlada (Electrolux, MEF41, a Brasil). Primeiramente, para a síntese em pó puro, 0,30 g de glicolato de titânio preparado anterior foram dispersos em 50 ml de etanol absoluto (Synth, A1084.01.BJ, Brasil) utilizando uma sonda de ultrasom (original, Desruptor, Brasil) durante 20 min. Posteriormente, 50 ml de água destilada foram adicionados à solução anterior e sonicada durante 2 min. A dispersão final foi colocada no vaso de PTFE e aquecido a 150 °C durante 20 min. Depois de se arrefecer para a temperatura ambiente, o precipitado branco foi recolhido e lavado três vezes com etanol absoluto, secou-se em forno (DeLeo, A5SE, Brasil) sem circulação de ar durante 12 h e armazenadas para posteriores caracterizações (Porous TiO<sub>2</sub>). A síntese de nanocompósitos seguiu os mesmos procedimentos e as condições utilizadas para a síntese de TiO<sub>2</sub> em pó puro, diferindo apenas pela adição de um pedaço de fibra de carbono com dimensões de 30 x 30 mm para dentro da dispersão glicolato de titânio. O nanocompósito foi lavada dentro de água destilada por várias vezes, até que nenhuma partículas pudesse ser notado visualmente ao longo das fibras, seguido por secagem em forno durante 12 h (CF+Porous).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM EMISSÃO DE CAMPO (FEG)

A figura 1 corresponde as amostras analisadas por FEG com as diferentes rotas de impregnação. As figuras 1 (a) e 1 (b) representam a amostra CF+P25 pelo qual podemos observar as nanopartículas uniformemente distribuídas, mas apresentando uma pequena quantidade de TiO<sub>2</sub> sobre a superfície quando comparado com a amostra CF+Poroso mostrado nas figuras 1 (c) e 1 (d). Este fato pode ser explicado pelo fato dos materiais a base de carbono serem bons absorvedores de micro-ondas. Como estes materiais têm alta condutividade térmica e podem converter a energia da radiação em energia térmica, o calor gerado é instantaneamente transmitida aos reagentes (MENÉDEZ et al., 2010). Isto explica a melhor impregnação das partículas de TiO<sub>2</sub> sobre as fibras de carbono quando se utiliza a síntese hidrotérmica por micro-ondas, como pode ser confirmado na figura 1. Os aglomerados e tamanhos de partículas variam dependendo do solvente e potência do micro-ondas utilizado (PERIYAT et al., 2010).

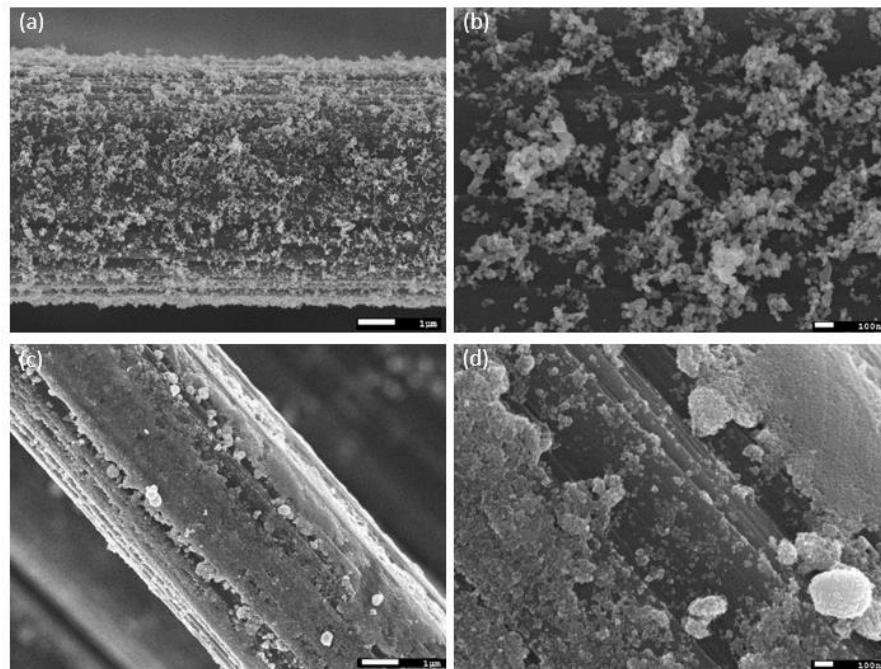


Figura 1 – Imagem de microscopia FEG das amostras de fibra de carbono recobertas com  $\text{TiO}_2$ : (a) CF+P25 x10.000, (b) CF+P25 x50.000, (c) CF+Porous x10.000 and (d) CF+Porous x50.000.

#### 4. CONCLUSÕES

Os nanocompósitos CF+Porous foram sinterizados com sucesso via SHM quando comparado com outros métodos de impregnação convencionais. Com o auxílio de um tratamento químico usando  $\text{HNO}_3$  na superfície da fibra de carbono, os defeitos foram criados no substrato, corroborando, assim, com o crescimento *in situ* de nanopartículas ultrafinas de  $\text{TiO}_2$ . Este método apresenta um custo eficaz, de energia eficiente, uma síntese rápida, limpa, resultando em uma camada homogênea e de espessura controlada de  $\text{TiO}_2$ . Estes resultados adquiridos são consequência da radiação de micro-ondas, que diferem de outras técnicas de aquecimento, devido à sua penetração, que aquece rapidamente o volume do material, permitindo uma sinterização eficiente e rápida. Combinando as vantagens de ambos os materiais fibra de carbono e nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , o nanocompósito de características flexíveis pode ser aplicado em várias áreas dentre elas, sensores, dispositivos fotovoltaicos e aplicações em fotodegradação.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALHAKIMI, G.; GEBRIL, S.; STUDNICKI, L. H. Comparative photocatalytic degradation using natural and artificial UV-light of 4-chlorophenol as a representative compound in refinery wastewater. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 157, n. 1, p. 103–109, 2003.
- ASAHI, R. et al. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. v. 293, n. July, p. 269–272, 2001.
- DANELLI, R. D. Evaluation of Carbon Fiber Surface Treated by Chemical and Cold Plasma Processes. **Carbon**, v. 8, n. 3, p. 281–286, 2005.

DE MIGUEL, S. R. et al. Preparation of Pt catalysts supported on activated carbon felts (ACF). **Applied Catalysis A: General**, v. 232, n. 1-2, p. 237–246, 2002.

EL SALIBY, I. et al. Adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue over hydrogen-titanate nanofibres produced by a peroxide method. **Water Research**, v. 47, n. 12, p. 4115–4125, 2013.

GOMATHI DEVI, L. et al. Photo degradation of Methyl Orange an azo dye by Advanced Fenton Process using zero valent metallic iron: Influence of various reaction parameters and its degradation mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2-3, p. 459–467, 2009.

LIU, M.; XUE, D.; LI, K. Soft-chemistry synthesis of LiNbO<sub>3</sub> crystallites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 449, n. 1-2, p. 28–31, 2008.

MENÉNDEZ, J. A. et al. Microwave heating processes involving carbon materials. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 1, p. 1–8, 2010.

ORTIZ-LANDEROS, J. et al. Synthesis of advanced ceramics by hydrothermal crystallization and modified related methods. **Journal of Advanced Ceramics**, v. 1, n. 3, p. 204–220, 2012.

PARRA, S. et al. Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 51, n. 2, p. 107–116, 2004.

PERIYAT, P. et al. Rapid microwave synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub> for electrochromic displays. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 18, p. 3650, 2010.

TANG, J. et al. Calibration and field performance of triolein embedded acetate membranes for passive sampling persistent organic pollutants in water. **Environmental Pollution**, v. 164, p. 158–163, 2012.

TENG, F.; ZHANG, G.; WANG, Y. Photocatalytic properties of titania / porous carbon fibers composites prepared by self-template method. p. 2921–2931, 2015.

WANG, H. E. et al. Rapid microwave synthesis of porous TiO<sub>2</sub> spheres and their applications in dye-sensitized solar cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 21, p. 10419–10425, 2011.

WOAN, K.; PYRGOTAKIS, G.; SIGMUND, W. Photocatalytic Carbon-Nanotube-TiO<sub>2</sub> Composites. **Advanced Materials**, v. 21, n. 21, p. 2233–2239, 2009.

YU, J.; LIU, X. Hydrothermal synthesis and characterization of LiNbO<sub>3</sub> crystal. **Materials Letters**, v. 61, n. 2, p. 355–358, 2007.

ZHAN, J. et al. Synthesis and characterization of high crystallinity, well-defined morphology stoichiometric lithium niobate nanocrystalline. **Journal of Crystal Growth**, v. 318, n. 1, p. 1121–1124, 2011.