

LUMINESCÊNCIA E ABSORÇÃO ÓPTICA DE NANOFIBRAS DOS ÓXIDOS DE TITÂNIO E TUNGSTÊNIO NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL

Luminescence and optical absorption of titanium and tungsten oxides nanofibers in the uv-visible region

Luana Góes Soares da Silva¹
Annelise Kopp Alves²

RESUMO: A síntese de fibras por *electrospinning* nos proporciona a obtenção de nanoestruturas unidimensionais com boa flexibilidade, propriedades ópticas, catalíticas, elevada área superficial e porosidade. Podem ser utilizadas em aplicações como: catálises, células solares, células combustíveis, membranas, baterias de hidrogênio, entre outras. Sendo assim, neste trabalho sintetizamos nanofibras de TiO₂ e de TiO₂/WO₃ por *electrospinning*. Estas nanofibras foram tratadas termicamente entre 650 °C e 800 °C, e caracterizadas quanto: a morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV), fases cristalinas por difração de raios X (DRX), fotoatividade mediante ensaios de degradação de 125 mL de uma solução 20 ppm do corante alaranjado de metila e por colorimetria. Os resultados parciais, apontam a amostra de TiO₂/WO₃ tratada termicamente à 800 °C mais efetiva na degradação do corante e na reflexão das diferentes cores, possivelmente devido à existência de uma sincronicidade entre as propriedades químicas e físicas dos óxidos de titânio e tungstênio.

Palavras-chave: Luminescência. Nanofibras. Titânio, Tungstênio.

ABSTRACT: The synthesis of fibers by *electrospinning* allows us to obtain one-dimensional nanostructures with good flexibility, optical, catalytic properties, high surface area and porosity. They can be used in applications such as: catalysis, solar cells, fuel cells, membranes, hydrogen batteries, among others. Therefore, in this work we synthesized TiO₂ and TiO₂/WO₃ nanofibers by *electrospinning*. These nanofibers were heat treated between 650 °C and 800 °C, and characterized as: the morphology by scanning electron microscopy (SEM), crystalline phases by X-ray diffraction (XRD), photoactivity through tests of degradation of 125 mL of a solution 20 ppm of orange methyl dye and by colorimetry. The partial results indicate the TiO₂/WO₃ sample heat treated at 800 °C more effective in the degradation of the dye and in the reflection of the different colors, possibly due to the existence of a synchronicity between the chemical and physical properties of the titanium and tungsten oxides.

Keywords: Luminescence, Nanofibers, Titanium, Tungsten.

INTRODUÇÃO

Propriedades ópticas compreendem a resposta de um material quando submetido à radiação eletromagnética e, em particular a luz visível [1]. O comportamento óptico de um material sólido é o resultado de suas interações, com a radiação eletromagnética e comprimentos de onda dentro da

¹ Pesquisadora, Dr^a em Engenharia – área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. E-mail: lugo.esoares@gmail.com.

² Doutora em Engenharia na área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul. E-mail: annelise.alves@ufrgs.br.

região visível do espectro [1]. A capacidade de percepção das ondas eletromagnéticas pelos olhos humanos é compreendida em comprimentos de onda (λ) entre 380 e 780 nm. A rigor, o olho humano capta três diferentes estímulos de cor: azul, verde e vermelho. A união destes três estímulos define as reproduções coloridas no cérebro, dessa maneira qualquer cor pode ser constituída pela adição de vermelho, verde e azul [2,3,4].

Quando a luz incide sobre a superfície de um objeto, podem ocorrer um ou mais fenômenos correspondentes à cor: transmissão, absorção ou reflexão [5]. A luminescência em materiais sólidos diz respeito ao processo de emissão de luz. Pode ocorrer através da fotoluminescência e a eletroluminescência. Determina a quantidade de luz que é percebida em determinada cor, ou seja, a capacidade de ser clara ou escura [6].

A cor é determinada pela disposição espectral de radiação emitida, transmitida ou refletida. A composição da luz é observada através do efeito da cor no objeto, por comprimentos de onda e pela maneira que o objeto altera a luz que irradia sobre ele. Essas alterações podem ser demonstradas por curvas de absorbância, transmitância ou de reflectância espectral [1]. É uma informação visual, gerada por um estímulo que é percebido pelo nosso olho e interpretado pelo nosso cérebro. Para que os olhos sejam capazes de perceber uma cor é fundamental presença de raios de luz. Os raios de luz refletidos nos olhos percorrem um longo trajeto até chegar na retina. Lá se localizam numa região central da retina chamada fóvea. O olho humano possui dois tipos de células que são responsáveis por nos fazer enxergar: os cones e os bastonetes. Os bastonetes são células que necessitam de pouca luz para serem sensibilizadas. Entretanto não conseguem formar imagens coloridas ou nítidas. Já os cones são sensibilizados com uma grande quantidade de luz e geram imagens nítidas e coloridas [7].

Existem 3 tipos de cones: os azuis, os vermelhos, e os verdes. O cone azul é ativado em comprimentos de onda curtos, o cone verde é ativado em comprimentos de onda médio e o cone vermelho é ativado em comprimentos de onda longos. Assim, as cores supracitadas são os três tipos de coloração que os nossos olhos captam. Todas as outras cores que vemos são formadas a partir destas 3 cores [7].

A percepção visual colorida é particular e no espectro visível depende da iluminação. Sendo assim, neste trabalho avaliamos a luminescência e como os olhos percebem a região de absorbância de cores por nanofibras de TiO_2 e de TiO_2/WO_3 quando irradiadas com luz visível.

MATERIAIS E MÉTODOS

Electrospinning

As nanofibras foram obtidas através do preparo de 2 soluções precursoras. A solução de TiO_2 foi obtida através da mistura de 2,5 mL de propóxido de titânio (TIP), 2,0 mL de ácido acético glacial

e 5,0 mL de uma solução alcoólica contendo 10% em peso de polivinilpirrolidona (PVP). A solução de TiO_2/WO_3 foi preparada misturando os reagentes acima mencionados acrescida de 1 mL de peróxido de hidrogênio e 0,10 g de H_2WO_4 , que foram mantidos sob agitação magnética por 15 minutos. Em seguida, uma seringa de plástico foi carregada com 5 mL da solução precursora de TiO_2 ou de TiO_2/WO_3 que foi conectada a uma agulha de alimentação de aço inoxidável hipodérmica por uma fonte de alta tensão. A distância entre o tubo capilar e o coletor cilíndrico foi de 12 cm, a tensão foi de 13,5 kV com um fluxo de 1,8 mL/h. O coletor cilíndrico foi recoberto com uma folha de alumínio para coletar as nanofibras produzidas a cada 30 minutos por um período de 4 horas. As nanofibras foram tratadas termicamente em um forno elétrico (SANCHIS) a 650 °C, 700 °C, 750 °C ou 800 °C com patamar de 1 h e taxa de aquecimento de 1,4 C/min.

Caracterização

Utilizou-se um difratômetro PHILIPS com radiação $\text{CuK}\alpha$, com tensão de 40 kV e 40 mA, equipado com o software X'PERT HighScore, para identificar as fases presentes nas fibras. Um microscópio eletrônico de varredura (MEV, JEOL 6060) equipado com EDS (espectroscopia de energia dispersiva), usado para avaliar a morfologia das nanofibras e identificar a presença de átomos de W, Ti e O nas amostras, dependendo da composição das nanofibras. O equipamento utilizado para medir a energia de *band gap* foi um espectrofotômetro de feixe duplo UV-vis- NIR (Cary 5000), com uma esfera integradora no modo de reflexão difusa de luz. Os valores da energia de *band gap* foram obtidos através da correlação de Kubelka e Munk. A colorimetria foi determinada por um espectrofotômetro (Konica-Minolta, CM 2600 d) equipado com um *software*. O equipamento possui uma esfera integrada a um filtro ultra-violeta. O iluminante utilizado foi D65, que corresponde a faixa espectral da luz do dia, e o observador utilizado foi o que corresponde a um campo de visão de 10°. O equipamento registra as informações para definir o índice de cor com base no sistema Cie- $\text{L}^*\text{a}^*\text{b}^*$. Neste sistema, a cor é determinada conforme os valores positivos ou negativos das coordenadas a^* (vermelho e verde) e b^* (amarelo e azul). O L^* define a luminescência variando entre 0 a 100%.

O desempenho fotocatalítico das nanofibras de TiO_2 e de TiO_2/WO_3 foi analisado através da alteração na concentração do corante alaranjado de metila, sob irradiação UVA. O processo de fotocatalise foi realizado em um reator fotocatalítico, de vidro *pyrex*, onde a radiação foi proporcionada por 12 lâmpadas negras UVA, de 8 W cada, modelo Flúor BLB T5 e da marca *Sadokin*. As lâmpadas estão dispostas em dois semi-cilindros, que possuem superfície interna refletora. Os outros componentes do reator fotocatalítico incluem; um agitador magnético, um sistema de aeração de ar comprimido e um banho termostático. Para a execução dos ensaios fotocatalíticos, as nanofibras

de TiO_2 ou de TiO_2/WO_3 foram misturadas a 125 mL de uma solução contendo 20 ppm do corante alaranjado de metila. A mistura foi colocada em um ultrassom (Cole-Parmer CP-750), por 15 minutos. A solução foi então transferida para o reator fotocatalítico, sob constante agitação, e a temperatura de 30 °C. Fez-se borbulhar ar no período de exposição à luz UVA. Antes do início de cada ensaio, uma amostra de 4 mL desta solução foi coletada e definida como amostra inicial. Durante o ensaio, com sistema de luz UVA ligado, foram retiradas com uma seringa de plástico, alíquotas de 4 mL da solução, em intervalos de 15 minutos, filtradas em filtros de 0,2 μm e, colocadas em cubetas de polimetilmetacrilato (PMMA) para em seguida serem analisadas por espectrofotometria.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta o difratograma das nanofibras sintetizadas por *electrospinning*. As amostras antes do tratamento térmico apresentaram-se amorfas para todas as formulações. As nanofibras de TiO_2 (Figura 1a) tratadas até a temperatura de 700 °C apresentaram somente a presença da fase cristalina anatase (JCPDS 010782486), com o primeiro pico característico em aproximadamente $2\theta = 25,271^\circ$. As nanofibras tratadas a partir de 750 °C apresentaram além da fase anatase, a fase rutilo (JCPDS 01-077-0442), com o primeiro pico característico em aproximadamente $2\theta = 27,294^\circ$, resultado da ocorrência de uma transição de fases do TiO_2 , previsto após o aumento da temperatura de tratamento térmico [8,9]. Nas nanofibras de TiO_2/WO_3 (Figura 1b) tratadas até 650 °C foram identificadas as fases anatase (JCPDS 01-078-2486) e brookita (JCPDS 01-075-1582) para TiO_2 com picos característicos em aproximadamente $2\theta = 25,271^\circ$ e $25,425^\circ$, respectivamente. As nanofibras tratadas a partir de 700 °C apresentaram para o TiO_2 as fases anatase, brookita e rutilo (JCPDS 01-077-0442), com o primeiro pico característico em aproximadamente $2\theta = 27,294^\circ$. Para WO_3 , a fase monoclinica (JCPDS 00-032-1393) apareceu em todas as temperaturas de tratamento térmico, com o primeiro pico característico a aproximadamente $2\theta = 23^\circ$.

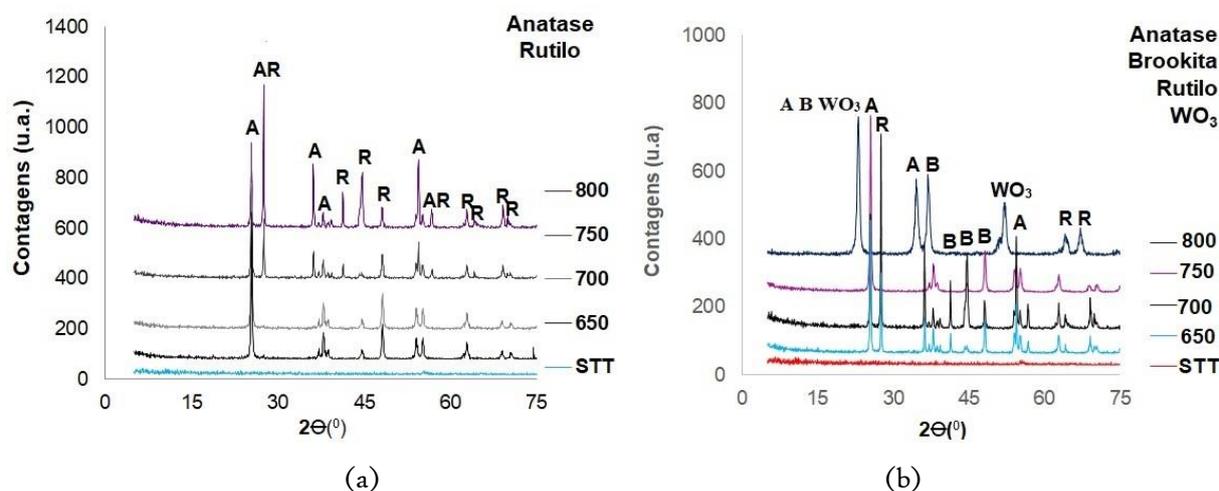


Figura 1. Difratoograma das nanofibras de (a) TiO_2 e de (b) TiO_2/WO_3 .

A Figura 2 (a-b) apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície das nanofibras de TiO_2 e de TiO_2/WO_3 , tratadas termicamente a $800\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Pelas imagens, nota-se que as nanofibras de TiO_2 e de TiO_2/WO_3 aparentam morfologia similar, parecem ser constituídas de um aglomerado de partículas primárias, com forma alongada, contínua e sem uma orientação preferencial.

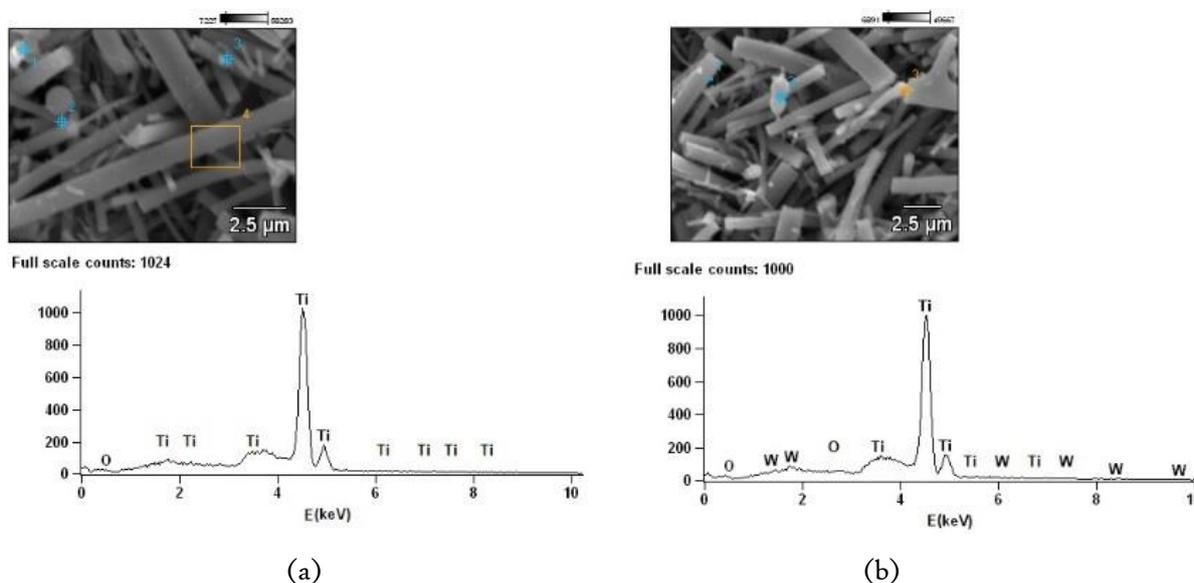


Figura 2. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das nanofibras de (a) TiO_2 e de (b) TiO_2/WO_3 tratadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

A Figura 3 (a-b) apresenta a atividade fotocatalítica das nanofibras de TiO_2 e de TiO_2/WO_3 na degradação do corante alaranjado de metila durante 135 minutos de exposição à luz UVA ($\lambda = 365\text{ nm}$). Todas as nanofibras apresentaram atividade fotocatalítica. Para as nanofibras de TiO_2 , as mais fotoativas foram as que receberam tratamento térmico a $650\text{ }^\circ\text{C}$, conseguiram degradar aproximadamente 40% do corante alaranjado de metila em 135 minutos de irradiação UVA. As nanofibras tratadas a $700\text{ }^\circ\text{C}$ e o padrão P25 tiveram um comportamento similar, degradaram aproximadamente 30% do corante em 135 minutos de irradiação UVA. E as nanofibras tratadas a $750\text{ }^\circ\text{C}$ e $800\text{ }^\circ\text{C}$, degradaram aproximadamente 20% e 10%, respectivamente, do corante em 135 minutos de irradiação UVA.

Este decréscimo observado na fotoatividade das amostras é o resultado da formação da fase rutilo, que no caso das nanofibras surge a partir de tratamentos acima de $700\text{ }^\circ\text{C}$. A forma rutilo é

menos fotoativa do que a forma anatase e, por esta razão o seu aparecimento reduz a atividade fotocatalítica das nanofibras sintetizadas [8,9].

A presença de tungstênio nas amostras de TiO_2/WO_3 aumentou a atividade fotocatalítica das nanofibras tratadas a temperatura de 700 °C, 750 °C e 800 °C, para aproximadamente 36%, 50% e 90% de degradação, respectivamente. Tal efetividade se deve; a redução do *band gap* de 3,05 eV até 2,89 eV, inibição da recombinação do par elétron/lacuna [(e⁻)/(h⁺)], que permitiu a transferência de cargas entre o TiO_2 e o WO_3 , e ao aumento na formação de defeitos pontuais (vacâncias de O_2). A elevação da temperatura de tratamento térmico possibilitou que as vacâncias de O_2 adquirissem a mobilidade necessária para passar para um estado desordenado na rede, aumentando a capacidade de degradação e a eficiência do processo [10,11,12].

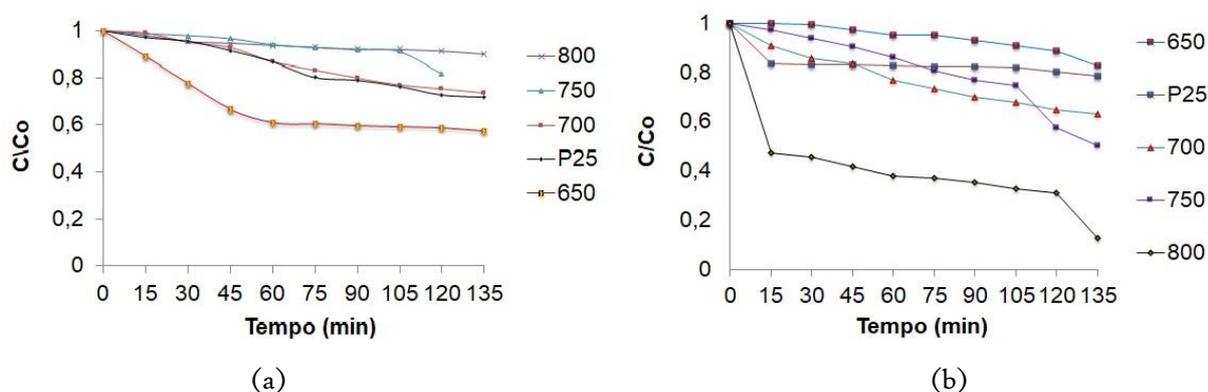


Figura 3. Atividade fotocatalítica das nanofibras na degradação da concentração relativa do corante alaranjado de metila: (a) TiO_2 e (b) TiO_2/WO_3 .

Os resultados dos testes colorimétricos realizado no padrão P25 e nas nanofibras de TiO_2 e de TiO_2/WO_3 são apresentados na Tabela I. Os registros para cada amostra foram obtidos com base no sistema CIE-L*a*b* e, a faixa de medição abrangeu todo o espectro visível (400 a 700 nm). A Tabela I também apresenta os valores de luminescência (%L), ou seja, a quantidade de luz que é percebida em determinada cor. Se a luminescência (%L) for próxima de 0% representa a ausência total de luz refletida (preto) e se for próxima de 100% representa a reflexão total da luz (branco) [6]. E os valores de ΔL^* , que informam a respeito das diferenças entre as tonalidades em mais claro ou escuro. Os valores positivos (+) de ΔL^* indicam a cor mais clara e os valores negativos (-) de ΔL^* indicam a cor mais escura.

Assim, durante os testes colorimétricos o padrão P25 e as nanofibras de TiO_2 tiveram máxima absorvância na região da cor azul-escuro, influência dos valores positivos de a^* (cor vermelho) e negativos de b^* (cor azul). A tonalidade escura das amostras foi determinada com base nos valores negativos de ΔL^* . As nanofibras de TiO_2/WO_3 tiveram máxima absorvância na região da cor azul-claro, influência dos valores negativos de a^* (cor verde) e negativos de b^* (cor azul). A

tonalidade clara das amostras foi determinada com base nos valores positivos de ΔL^* . A máxima absorvância na região da cor azul alcançada pelas nanofibras de TiO_2 e de TiO_2/WO_3 , já era esperada, visto que ambas as soluções precursoras (Figura 4) possuem coloração amarela, diferindo apenas na tonalidade. E, em análises colorimétricas o máximo de absorvância ocorre na região da coloração complementar e, neste caso a cor complementar ao amarelo é o azul.

Tanto o padrão P25 como as nanofibras de TiO_2 e de TiO_2/WO_3 , tiveram uma boa quantidade de luz percebida, conforme os valores de luminescência (%L) demonstrados na Tabela I.

Tabela I. Resultados colorimétricos das amostras.

Amostras	a*	b*	Diferença de tonalidade (claro/escuro) ΔL^*	Cor absorvida	%L
Nanofibras TiO_2 650 °C	+ 1,47	- 12,51	- 35,99	Azul-escuro	83,33
Nanofibras TiO_2 700 °C	+ 3,29	- 2,68	- 57,43	Azul-escuro	61,42
Nanofibras TiO_2 750 °C	+ 7,16	- 10,44	- 24,32	Azul-escuro	92,14
Nanofibras TiO_2 800 °C	+ 4,14	- 8,21	- 42,86	Azul-escuro	86,76
Nanofibras TiO_2/WO_3 650 °C	- 3,13	- 1,45	+ 66,91	Azul-claro	59,73
Nanofibras TiO_2/WO_3 700 °C	- 4,42	- 10,37	+ 58,91	Azul-claro	96,26
Nanofibras TiO_2/WO_3 750 °C	- 3,48	- 11,46	+ 75,41	Azul-claro	84,69
Nanofibras TiO_2/WO_3 800 °C	- 5,18	- 5,99	+ 56,68	Azul-claro	85,47
Padrão TiO_2 -P25	+ 6,45	- 2,23	- 32,21	Azul-escuro	83,13



Figura 4. Fotografia da coloração das soluções precursoras antes da síntese das nanofibras por *electrospinning*.

A capacidade dos olhos humanos para diferenciar as alterações de cor nas nanofibras foi determinada através dos valores obtidos pela associação da diferença de cor (ΔE) e a Norma DIN 6174, Tabela II [13].

Tabela II. Norma DIN 6174.

Diferenças (ΔE^*ab)	Classificação
0,0 – 0,2	Imperceptível
0,2 – 0,5	Muito pequena
0,5 – 1,5	Pequena
1,5 – 3,0	Distinguível
3,0 – 6,0	Facilmente distinguível
Maior que 6,0	Muito grande

A diferença de cor (ΔE) mede a capacidade dos olhos humanos para diferenciar as alterações de cor entre os materiais. Esta informação visual apresentou-se distinguível para as nanofibras de TiO_2 e facilmente distinguível para as nanofibras de TiO_2/WO_3 . Estes resultados se basearam nos valores da diferença de cor (ΔE) apresentados na Tabela III.

Tabela III. Capacidade de percepção visual da cor pelos olhos humanos nas nanofibras sintetizadas.

Amostras	Percepção visual da cor	
	Diferença de cor ΔE^*ab	Classificação
Nanofibras TiO_2 650 °C	2,32	Distinguível
Nanofibras TiO_2 700 °C	2,43	Distinguível
Nanofibras TiO_2 750 °C	2,89	Distinguível
Nanofibras TiO_2 800 °C	2,66	Distinguível

Nanofibras TiO ₂ /WO ₃ 650 °C	3,79	Facilmente distinguível
Nanofibras TiO ₂ /WO ₃ 700 °C	3,22	Facilmente distinguível
Nanofibras TiO ₂ /WO ₃ 750 °C	3,51	Facilmente distinguível
Nanofibras TiO ₂ /WO ₃ 800 °C	3,59	Facilmente distinguível
Padrão P25	1,98	Distinguível
Os olhos humanos não conseguem distinguir diferenças de cor (ΔE) menores que 1.		

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos com as nanofibras sintetizadas quando da sua utilização em colorimetria e fotocatalise, é devido a sincronicidade existente entre as propriedades químicas e físicas dos óxidos de titânio e tungstênio, e pela ocorrência de fenômenos semelhantes. Em ambos os eventos a luz irradiada, a energia de *band gap*, o comprimento de onda, e a formação de defeitos (Vacâncias de O₂) foram essenciais tanto para a percepção visual das diferentes cores quanto para a fotoatividade na degradação do corante alaranjado de metila. Todas as nanofibras puderam ser utilizadas como fotocatalisadores e nos testes colorimétricos. Mesmo as nanofibras de TiO₂ tratadas em temperaturas mais elevadas (750 °C e 800 °C) que tiveram baixa fotoatividade, apresentaram capacidade de degradar o corante alaranjado de metila e absorver cor. A presença de tungstênio aumentou a eficiência fotocatalítica dos materiais, inibiu da recombinação do par elétron/lacuna [(e)/(h⁺)], permitindo a transferência de cargas entre o TiO₂ e o WO₃. A elevação da temperatura de tratamento térmico possibilitou que as vacâncias de O₂ adquirissem a mobilidade necessária para passar para um estado desordenado na rede, aumentando a capacidade de degradação e absorção de luz.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e do CNPq.

REFERÊNCIAS

- [1] W. D. Jr. Callister, *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução*, 5ª edição, LTC, Rio de Janeiro (2002) p.589.
- [2] L. C. Lopes, *Controle metrológico da cor aplicado à estamperia digital de materiais têxteis*. 2009. 102p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Metrologia para a Qualidade e Inovação) –Programa de Pós-Graduação em Metrologia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
- [3] C. G. O. Griebeler, *Colorimetria da madeira de eucalyptus grandis w.hill ex maiden modificada termicamente*, 2013, 69p. Dissertação de Mestrado (Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- [4] Y. M. Chiang, D. Birnie, W. D. Kingery, *Physical Ceramics Principles for Ceramics Science and Engineering*, 1ª edição, Wiley, New York (1997) p.544.
- [5] H. Zollinger, *Color Chemistry Synthesis, properties, and applications of organic dyes and pigments*, 2ª edition, Wiley, Universidade de Michigan (1991) p.496.
- [6] K. Minolta, *Precise color communication: color control from feeling to instrumentation*, Osaka, Japan (2007) p.62.
- [7] P. C. M. Tiano, *Cor e colorimetria: minicursos CRQ-IV*, estado de São Paulo, (2009).
- [8] J. FELTRIN, Jr. SARTOR, M. N. A. DE NONI; A. M. BERNARDIN, D. HOTZA, J. A. LABRINCHA, *Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade*, *Cerâmica*, 2013, v.59, pp.620-632.
- [9] N. Rahimi, R. A. Pax, E. G. Mac, *Review of functional titanium oxides. I: TiO₂ and its modifications*, *Progress in Solid State Chemistry*, 2016, v.44, pp. 86-105.
- [10] E. N. S. Muccillo, *Condutores de íons oxigênio - uma breve revisão*, *Cerâmica*, 2008, v.54, pp.129-144.
- [11] B. Bharti, S. Kumar, H. N. Lee, K. Rajesh, *Formation of oxygen vacancies and Ti³⁺ state in TiO₂ thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment*, *Scientific Reports*, 2016, pp.1-12.
- [12] H. G. OLIVEIRA, *Eletrodos porosos contendo TiO₂ e WO₃; propriedades eletroquímicas e atividade fotocatalítica para remoção do corante rodamina 6G e do hormônio 17 α -etinilestradiol em solução aquosa*. 2012. 188p. Doutorado. (Tese de doutorado em Ciências) Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas SP/Campinas.
- [13] R. A. Silva, C. O. Petter, I. A. H. Schneider, *Color loss evaluation of artificially stained agates*. REM: Revista Escola de Minas, 2007, v.60, pp.477-482.