

 <p>UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS</p> <p>UFAL</p>	<p>UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS – UFAL</p> <p>INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA – IQB</p> <p>CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA</p> <p>BACHARELADO</p>	 <p>IQB</p>
---	---	---

VICTÓRIA COSTA

**OBTENÇÃO DE FIBRAS DE TiO₂ POR ELETROFIAÇÃO UTILIZANDO O
POLÍMERO POLIESTIRENO**

Maceió

2022

VICTÓRIA COSTA

**OBTENÇÃO DE FIBRAS DE TiO₂ POR ELETROFIAÇÃO UTILIZANDO DO
POLÍMERO POLIESTIRENO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do título Bacharel em Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Rusiene Monteiro de Almeida

Coorientadora: Dr.^a Rayssa J. Brasileiro Motta

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Ligia Maria Manzine Costa

Maceió

2022

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 - 1767

C837o Costa, Victória.

Obtenção de fibras de TiO₂ por eletrofiação utilizando do polímero poliestireno / Victória Costa. – 2022.

48 f. : il.

Orientadora: Rusiene Monteiro de Almeida.

Co-orientadora: Rayssa J. Brasileiro Motta.

Co-orientadora: Lígia Maria Manzine Costa.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Química: Bacharelado) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2022.

Bibliografia: f. 45-48.

1. Dióxido de titânio - Fibras. 2. Eletrofiação. 3. Poliestireno. I. Título.

CDU: 549.514.6:677.494.674

Folha de Aprovação

VICTÓRIA COSTA

Obtenção de fibras de TiO_2 por eletrofição utilizando do polímero poliestireno

Trabalho de conclusão de curso submetido ao corpo docente do curso de graduação em Química ao Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do título Bacharel em Química.

Documento assinado digitalmente
 RUSIENE MONTEIRO DE ALMEIDA
Data: 28/11/2022 10:52:10-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof.^a Dr.^a Rusiene Monteiro de Almeida / Universidade Federal de Alagoas/ Orientadora

Documento assinado digitalmente
 RAYSSA JOSSANEIA BRASILEIRO MOTTA
Data: 01/12/2022 15:35:22-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Dr.^a Rayssa J. Brasileiro Motta / Universidade Federal de Alagoas/ Coorientadora

Documento assinado digitalmente
 LIGIA MARIA MANZINE COSTA
Data: 01/12/2022 19:25:48-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof.^a Dr.^a Ligia Maria Manzine Costa / Universidade Federal de Alagoas/ Coorientadora

Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 CINTYA D ANGELES DO ESPIRITO SANTO B
Data: 28/11/2022 10:56:58-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof.^a Dr.^a Cintya D'Angeles do E. S. Barbosa / Universidade Federal de Alagoas- UFAL

Documento assinado digitalmente
 CAMILA BRAGA DORNELAS
Data: 29/11/2022 17:57:43-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof.^a Dr.^a Camila Braga Dornelas/Universidade Federal de Alagoas- UFAL

A minha mãe.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ter me permitido chegar até aqui, com todas as bênçãos concedidas.

A minha mãe, que sempre me apoiou e nunca me deixou desistir por maior que fossem as dificuldades, pois a finalização dessa etapa não é só minha, mas sua também!

A minha orientadora Rusiene Almeida, que desde início da minha graduação me acompanha com ensinamentos não só pro âmbito profissional, mas para vida. Você fez mais do que imagina, então meu muito obrigado por tudo!

A minha coorientadora Rayssa Motta por ter topado me coorientar nesse projeto, compartilhando todo conhecimento, vivências e paciência com meus desesperos.

A minha coorientadora Ligia Maria Manzine Costa por todos os conselhos e companheirismo durante o desenvolvimento desse projeto.

Aos professores da banca examinadora pela disponibilidade e contribuição nas melhorias propostas neste trabalho.

Aos professores do Instituto de Química e Biotecnologia, em especial a Ísis Figueiredo, Ana Catarina, André Mendonça, Andrea Fernandes, Cintya Barbosa, Josué Carinhanha, Ester Barros, Dimas Paz, Mário e Simone Meneghetti, por todos os momentos oferecidos em sala de aula, com certeza vocês fizeram diferença nessa minha jornada até aqui.

Ao IQB por todas as semanas da química, calouradas, centro acadêmico, simpósios, colegiado, vocês fizeram esses anos serem caóticos e divertidos na mesma intensidade.

Ao Marcos Vinicius, onde nunca me esquecerei do primeiro dia numa universidade e cidade estranha e você com seu jeitinho tímido, obrigada por está comigo desde 2016 compartilhando momentos inesquecíveis e únicos.

Gostaria de agradecer imensamente a Claudia Calado e Sarah Morais, vocês são o melhor presente que o GCaR poderia ter me dado. Obrigada por cada conselho, por ouvir meus desesperos e principalmente pela amizade de vocês, quero ter vocês ao meu lado por toda a vida, pois fofocar com vocês é especial.

A Alicia Alves por dividir o dia a dia morando comigo, aguentando todos os meus surtos e tocs sei que não é fácil, mas o melhor de todo o meu dia é chegar em casa e saber que posso encontrar uma amiga para ouvir e se ouvida compartilhando bons e maus momentos.

À “Caravana das Pocs” o melhor grupo composto por Ana Iris, Antonio Feitosa, Maryana Shining, Douglas Rozendo, Lillia Iamar, Sarah Morais e Claudia Calado. Não tenho duvida alguma que vocês são os melhores, saber que independente de onde cada um esteja hoje posso contar com vocês seja para dúvidas profissionais ou fofocar porque nisso somos os melhores.

Ao Marcos Costa e Mayara Pereira por todo companheirismo e conhecimento compartilhado durante toda minha trajetória com iniciação científica, vocês fizeram os dias de síntese e análise serem mais divertidos.

Quero agradecer a todos os colegas que pude conhecer e compartilhar momentos durante meus dias de pesquisa no laboratório, mas queria deixar em especial a Thatiane Verissimo, Icaro Oliveira, Francielle Moura, Geraldo Neto, Nereu Tenorio, Nilson José, Bruna Bernardes, Lucas Nascimento, Victor Emanuel, Eduardo, Alson e Fabiane Albuquerque. Vocês são incríveis, como profissionais e amigos! Posso escrever esse pequeno paragrafo e

lembrar claramente das risadas, lágrimas, goles de café na copa e diversos outros momentos compartilhados e serei grata por cada um deles.

As minhas amigas Rayane Alciole, Emilly Carem, Julia Silvestre e Vitória Paixão por todos os momentos de alegria e desabafos compartilhados, obrigada por toda compreensão e conselhos compartilhados com certeza eles foram essenciais para nunca me deixar desistir por maior que fosse a dificuldade.

Aos meus amigos de classe, em especial aos que permaneceram até o fim, como Loice Meira, Vanessa Lima, Marta Ramos e Alesson Henrique. A frase de efeito “ninguém solta à mão de ninguém” realmente surtiu efeito, entre todas as dificuldades, sentimentos de desistência e saudades de casa aqui estão cheios de incerteza do futuro mais com apenas uma certeza: de que somos capazes, pois até aqui conseguimos!

Por fim e não menos importante, a mim, Victória Costa. Por não ter se deixado desistir por mais que as dificuldades tentassem, ou a saudade de casa e dos amigos batesse, ou o desânimo e exaustão daquela rotina que todos almejam, mas poucos falam o quanto cansa. Eu consegui chegar até aqui, trilhar meus desejos, por mais que varias pessoas tivessem falado que não valia a pena, ou que não dava em nada, mas eu consegui, então agradeço por nunca ter desistido dos meus sonhos, e espero que isso seja só o inicio de varias aventuras pode-se dizer.

RESUMO

O presente trabalho relata a obtenção e caracterização de fibras de TiO_2 pela técnica de eletrofiação fazendo uso do polímero poliestireno. São estudados os parâmetros de variação da concentração do precursor de titânio e o efeito da calcinação nas amostras obtidas. As fibras sem calcinação foram investigadas por análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), as fibras após a calcinação foram estudadas por análise termogravimétrica (TGA), difração de raios X (DRX), Espectroscopia RAMAN, análise de adsorção/dessorção de N_2 a 77K para área superficial e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A investigação de TGA mostrou as perdas características correspondentes aos componentes orgânicos presentes nas mantas antes da calcinação, e o efeito da calcinação após eliminação de toda matéria orgânica. O DRX das fibras de TiO_2 evidenciou a presença de fases mistas de anatase e rutilo. A espectroscopia apresentou bandas vibracionais características da fase anatase e a capacidade de cristalinidade das fibras calcinadas. Com as análises de fissionorção e de microscopia eletrônica de varredura as fibras de TiO_2 apresentaram uma área superficial máxima de $33 \text{ m}^2/\text{g}$ e uma faixa de diâmetro médio na faixa de 392 a 680 nm. Além disso, foi verificado que com os resultados obtidos, as fibras de TiO_2 tem grande potencial para diversas aplicações como fotocatalise, sensores, baterias e entre outros.

Palavras Chaves: TiO_2 , Fibras, Técnica de Eletrofiação, Poliestireno.

ABSTRACT

The present work reports the obtaining and characterization of TiO₂ fibers by the electrospinning technique using the polystyrene polymer. The parameters of variation in the concentration of the titanium precursor and the effect of calcination on the samples obtained are studied. The fibers without calcination were investigated by thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM), the fibers after calcination were studied by thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), RAMAN spectroscopy, adsorption/ N₂ desorption at 77K for surface area and scanning electron microscopy (SEM). The TGA investigation showed the characteristic losses corresponding to the organic components present in the blankets before calcination, and the effect of calcination after elimination of all organic matter. The XRD of the TiO₂ fibers showed the presence of mixed phases of anatase and rutile. The spectroscopy showed vibrational bands characteristic of the anatase phase and the crystallinity capacity of the calcined fibers. With the physisorption and scanning electron microscopy analyses, the TiO₂ fibers showed a maximum surface area of 33 m²/g and an average diameter range in the range of 392 to 680 nm. In addition, it was verified that with the results obtained, TiO₂ fibers have great potential for various applications such as photocatalysis, sensors, batteries and others.

Keywords: TiO₂, Fibers, Electrospinning Technique, Polystyrene.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Sistema de eletrofição com aproximação do cone de Taylor.....	23
Figura 2 - Ilustração da reação de obtenção do poliestireno a partir do benzeno.....	28
Figura 3 - Estruturas cristalinas das fases do TiO_2 , a) anatase, b) rutilo e c) bruquita (pontos vermelhos = oxigênio e pontos em brancos: titânio).....	20
Figura 4 - Processo de obtenção das fibras de TiO_2	33
Figura 5 - TGA das amostras $\text{PS}:\text{TiO}_2(0,2)$ / $\text{TiO}_2(0,2)$ / $\text{PS}:\text{TiO}_2(0,17)$ e $\text{PS}:\text{TiO}_2(0,3)$	36
Figura 6 - Difratoograma de raio X das fibras de dióxido de titânio.....	38
Figura 7 - Espectros de Raman das fibras de TiO_2	39
Figura 8 - Histograma do diâmetro médio das fibras obtidas. Painel esquerdo amostras sem calcinação e painel direito amostras calcinadas.	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições para o processo de eletrofição.	23
Tabela 2 - Diversos polímeros e solventes usados para obtenção de fibras pela técnica de eletrofição.	24
Tabela 3 - Reagentes e solventes experimentais.	31
Tabela 4 - Nomenclatura das amostras e quantidades dos reagentes utilizados nas sínteses das amostras.....	32
Tabela 5 - Dados experimentais e teóricos das fibras de TiO ₂	37
Tabela 6 - Área superficial dos materiais obtidos depois da calcinação.	40
Tabela 7 - Micrografias por MEV das fibras obtidas por eletrofição antes (a-c) e depois (d-f) da calcinação para as amostras PS:TiO ₂ (0,17) / TiO ₂ (0,17) / PS:TiO ₂ (0,2) / TiO ₂ (0,2) / PS:TiO ₂ (0,24) / TiO ₂ (0,24) / PS:TiO ₂ (0,3) e TiO ₂ (0,3).	41

LISTA DE ABREVIACOES E SIMBOLOS

TiO₂ – Dióxido de Titânio

Ti - Titânio

PS – Poliestireno

IPTi – Isopropóxido de Titânio

WO₃ – Óxido de Tungstênio

DMF – N,N-Dimetilformamida

THF – Tetraidrofurano

DRX – Difro de Raio X

MEV – Microscopia Eletrnica de Varredura

TG – Termogrvimetrica

PMMA – Polimetilmetacrilato

TAN – Tetra-hidroperfluorooctilacrilato

PVA – lcool plivinilico

PVP – Polivinilpirrolidona

PVC – Cloreto de polivinil

PVDF – Fluoreto de polivinilideno

PAN – Poliacrilonitrila

PLA – Ácido polilático

PCL – Policaprolactona

PLGA - Poli(lático-glicólico ácido)

PU – Poliuretano

TiBALDH - Di-hidróxido de titânio (IV) bis (amônio lactato)

ABS - Acrilonitrila, butadieno e estireno

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	6
RESUMO	9
ABSTRACT.....	10
LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE TABELAS	12
LISTA DE ABREVIACOES E SIMBOLOS.....	13
1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
2.1 Geral:.....	18
2.2 Específicos:	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1 Dióxido de Titânio	19
3.2 Técnica de Eletrofiação.....	22
4 METODOLOGIA	31
4.1 Reagentes e Solventes	31
4.2 Fibras de TiO ₂	31
4.2.1 Síntese das fibras de TiO ₂ pela técnica de eletrofiação	31
4.3 Caracterização das amostras.....	33
4.3.1 Difro de raios X	33
4.3.2 Espectroscopia RAMAN	33
4.3.3 Análise Termogravimétrica (TG).....	34
4.3.4 Análise de adsorção/dessorção de N ₂ a 77K	34
4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	34
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
6 CONCLUSÃO	44
7 RESPECTIVAS DO TRABALHO	45
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

1 INTRODUÇÃO

Várias metodologias vêm sendo empregadas para obtenção de dióxido de titânio tais como: co-precipitação, sol-gel, complexação, impregnação úmida, Pechini entre outros (CHEN, LI, LI, LIU, LAO, FU, ... & HE, 2019). Entretanto, estes métodos em sua maioria proporcionam materiais na forma de pó, apresentando desvantagens quando comparados aos materiais com estrutura pré-determinada, como por exemplo, entre elas: espessura do material, dificuldade de separação da reação aplicada, morfologia, entre outras (CHEN, LI, LI, LIU, LAO, FU, ... & HE, 2019).

De acordo com as bases de dados científicas, o número de trabalhos relacionados à obtenção de nanofibras de TiO_2 ainda é consideravelmente baixo quando comparado com pesquisas mais desenvolvidas e atuais. Porém, desde 2002 quando a técnica de eletrofiação tomou-se conhecimento no mundo da pesquisa, esses dados vêm crescendo consideravelmente. Isso por causa do grande potencial em diversas aplicações como nas áreas da saúde, ambiental e catálise. Assim, as nanofibras de TiO_2 obtidas pela técnica de eletrofiação vem sendo um grande exemplo dos avanços tecnológicos para nanomateriais (MARINHO, DE SOUZA, DE SOUZA, & HOTZA, 2021).

A técnica de eletrofiação visa à produção de mantas e/ou membranas constituídas de fibras em escala micrométrica e/ou nanométrica. As fibras produzidas por este processo são compostas de materiais ou compósitos poliméricos (COSTA, MATTOSO, & FERREIRA, 2013; COSTA, et al, 2013; CHEN et al., 2019) com a presença ou não de óxidos metálicos e com a possibilidade da matéria orgânica residual ser eliminada por calcinação. Algumas das principais características dos materiais obtidos por eletrofiação são a alta área superficial e a

alta porosidade (COSTA, MATTOSO, & FERREIRA, 2013; COSTA, et al, 2013; CHEN, et al, 2019).

Apesar da técnica ser considerada simples e de baixo custo, esta possui alguns parâmetros reacionais que interferem na obtenção de determinados materiais. A eletrofiação constitui basicamente de um processo eletro-hidrodinâmico, baseado na ejeção de jatos líquidos na presença de alta voltagem. Dessa forma, parâmetros como viscosidade, viscoelasticidade do líquido, tensão, temperatura do ambiente e umidade, são importantes para poder conseguir obter a eletrofiação do material (MARINHO, DE SOUZA, DE SOUZA, & HOTZA, 2021).

Diversos tipos de materiais cerâmicos, compósitos, metálicos e poliméricos vêm sendo empregados na eletrofiação. Porém, soluções poliméricas são as mais usadas no processo devido à viscosidade, um parâmetro fundamental para formação da manta ou fio. Assim, são utilizados diversos polímeros sintéticos como o poli(cloreto de vinila) (PVC), policaprolactona (PCL), poli(láctico-coglicólico ácido) (PLGA) e o poliestireno (PS) (MARINHO, DE SOUZA, DE SOUZA, & HOTZA, 2021; XUE et al., 2019).

Apesar de o poliestireno ser usado na técnica de eletrofiação, não encontrou relatos de estudos com a utilização deste polímero na obtenção de nanofibras de TiO_2 . Dessa forma, esse trabalho visou à utilização do polímero poliestireno para obtenção das nanofibras de dióxido de titânio.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral:

Utilização do Poliestireno na obtenção de fibras de TiO_2 através da técnica de eletrospinning.

2.2 Específicos:

- Sintetizar os materiais variando a concentração mássica de dióxido de titânio nas amostras;
- Comparar a influência da temperatura de calcinação e concentração de TiO_2 ;
- Caracterizar as propriedades estruturais e texturais das amostras de TiO_2 .

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Dióxido de Titânio

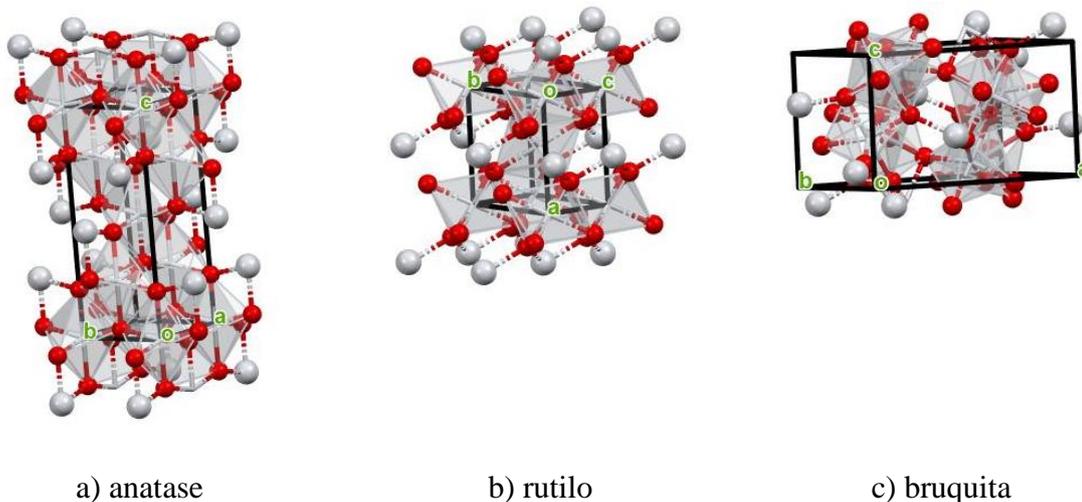
O titânio é um dos dez elementos mais abundante na terra, sendo o quarto metal mais abundante da crosta terrestre, abaixo apenas do alumínio, ferro e magnésio (ALVES, 2008). Além disso, o titânio é um metal que apresenta alta reatividade, grande resistência à corrosão, uma intensa afinidade com o oxigênio e por isso é usualmente aplicado em forma de óxido. O dióxido de titânio é biologicamente e quimicamente inerte, apresentando resistência à corrosão luminosa e química, além de seu baixo custo, estabilidade química, baixa solubilidade em água e não toxicidade (ALVES, 2008; FIGUEREDO, 2017). O TiO_2 possui uma infinidade de aplicações e usos, entre as principais estão em tintas e revestimentos, plásticos, papeis, catálise e fotocatalise (FELTRIN, 2013).

O dióxido de titânio está presente na natureza em três modos diferentes de arranjos cristalinos, sendo brookita (ortorrômbica), rutilo e anatase (tetragonal) (JÚNIOR, 2015), apresentadas na Figura 3. Esses diferentes arranjos podem ser encontrados como minerais naturais, preparados sinteticamente ou obtidos comercialmente com exceção da bruquita. As fases anatase e bruquita são consideradas metaestáveis por se transformarem exotermicamente e irreversivelmente para a rutilo que é considerada uma fase estável devido ao seu alto índice de refração, que resulta numa maior capacidade de proteção contra a luz e maior estabilidade (FAZENDA, 2009; SALEIRO et al., 2010).

Assim como a rutilo, a anatase também apresenta uma estrutura tetragonal e uma fase mais estável, demonstrando como fases são importantes do ponto de vista técnico, porém ao comparado com a fase bruquita a mesma já difere por apresentar uma estrutura cristalina ortorrômbica instável e de difícil reconhecimento (JÚNIOR, 2015; FAZENDA, 2009). Também é possível obter o TiO_2 com a fase anatase em temperaturas abaixo de 500 °C,

entretanto a partir de 350 °C já é possível encontrar também a fase rutilo, pois a transição anatase-rutilo não possui uma temperatura definida devido ao fato de não existir um equilíbrio de fase envolvido. Essa transformação de fase pode variar a depender das condições utilizadas, como métodos de preparo de amostra, presença de impurezas e entre outros [NERIS, 2014; SALEIRO et al., 2010).

Figura 1 - Estruturas cristalinas das fases do TiO₂, a) anatase, b) rutilo e c) bruquita (pontos vermelhos = oxigênio e pontos em brancos: titânio).



Fonte: Elaborado pela autora, 2022

As estruturas do TiO₂ são formadas por um íon central de Ti⁴⁺ rodeado por seis íons de O²⁻, formando uma estrutura octaédrica (NERIS, 2014). As estruturas de rutilo e anatase destoam-se pela deformação de octaedros compostos pelos átomos de oxigênio, de modo que a simetria nos sítios de titânio é D_{2h} para o rutilo e D_{2d} para a anatase. Tanto a anatase como a rutilo possuem simetria tetragonal, porém, a célula unitária da anatase possui 4 clusters de TiO₆, enquanto na célula unitária do rutilo possui 2 clusters, fazendo com que tenha uma quantidade maior de espaços entres os octaedros da anatase. Sendo assim, quando comparado às estruturas cristalinas, a anatase aparenta ser mais longa e de maior volume enquanto a rutilo é mais sólida e densa (FIGUEREDO, 2017; DIEBOLD, 2003).

Como citado na introdução, existem diversas metodologias elucidadas na literatura para síntese do dióxido de titânio. Um desses métodos é o sol-gel, comumente usado por ser versátil. Este processo consiste na hidrólise dos precursores (sais inorgânicos ou alcóxidos metálicos) formando uma suspensão coloidal denominada de sol, que com a perda de solventes e finalização do processo de polimerização direciona o sol líquido para a transformação em gel sólido. O pó uniforme pode ser alcançado por processo de pirólise ou precipitação sob condições adequadas (NOMAN, ASHRAF, & ALI, 2019).

Outra metodologia bastante aplicada é a síntese hidrotermal, realizada em autoclaves com condições de pressão e temperatura controladas. Esse método é bastante usado em indústrias de cerâmica para obter pequenas partículas. Outro método é a síntese sonoquímica, que permite a obtenção de uma grande variedade de materiais, a partir da radiação do ultrassom, utilizada para obtenção de materiais nanoestruturados, incluindo coloides, óxidos e metais de transição com alta área superficial. Esse processo é basicamente seguido pelo princípio de cavitação, que consiste na formação de bolhas de vapor pela redução da pressão durante seu movimento, ou seja, a acústica de irradiações ultrassônicas, por formação rápida, crescimento e perturbação de bolhas em líquidos (NOMAN, ASHRAF, & ALI, 2019).

O titânio apresenta diversas aplicações, como nas indústrias aeronáuticas e aeroespaciais na fabricação de peças para motores e turbinas de aviões e foguetes; em indústrias químicas por causa da sua propriedade em resistência a corrosão e ataque químico; nas indústrias nucleares é aplicado na produção de recuperadores de calor nas usinas de energia nuclear; na indústria naval é encontrado em equipamentos submarinos e na dessalinização da água do mar; na metalurgia, quando ligado a outros metais (cobre, alumínio, níquel, e outros) proporcionam uma maior qualidade aos seus produtos. Além disso, uma das maiores aplicações do dióxido de titânio é nas indústrias de tintas e vernizes, devido ao seu

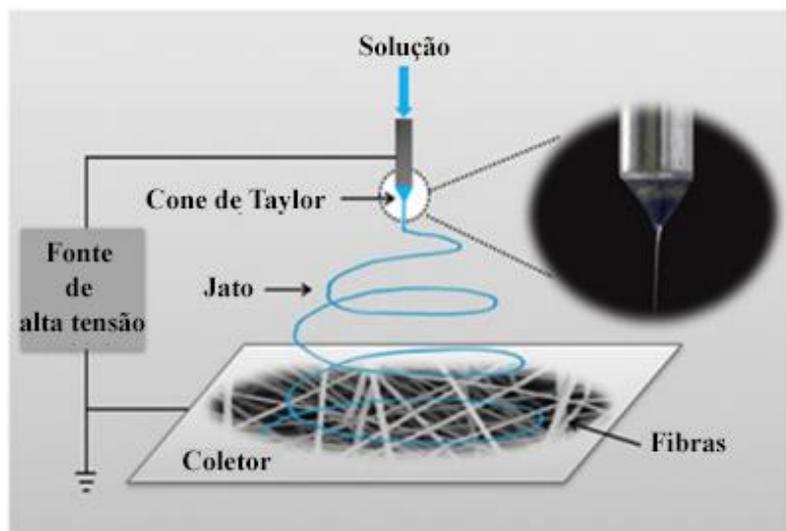
alto índice de refração, capacidade de encobrir imperfeições nas superfícies aplicadas e toxicidade nula. Outras grandes aplicações são as indústrias de papeis, plásticos, borrachas de pneus, fibras de vidros e entre outras (AMORIM NETO, ALMEIDA, 2022; SOARES, 2013).

3.2 Técnica de Eletrofiação

A técnica de eletrofiação é conhecida por ser simples e de baixo custo para a produção de fibras de polímero contínuo com variação de diâmetro de nanoescala a microns. Em 1934, Anton Formhals patenteou seu experimento de obtenção de fibras de acetato de celulose (Patente US 1975504, FORMHALS, 1934) e desde então a procura pelo desenvolvimento de atividades em nanomateriais com uso da eletrofiação só aumentou. As áreas e aplicações destes materiais tem amplo mercado, como biomedicina, eletrônica, sensores, células de combustível, compósitos, curativos, materiais de implante e entre outros (HUANG, & THOMAS, 2020).

O processo de obtenção das fibras, mostrado na Figura 1, é composto por um sistema formado por uma fonte de alta tensão, uma seringa conectada a uma agulha com diâmetro na faixa de 0,3 – 1,7 mm e um coletor metálico aterrado. Assim, a solução de polímero é adicionada a seringa, esta conectada a fonte de alta tensão, é submetida a um campo elétrico até que a força elétrica seja capaz de superar a tensão superficial da solução polimérica. Assim, ocorrerá a formação de um jato de solução, formando um cone de Taylor (DOSHI, & RENEKER, 1995), que será projetado no coletor metálico aterrado com a evaporação dos solventes. Portanto assim é obtido o material caracterizado como uma manta ou malha interconectada (HUANG, & THOMAS, 2020).

Figura 2 - Sistema de eletrofiiação com aproximação do cone de Taylor.



Fonte: HUANG, & THOMAS, 2020.

Para o material ser eletrofiado é necessário que alguns parâmetros estejam ajustados, como, por exemplo, a solução polimérica é crucial para a obtenção das fibras, pois, concentração, condutividade e peso molecular do polímero influenciam. Além destes parâmetros, existem as condições operacionais e ambientais, como distância do coletor à ponta da agulha, vazão da solução polimérica, taxa de fluxo, tensão aplicada, temperatura e umidade também influenciam na técnica (AHMED, LALIA, & HASHAIKEH, 2015). Assim, são listadas as condições de processo que afetam na obtenção do material pela técnica de eletrofiiação, na Tabela 1.

Tabela 1 - Condições para o processo de eletrofiiação.

Condições para Solução	Condições de Processo	Condições Ambientais
Concentração	Potencial Eletrostático	Temperatura
Viscosidade	Força do Campo Elétrico	Umidade

Tensão Superficial	Distância entre a ponta de agulha e coletor	Fluxo da Atmosfera Local
Condutividade	Tensão	Pressão
Volatilidade Solvente	Vazão	Força Gravitacional
Peso Molecular	Tipos de Coletor	

Fonte: adaptado de AHMED, LALIA, & HASHAIKEH, 2015; ISLAM et al., 2019.

Com tantas variações nos parâmetros da técnica, muitos pesquisadores investigam a eletrofiação com diferentes tipos de polímero, variando suas condições (HUANG, & THOMAS, 2020).

A viscosidade da solução polimérica é um dos pontos mais importantes da técnica e quando a viscosidade não é ideal não há formação de fibras. Com isso ocorre o chamado “*electrospraying*” onde são obtidas partículas e não fibras (AHMED, LALIA, & HASHAIKEH, 2015; LI, & WANG, 2013).

Costa et al., 2010, estudou o efeito da concentração na transição da obtenção de partículas para fibras com o polímero poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) numa solução de N,N-dimetilformamida (DMF). Observaram que numa concentração de 5% em peso de PVDF houve a formação de gotículas, porém quando a concentração aumentou para 10 e 15% houve a formação de fibras lisas (COSTA et al., 2010). Por causa de resultados como este, vários polímeros e solventes vem sendo utilizados no processo de eletrofiação como mostra a Tabela 2.

Tabela 2 - Diversos polímeros e solventes usados para obtenção de fibras pela técnica de eletrofiação.

Polímero	Solvente usado	Concentração	Referência
Polimetilmetacrilato	Tetra-hidrofurano,	10% (m/m)	MEGELSKI, S. et

(PMMA)	acetona, clorofórmio		al., 2002
Polimetilmetacrilato (PMMA) / tetra- hidroperfluorooctilacrilato (TAN)	Dimetil formamida / tolueno	0-10% (m/m)	DEITZEL, J. M. et al., 2002
Álcool polivinílico (PVA)	Água	8-16% e 1-10% (m/m)	DING, B. et al., 2002; MOROZOV, V., MORZOVA, T. & KALLENBACH, N., 1998.
Poliuretano (PU)	Dimetil formamida	2,5 – 17,7% (m/m)	DEMIR, M. M. et al., 2002
Polivinilfenol (PVP)	Tetra-hidrofurano	20, 60% (m/v)	KENAWY, E. & ABDEL-FATTAH, Y. R., 2002
Cloreto de polivinil (PVC)	Tetra-hidrofurano / dimetilformamida	10-15% (m/m)	LEE, K. H. et al., 2002
Polivinilcarbazol	Diclorometano	7,5% (m/m)	BOGNITZKI, M. et al., 2001
Fluoreto de polivinilideno (PVDF)	Dimetil formamida / dimetilacetamida	20% (m/m)	KOOMBHONGSE, S., LIU, W. & RENEKER, D. H., 2001

Fluoreto de polivinilideno-co-hexafluorpropileno (PVDF-co-HFP)	Dimetil formamida / acetona	10-15% (m/m)	LALIA, B. S. et al., 2013
Álcool polivinílico (PVA)	Água e Etanol	10, 22% (m/m)	BARAKAT, N. A. M. et al., 2009
Poliacrilonitrila (PAN)	Dimetil formamida	15% (m/m)	WARNER, S. B. et al., 1998
Ácido polilático (PLA)	Dimetil formamida / clorofórmio	13% (m/m)	PATRA, S. N. et al., 2009
Quitossana / Álcool polivinílico (PVA)	Ácido acético	10% (m/v)	HUANG, X., GE, D. & XU, Z., 2007
Poliamida	Ácido fórmico e acético	50% (m/v)	DE VRIEZE, S. et al., 2012

Fonte: adaptado de AHMED, LALIA, & HASHAIKEH, 2015; ISLAM et al., 2019.

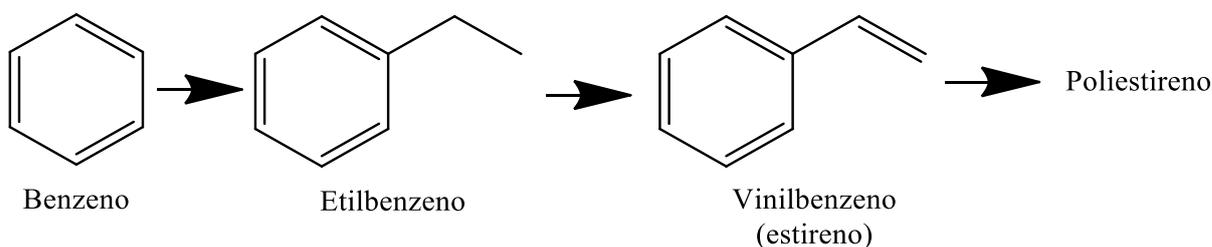
A técnica de eletrofição vem possibilitando a formação de novos materiais, incluindo cerâmicas, nanofibras de carbono e nanofibras formadas por óxidos metálicos ou nanofibras inorgânicas. Para obtenção de fibras metálicas elas podem ser submetidas a dois métodos diferentes, o primeiro em que consiste em duas etapas onde inicialmente é obtida a nanofibra polimérica para depois a adição do metal e então calcinação para remoção de todo resíduo orgânico. E o segundo método, consiste em algo mais direto onde a solução polimérica preparada contém o óxido metálico, tendo a formação das fibras em conjunto para depois ser feita a remoção orgânica por tratamento térmico. Para a produção de nanofibras cerâmicas em

sua maioria é necessário a utilização de um procedimento em duas etapas usando aditivos, óxidos ou polímeros pois somente a cerâmica geralmente não é considerada eletrofiável (XUE et al., 2019).

Os materiais obtidos pela técnica de eletrofição possuem uma variedade de aplicações devido a suas características (ISLAM et al., 2019), principalmente por poderem ser esboçadas de diversas formas. Os campos de aplicação podem variar desde área da saúde a área de engenharias. Um dos exemplos de aplicações é a filtração, comumente usado em residências e indústrias para remoção de sólidos, além de purificação de água e até mesmo de filtração de ar. As nanofibras também possuem uma grande quantidade de aplicações relatadas na literatura na área da saúde, como: remédios, cosméticos, engenharia de tecidos, vasos sanguíneos, peles, ossos, tecidos neurais e também fornecendo suporte às células como nova fonte celular quando estas são perdidas por lesões e doenças. Além disso, também é encontrada sua utilização como eletrodos porosos na produção de baterias de alto desempenho, na remoção de íons metálicos por meio da adsorção e como fonte de energia por oferecerem uma alta conversão em reações fotocatalíticas e catálise (ISLAM et al., 2019; SUBBIAH et al., 2005).

O poliestireno é considerado um polímero comum, da classe dos termoplásticos mais consumidos, com baixo custo, baixa densidade, estabilidade dimensional, transparência, boa propriedade elétrica como baixa condutibilidade elétrica e boa resistência a alguns ácidos fortes (NERIS, 2014). O poliestireno é sintetizado a partir da polimerização do estireno. Além disso, é possível obter este polímero a partir do benzeno, convertendo ao etilbenzeno e depois ao monômero estireno, como ilustra a Figura 2.

Figura 3 - Ilustração da reação de obtenção do poliestireno a partir do benzeno.



Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Existem três tipos de poliestireno, o primeiro é conhecido como poliestireno comum ou poliestireno cristal resina, apresenta baixo custo, é um pouco menos flexível e quando comparado aos outros possui um índice maior de refração. O segundo é o poliestireno de alto impacto obtido a partir da adição de mais de 10% de polibutadieno ou de estireno butadieno ao poliestireno. Possuem como principal característica sua alta resistência, permitindo que seja usado para obtenção de produtos com maior rigidez e durabilidade. E por último o poliestireno expandido ou também conhecido como isopor, resultado de um aquecimento do poliestireno com substâncias que emitem gases, fazendo com que o material fique inchado e se torne mais leve, sendo um ótimo isolante térmico e acústico (PLÁSTICO, 2021).

Existem diferentes tipos de polímeros usados na eletrofição que possuem capacidade de formar fibras com diferentes diâmetros e variadas aplicações. Ao longo desse tempo, mais de 200 polímeros vêm sendo usados de forma bem sucedida, seja usando polímeros naturais ou sintéticos. Pode-se citar como exemplos alguns desses principais como: Poli (glicolido) (PGA); Poliuretano (PU); Fibrinogênio; Poli (álcool etilenoco-vinílico) (PEVA); Poliestireno (PS); 1,2-Polibutadieno sindiotático; Celulose; Gelatina; Ácido Hialurônico (HA); Seda/Quitossana e diversos outros, sendo aplicados em áreas diversificadas como: biomateriais, cura de feridas, engenharia de tecidos ósseos, fotocatalise, baterias e sensores (BHARDWAJ, & KUNDU, 2010).

Embora a técnica de eletrofiação seja bem explorada na literatura com o uso de outros polímeros, não se encontra com o poliestireno quando comparado aos outros polímeros ou para obtenção de fibras de TiO_2 . Por isso, o recente trabalho tem como objetivo averiguar as propriedades obtidas através do poliestireno para nanofibras de TiO_2 .

A seguir são relatados estudos da obtenção de TiO_2 via eletrofiação:

Chen et al. (2016) usou uma estratégia de síntese direta para produção de nanofibras de TiO_2/WO_3 usando o poliestireno-*bloco*-poli (óxido de etileno). As nanofibras apresentaram estruturas de casca interna e bicontínua, com o tungstênio preenchendo as lacunas do dióxido de titânio. Além disso, percebeu-se durante o processo de eletrofiação que o uso de um copolímero em bloco (formados por uma sequência de monômeros ligados covalentemente a outra sequência de monômeros) forneceu viscosidade a solução, ou seja, tornando-a possível de ser eletrofiada e levou a distribuição seletiva de TiO_2 e WO_3 com base nas interações do copolímero e os precursores dos óxidos.

Someswararao et al. (2018) investigaram as diferenças dos parâmetros durante a técnica de eletrofiação para a fabricação de fibras de TiO_2 , usando o PVP como polímero pelo método de duas etapas, inicialmente a síntese de sol-gel e posteriormente a solução para eletrofiação. Eles conseguiram observar a presença de fases mistas de anatase e rutilo em uma faixa de diâmetro entre 244 a 343 nm. Além disso, foi possível fazer variações durante o processo obtendo otimizações, como uma tensão maior aplicada e a distância do coletor levou a nanofibras mais finas com diâmetros de 293-175 nm e 259-147 nm. Os autores observaram que diminuindo a taxa de fluxo e concentração do polímero, obtiveram nanofibras de diâmetro entre 214-111 nm e 284-102 nm. Dessa forma, foi possível obter fibras de TiO_2 cada vez mais finas atingindo um diâmetro de 72 nm.

Otieno et al. (2020) preparam nanofibras de TiO_2 utilizando um precursor solúvel em água, o di-hidróxido de titânio(IV)bis(amônio lactato) (TiBALDH) e PVP na proposta de minimizar o processo. Observaram nanofibras de anatase, com diâmetro entre 20-170 nm e na concentração de 50% em massa e 30% em massa de TiBALDH formaram fibras lisas.

Nuansing et al. (2006) obteve nanofibras de dióxido de titânio utilizando PVP e solvente 2-propanol. As nanofibras foram calcinadas em diferentes temperaturas sendo 300°C a mais baixa e 800°C a mais alta. As nanofibras inicialmente apresentaram características de estruturas contínuas, uniformes e de superfícies lisas com diâmetro médio de 132 ± 24 nm. Mesmo após o tratamento térmico as fibras continuaram com as mesmas características mudando apenas o diâmetro médio que passou para 89 ± 14 nm. Além disso, se observou que a calcinação na temperatura de 800°C formou fibras de estrutura em partículas ligadas ou cristalitos.

Hu et al. (2013) estudaram o efeito da temperatura e atmosfera de calcinação para obtenção das fibras de TiO_2 . Foi perceptível a presença da fase anatase e rutilo nas amostras e à medida que se aumentava a temperatura a fase rutilo predominava. Além disso, foi possível obter fibras com diâmetros de 50 a 200 nm, onde as fibras calcinadas tiveram diâmetros menores que as fibras sem tratamento térmico devido à decomposição dos componentes orgânicos.

4 METODOLOGIA

4.1 Reagentes e Solventes

Os reagentes utilizados neste trabalho estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Reagentes e solventes experimentais.

REAGENTE	PUREZA	FORNECEDOR
N,N-Dimetilformamida - DMF	99,8 %	SigmaAldrich
Tetraidrofurano - THF	99,9 %	Dinâmica
Isopropóxido de Titânio	99,999 %	SigmaAldrich
Poliestireno	94 ±1 %	SigmaAldrich

Fonte: Elaborado pela autora, 2022

4.2 Fibras de TiO₂

Os materiais foram sintetizados no laboratório LEPFor (Laboratório de Eletroquímica, Polímeros e Ciências Forenses), as análises de caracterização foram realizadas no laboratório GCAR (Grupo de Catalise e Reatividade Química), LSCAT (Laboratório de Síntese de Catalisadores) e o Laboratório de Compostos híbridos e coloides, localizados no Instituto de Química e Biotecnologia - IQB e Centro de Materiais na Universidade Federal de Alagoas – UFAL e Departamento de Química Fundamental – DQF na Universidade Federal de Pernambuco.

4.2.1 Síntese das fibras de TiO₂ pela técnica de eletrofiação

Para a obtenção do TiO₂ foi utilizado a metodologia descrita por Chuangchote, Surawut, et al., 2009. Foi preparada uma solução de 5 mL (50%) de N,N-Dimetilformamida (DMF), 5 mL (50 %) de Tetraidrofurano (THF) e Poliestireno (PS) (MW: 35,000). A solução foi deixada sob agitação e aquecimento a 100 °C/ 30 min. Decorrido esse tempo, abaixou-se a

temperatura 50 °C, mantendo-se a agitação até completar 2 horas. Em seguida, ao atingir a temperatura ambiente foi adicionado o isopropóxido de titânio (IV) (IPTi) sob agitação durante 1 hora. Após homogeneização fez-se a eletrofição adicionando a solução polimérica numa seringa de vidro com agulha (0,55 x 20 mm), conectada a uma fonte de alta tensão com aplicação de 18 kV de voltagem, com 13 cm de distância entre a seringa e o coletor (estático). Obtendo então uma manta composta por polímero e óxido de titânio. Por fim, as amostras foram calcinadas por 4 horas há 450 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min em ar atmosférico, Figura 4.

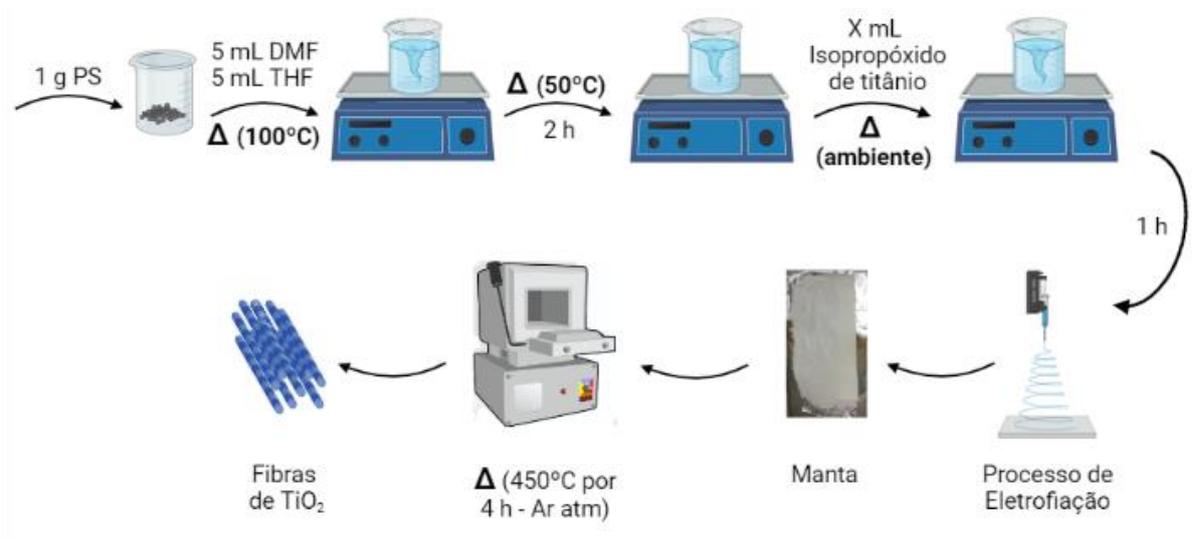
Foram sintetizadas amostras de TiO₂ variando a quantidade de PS e IPTi, nas quantidades expressas na Tabela 4. As amostras foram denominadas PS:TiO₂(X) e TiO₂(X) para as amostras calcinadas, onde, X é a proporção mássica de PS:IPTi.

Tabela 4 - Nomenclatura das amostras e quantidades dos reagentes utilizados nas sínteses das amostras.

Amostras	PS (g)	IPTi (g)	DMF (mL)	THF (mL)
PS:TiO ₂ (0,17)	1,0	5,7	5	5
PS:TiO ₂ (0,20)	1,0	4,8	5	5
PS:TiO ₂ (0,30)	1,0	3,0	5	5

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Figura 4 - Processo de obtenção das fibras de TiO₂.



Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

4.3 Caracterização das amostras

As amostras obtidas foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios x (DRX), espectroscopia Raman, análise termogravimétrica (TG), análise de adsorção/dessorção de N₂ a 77K e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.3.1 Difração de raios X

A difração de raios X foi realizada utilizando o equipamento modelo XRD-6000 da Shimadzu com uma fonte de radiação de CuK α com voltagem de 30 KV e corrente de 30 mA, com filtro de Ni. Foi utilizado o método de pó para realização desse procedimento. Os dados foram selecionados na faixa de 2θ de 10 ° a 80 ° com velocidade de goniômetro de 2 °/min com um passo de 0,02 °.

4.3.2 Espectroscopia RAMAN

Os espectros Raman foram realizados no equipamento Horiba LabRAM HR Evolution, com laser de 532 nm, aumento de 10x, com tempo de exposição em 2 segundos e 2 acumulações.

4.3.3 Análise Termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas foram realizadas através do equipamento TA Instruments, modelo SDT650, sob atmosfera de ar sintético na faixa de temperatura de 30 a 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

4.3.4 Análise de adsorção/dessorção de N₂ a 77K

As análises de adsorção/dessorção de N₂ a 77K foram realizadas no equipamento da marca Nova 2200. Inicialmente foi feito um pré-tratamento térmico nas mantas, com o intuito de eliminar traços de água e/ou impurezas, a 300 °C sob vácuo durante 8 horas. Em seguida os materiais foram submetidos às análises de adsorção/dessorção física a N₂ à -196 °C, a fim de utilizar o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para obtenção da área superficial.

4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A fim de investigar a morfologia das fibras foi realizado as análises num microscópio eletrônico da TESCAN modelo Mira3, sob tensão de aceleração eletrônica de 25 kV. As imagens obtidas também foram utilizadas para determinação da distribuição de tamanho das nanofibras em cada fibra. Para tal, foram realizadas medidas de pelo menos 100 nanofibras, utilizando o software Image-J para processamento de imagem.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras antes da etapa de calcinação foram submetidas às análises termogravimétricas, que podem ser observadas na Figura 5. Estas amostras apresentaram três regiões distintas de perda de massa. A primeira na faixa de 20 a 75°C associada à água de hidratação, a segunda perda na faixa de 200 a 390°C, associada à degradação do precursor de TiO₂, o isopropóxido de titânio e a terceira perda na faixa de 397 a 470°C, associada à degradação do OS (PAUNOVIĆ, P. et al., 2015; OHTANI, H. et al., 1990). Como toda matéria orgânica residual foi decomposta abaixo de 450°C, foi estabelecido esta temperatura para obtenção do TiO₂. O TGA da amostra calcinada TiO₂(0,2) mostrou que não houve perda de massa referente ao polímero e outros reagentes utilizados na síntese do TiO₂.

As análises térmicas das amostras não calcinadas (PS:TiO₂(0,17), PS:TiO₂(0,2) e PS:TiO₂(0,3)), mostraram que a perda de massa total aumentou à medida que a quantidade de IPTi foi aumentada, estando associado a maior quantidade de componentes orgânicos na amostra. As amostras em ordem decrescente de perda de massa total têm: PS:TiO₂(0,3) = 61,04 % > PS:TiO₂(0,2) = 51,53 % > PS:TiO₂(0,17) = 48,28 %. Com a porcentagem residual foi possível comparar com a porcentagem de TiO₂ teórica presente na amostra que são: PS:TiO₂(0,17) = 52% > PS:TiO₂(0,2) = 48% > PS:TiO₂(0,3) = 39%. Quando comparado os valores obtidos com os valores teóricos calculados presentes na tabela 5 percebe-se uma diferença, essa diferença pode estar relacionada a alguns fatores como às reações de degradação envolvidas no PS que incluem despolimerização, transferência intra-molecular e intermolecular, o que reduz o peso molecular do polímero. Além disso, a degradação do poliestireno consiste numa faixa de 340-450°C podendo aumentar quando combinado com a adição de outro composto, como ocorre nos resultados obtidos em que a proporção de polímero aumenta na amostra a temperatura de degradação também aumenta (OHTANI, H. et

al., 1990). Esse aumento de temperatura geralmente ocorre devido à interação entre as moléculas que acaba retardando o movimento de cadeias poliméricas e aumentando a rigidez e energia necessária para o movimento de quebras das cadeias de PS, melhorando as propriedades térmicas e podendo adiar a degradação. Além disso, em algumas degradações do poliestireno pode ocorrer a formação de resíduo acima de 450°C que consiste na formação de alguns produtos condensados (MADANI, M. et al., 2013). Também deve ser levado em conta que houve um fracionamento da manta após a eletrofição, visto que, era preciso realizar algumas análises de caracterização antes e depois da calcinação, além dos possíveis erros e/ou interferências experimentais.

Figura 5 - TGA das amostras PS:TiO₂(0,2) / TiO₂(0,2) / PS:TiO₂(0,17) e PS:TiO₂(0,3).

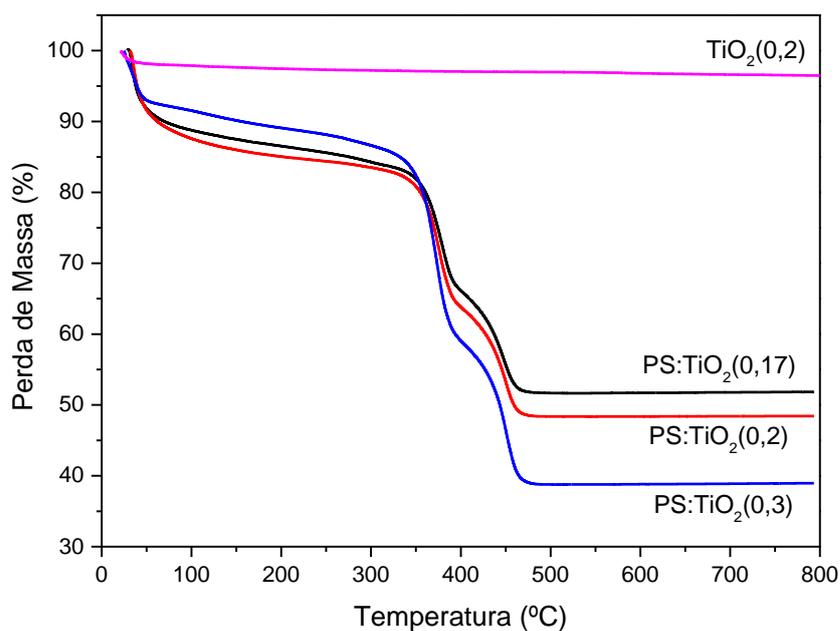


Tabela 5 - Dados experimentais e teóricos das fibras de TiO₂

% TiO₂ Em relação à massa teórica	% TiO₂ Experimental
24	52
23	48
21	39

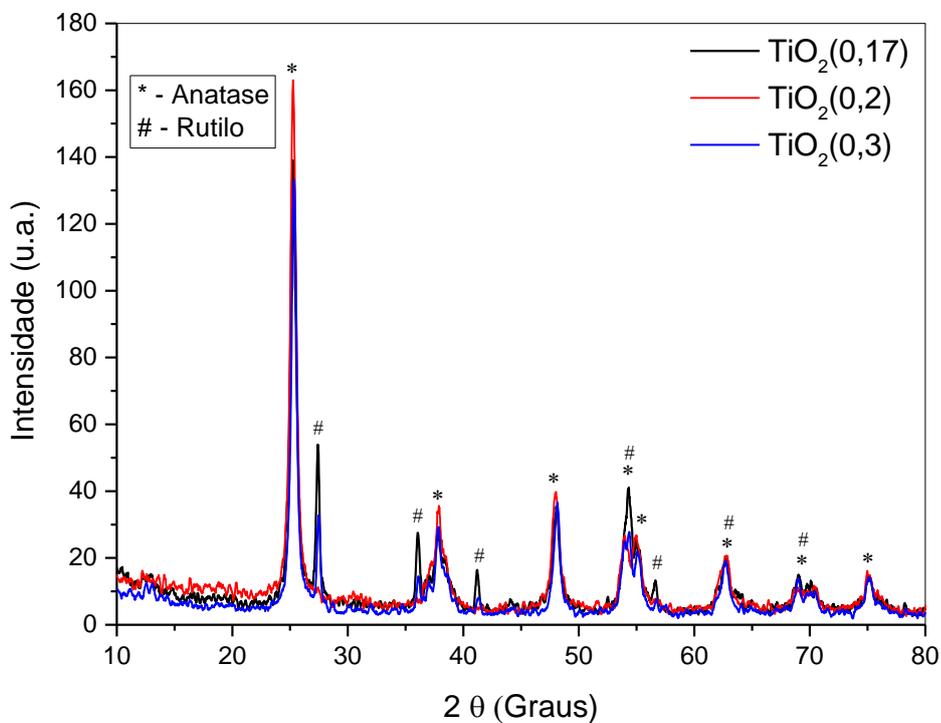
Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Apesar do presente trabalho não possuir uma aplicação para as fibras obtidas, Solcova et al. (2014) conseguiu produzir nanofibras de TiO₂ com diferentes concentrações de IPTi na fase anatase e com pequenas quantidades de rutilo. Além disso, também foi feito um estudo com três temperaturas de calcinação sendo a temperatura de 450 °C ideal proposta pelos autores que garante nenhum material orgânico residual. Através dos resultados obtidos pelos autores, eles testaram as nanofibras de TiO₂ em medidas de amperometria, obtendo alto potencial para aplicações fotoeletroquímicas isso porque a estrutura, morfologia e texturas das fibras são necessárias para esse tipo de processo. Com base nisso, é conveniente propor que esse tipo de aplicação também seria uma das formas de utilizar as fibras desse trabalho, já que os aspectos estruturais e de síntese são semelhantes.

Na Figura 6, são apresentados os difratogramas de raios X para as fibras de TiO₂. Foi observada a presença de picos de difração em: 25,28 °, 48,05 °, 37,80 °, 53,89 °, 55,06 °, 62,69 °, 75,03 ° e 68,76 °, referentes aos planos (101), (200), (004), (105), (211), (204), (215) e (116) associados à fase anatase de estrutura tetragonal do dióxido de titânio, TiO₂ (JCPDS 21-1272). Os picos observados em: 27,44 °, 54,32 °, 36,08 °, 41,22 °, 56,64 °, 62,74 ° e 69,01 ° foram associados aos planos (110), (211), (101), (111), (220), (002) e (301) característicos da fase rutilo de estrutura tetragonal do TiO₂ (JCPDS 21-1276).

Observou-se na Figura 6, que os picos de difração relacionados à fase anatase apresentaram intensidade semelhantes, entretanto em relação aos picos da fase rutilo apresentou uma maior intensidade na amostra $\text{TiO}_2(0,17)$. É importante ressaltar que a amostra $\text{TiO}_2(0,2)$ não apresentou picos característicos apenas da fase rutilo, esse fator pode estar relacionado a erro de análise, sendo necessária a repetição.

Figura 6 - Difratoograma de raio X das 39s fibras de dióxido de titânio.

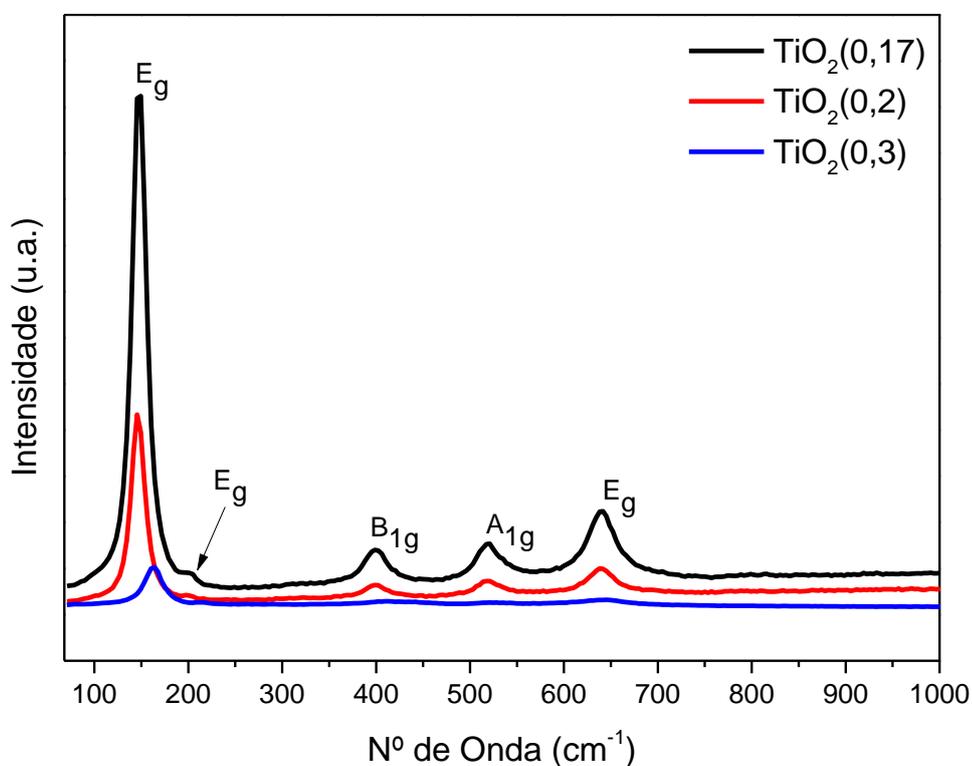


Nos espectros Raman das amostras, Figura 7, estão presentes as bandas 145, 402, 517, 641 cm^{-1} e um pequeno ombro em 193 cm^{-1} , associado aos modos vibracionais E_g , B_{1g} , A_{1g} , E_g e E_g respectivamente a fase anatase do TiO_2 (MA, LU, & ZHANG, 1998). Apesar das amostras terem apresentado no DRX as duas fases características do TiO_2 , no Raman apenas a anatase foi observada, isto pode ser explicado pela sensibilidade maior da técnica de raio x e

também a predominância da fase anatase nas amostras, pois apesar de apresentar as duas fases, muito dos picos característicos da rutilo no raio X são picos sobrepostos com a anatase.

É possível observar também que na Figura 7, que a fibra $\text{TiO}_2(0,17)$ apresentou uma intensidade maior das bandas quando comparado as outras amostras estando associado a cristalinidade da amostra e a maior quantidade de isopropóxido de titânio presente na amostra antes da calcinação.

Figura 7 - Espectros de Raman das fibras de TiO_2 .



A partir da análise de fisissorção de N_2 a 77 K foram calculadas através da metodologia BET as áreas superficiais das amostras calcinadas, Tabela 6. Foi possível observar para as amostras calcinadas que a variação de IPTi na síntese, proporcionou o aumento da área superficial. Este acontecimento pode ser justificado pela maior quantidade de

carbono decomposto na amostra, ou seja, a calcinação promoveu a eliminação de mais matéria orgânica obtendo um material de maior área superficial.

Tabela 6 - Área superficial dos materiais obtidos depois da calcinação.

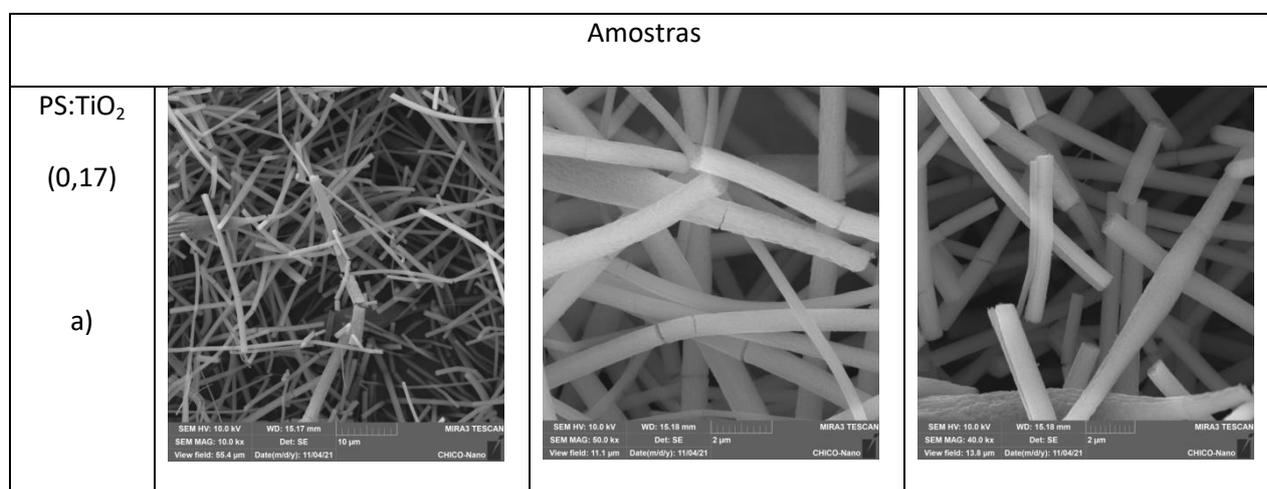
Amostra	Área Superficial (m²/g)
TiO ₂ (0,17)	25
TiO ₂ (0,2)	28
TiO ₂ (0,3)	33

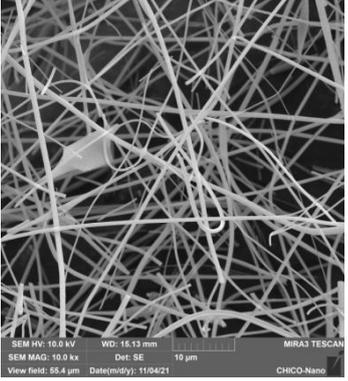
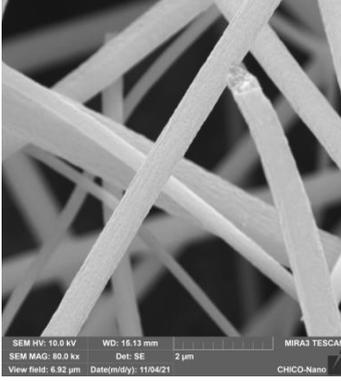
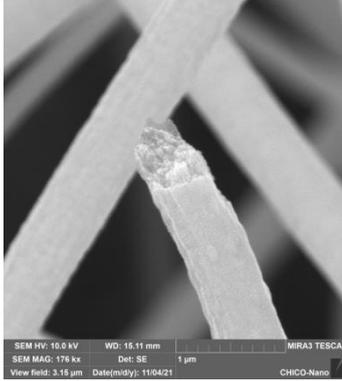
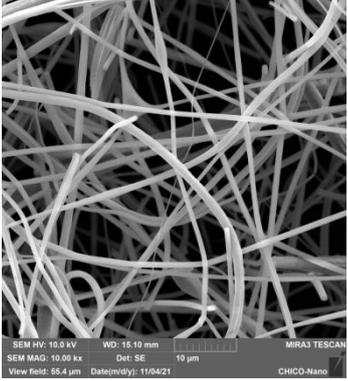
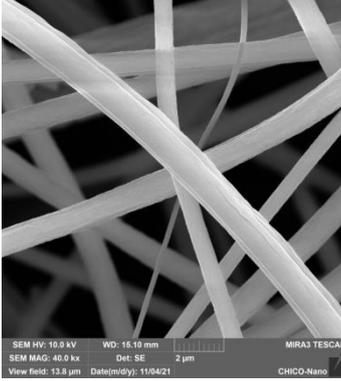
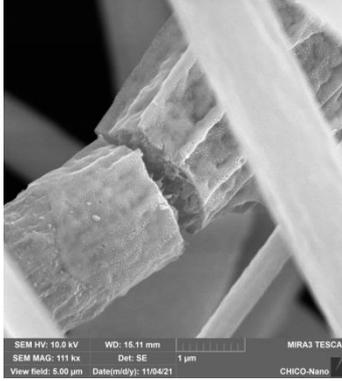
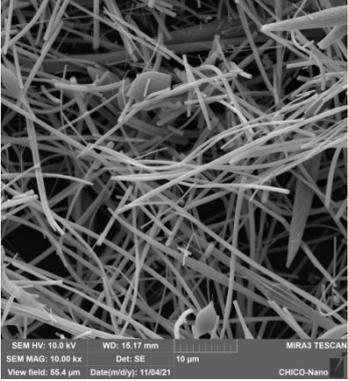
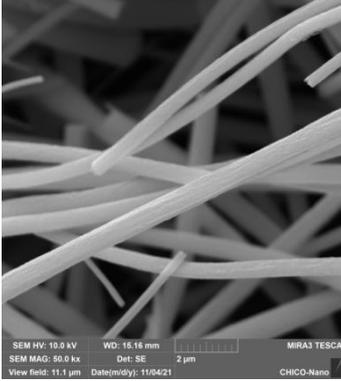
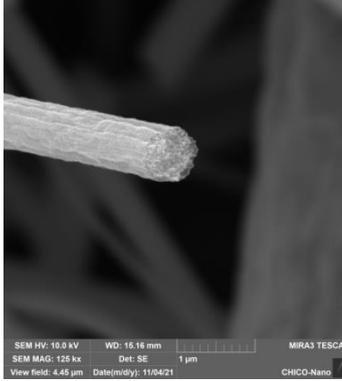
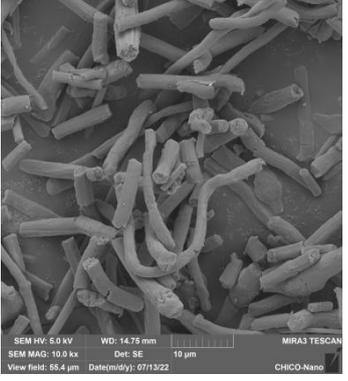
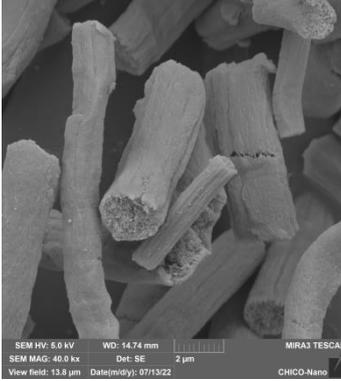
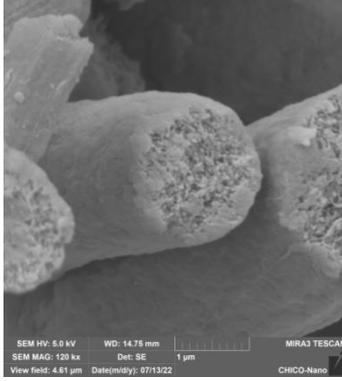
Foi realizada a análise de microscopia eletrônica de varredura a fim de observar estrutura e diâmetro das fibras antes e após a calcinação. A partir da Tabela 7 foi possível observar que as amostras PS:TiO₂(0,17), PS:TiO₂(0,2) e PS:TiO₂(0,3) apresentaram morfologia de fibras uniformes e contínuas, com algumas rupturas e superfícies rugosas. Foi notado que à medida que a quantidade de IPTi diminui na amostra ocorreu a formação de fibras de maior diâmetro, cujos valores médios aumentaram de 630 ± 143 nm, PS:TiO₂(0,17), para 751 ± 202 nm, PS:TiO₂(0,2) para 1819 ± 510 nm, PS:TiO₂(0,3), que apresentou uma distribuição mais larga quando comparada com as anteriores.

Após o processo de calcinação foi observado que a estrutura das nanofibras foi mantida e que houve diminuição no diâmetro médio das fibras. Ao comparar a influência de IPTi nas fibras após calcinação, foi observado que a diminuição da quantidade de IPTi proposta na síntese das amostras promoveu a formação de fibras de menor comprimento e provavelmente ao maior número de rupturas nas fibras observadas nas imagens MEV, Tabela 7. A amostra TiO₂(0,17), que apresenta foi sintetizada com maior teor de IPTi conseguiu manter fibras finas e contínuas após o tratamento térmico. No entanto, esse comportamento

não foi observado em $\text{TiO}_2(0,2)$ e $\text{TiO}_2(0,3)$, que apresentaram fibras com comprimento menor e a formação de *beads*. Além disso, as fibras continuaram com características finas e rugosas. Na Figura 8 o diâmetro médio das fibras nessas amostras foi de 392 ± 150 nm para a amostra $\text{TiO}_2(0,17)$, 450 ± 170 nm para a amostra $\text{TiO}_2(0,2)$ e 680 ± 184 nm para a amostra $\text{TiO}_2(0,3)$. Vale ressaltar que a amostra $\text{TiO}_2(0,3)$ antes da calcinação havia obtido uma distribuição larga quando comparada com as outras, entretanto a calcinação fez com que as fibras nesta amostra ficassem na faixa de diâmetro das amostras de menor concentração de dióxido de titânio. Isto pode estar relacionado pela presença de maior quantidade de matéria orgânica na amostra, que com a calcinação e retirada desses componentes orgânicos faz com que as fibras de dióxido de titânio tentem se organizar por isso as imagens de MEV mostra as fibras desordenadas.

Tabela 7 - Micrografias por MEV das fibras obtidas por eletrofiação antes (a-c) e depois (d-f) da calcinação para as amostras PS: $\text{TiO}_2(0,17)$ / $\text{TiO}_2(0,17)$ / PS: $\text{TiO}_2(0,2)$ / $\text{TiO}_2(0,2)$ / PS: $\text{TiO}_2(0,24)$ / $\text{TiO}_2(0,24)$ / PS: $\text{TiO}_2(0,3)$ e $\text{TiO}_2(0,3)$.



<p>TiO₂ (0,17) d)</p>			
<p>PS:TiO₂ (0,2) b)</p>			
<p>TiO₂ (0,2) e)</p>			
<p>PS:TiO₂ (0,3) c)</p>			

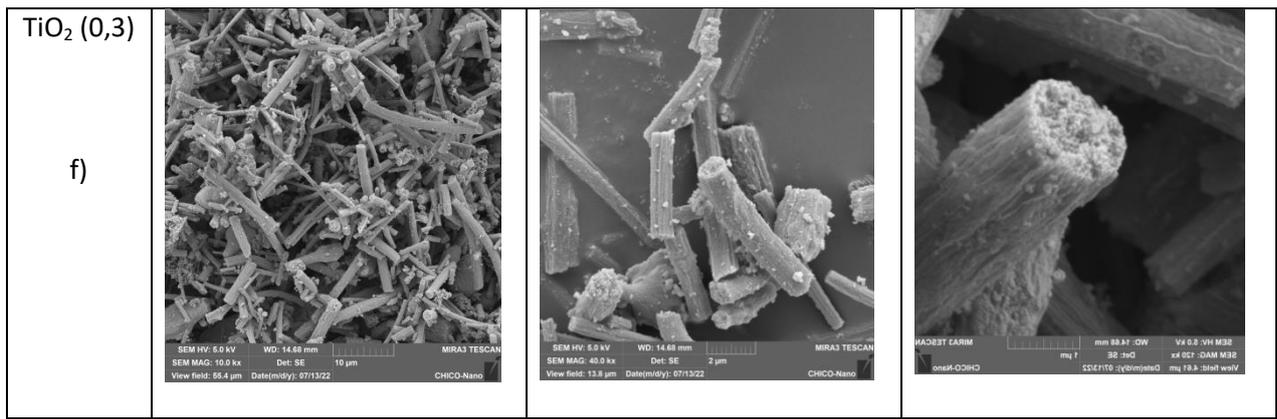
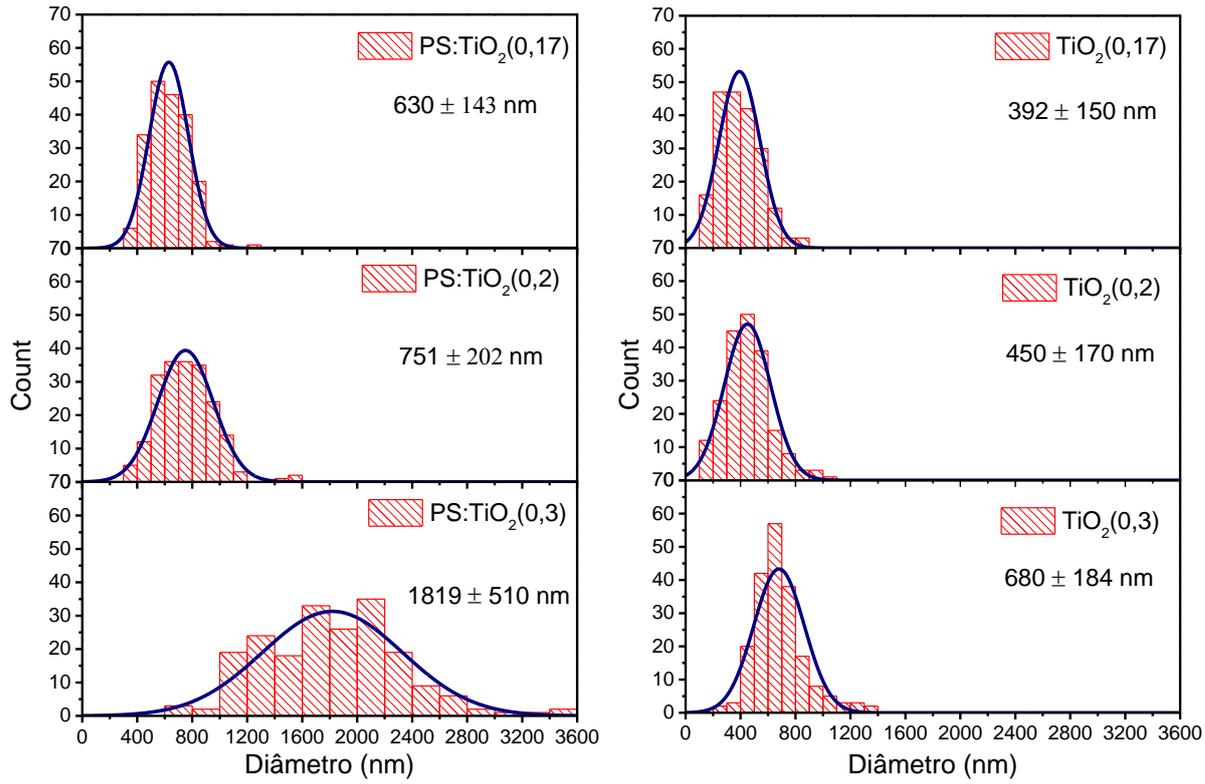


Figura 8 - Histograma do diâmetro médio das fibras obtidas. Pannel esquerdo amostras sem calcinação e pannel direito amostras calcinadas.



6 CONCLUSÃO

Os materiais propostos foram sintetizados com sucesso com o uso da técnica de eletrofiação, com metodologia de uma única etapa. Foi observado que a proporção de poliestireno/isopropóxido de titânio e a temperatura de calcinação influenciaram nas propriedades estruturais e texturais das amostras. As fibras de TiO_2 apresentaram fase cristalina anatase e rutilo, uma área superficial máxima de $33 \text{ m}^2/\text{g}$ e uma faixa de diâmetro médio na faixa de 392 a 680 nm.

7 RESPECTIVAS DO TRABALHO

- Estudo de outras concentrações, por exemplo, variar a concentração do poliestireno e deixar fixo o TiO_2 ;
- Realização de outras caracterizações para compreender melhor o que ocorre nas amostras, como ICP para ter certeza das proporções presentes nas amostras;
- Mudança nas condições de síntese, como a distância da agulha para o coletor no processor de eletrofiação, pois essa condição afeta no tamanho de diâmetro médio das fibras. Além de temperatura, tempo de calcinação e entre outros parâmetros;
- Realizar testes de aplicações em reações já elucidadas para o TiO_2 .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMED, F. E., LALIA, B. S. & HASHAIKEH, R. A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications. *Desalination*, v. 356, p. 15-30, 2015.
- ALVES, A. K. Obtenção de Micro e Nanofibras de TiO₂ por Electrospinning: Caracterização de Propriedades e Atividade Fotocatalítica – Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.
- AMORIM NETO, A. A., ALMEIDA, A. B. L. Titânio. Em: <<https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/6-7-titamio>>. Acesso em: Maio de 2022.
- BARAKAT, N. A. M. et al. Spider-net within the N6, PVA and PU electrospun nanofiber mats using salt addition: Novel strategy in the electrospinning process. *Polymer*, v. 50, n. 18, p. 4389-4396, 2009.
- BHARDWAJ, N. & KUNDU, S. C. Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology advances*, v. 28, n. 3, p. 325-347, 2010.
- BOGNITZKI, M. et al. Nanostructured fibers via electrospinning. *Advanced materials*, v. 13, n. 1, p. 70-72, 2001.
- BORRELLY, D. F. Estudo comparativo da degradação de poliestireno e de poliestireno de alto impacto por envelhecimentos natural e artificial - Tese de Doutorado - Universidade de São Paulo, 2002.
- CHEN, L. et al. A comprehensive review of electrospinning block copolymers. *Soft Matter*, v. 15, n. 12, p. 2490-2510, 2019.
- CHEN, Z. et al. Fabrication of TiO₂/WO₃ composite nanofibers by electrospinning and photocatalytic performance of the resultant fabrics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 55, n. 1, p. 80-85, 2016.
- CHEN, Z., LI, Z., LI, J., LIU, C., LAO, C., FU, Y., ... & HE, Y. 3D printing of ceramics: A review. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 39, n. 4, p. 661-687, 2019.
- CHUANGCHOTE, S. et al. Photocatalytic activity for hydrogen evolution of electrospun TiO₂ nanofibers. *ACS applied materials & interfaces*, v. 1, n. 5, p. 1140-1143, 2009.
- CORAZZA FILHO, E. C. Termoplásticos: os materiais e suas transformações, São Paulo, 4 ed, s.n., 1995.
- COSTA, L. M. M. et al. Bionanocomposites from electrospun PVA/pineapple nanofibers/*Stryphnodendron adstringens* bark extract for medical applications. *Industrial Crops and Products*, v. 41, p. 198-202, 2013.
- COSTA, L. M. M. et al. Effect of solution concentration on the electrospray/electrospinning transition and on the crystalline phase of PVDF. *Mater. Sci. Appl*, v. 1, n. 4, p. 246-251, 2010.

- COSTA, L. M. M., MATTOSO, L. H. C., & FERREIRA, M. Electrospinning of PCL/natural rubber blends. *Journal of materials science*, v. 48, n. 24, p. 8501-8508, 2013.
- CRAWFORD, R. J. *Plastics engineering*. Cingapura, Pergamon Press, 1989.
- DE VRIEZE, S. et al. Filtration performance of electrospun polyamide nanofibres loaded with bactericides. *Textile Research Journal*, v. 82, n. 1, p. 37-44, 2012.
- DEITZEL, J. M. et al. Electrospinning of polymer nanofibers with specific surface chemistry. *Polymer*, v. 43, n. 3, p. 1025-1029, 2002.
- DEMIR, M. M. et al. Electrospinning of polyurethane fibers. *Polymer*, v. 43, n. 11, p. 3303-3309, 2002.
- DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. *Surface science reports*, v. 48, n. 5-8, p. 53-229, 2003.
- DING, B. et al. Preparation and characterization of a nanoscale poly (vinyl alcohol) fiber aggregate produced by an electrospinning method. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 40, n. 13, p. 1261-1268, 2002.
- DOSHI, J. & RENEKER, D. H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *Journal of electrostatics*, v. 35, n. 2-3, p. 151-160, 1995.
- FAZENDA, J. M. R. *Tintas & Vernizes—Ciência e Tecnologia*. 3ª. São Paulo: Abrafati, 2009.
- FELTRIN, J. et al. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos: Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. *Cerâmica*, v. 59, n. 352, p. 620-632, 2013.
- FIGUEREDO, M. P. *WO_x/TiO₂ com Acidez Moderada e Testes Catalíticos na Conversão da Celulose e Glicose – Trabalho de Conclusão de Curso – Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas*, 2017.
- FORMHALS, A. Process and apparatus for preparing artificial threads, US Patent Specification 1975504, 1934.
- FRIED, J. R. *Polymer Science and Technology*. New Jersey, Prentice Hall PTR, 1995.
- HU, M. et al. The effects of atmosphere and calcined temperature on photocatalytic activity of TiO₂ nanofibers prepared by electrospinning. *Nanoscale research letters*, v. 8, n. 1, p. 1-9, 2013.
- HUANG, C. & THOMAS, N. L. Fabrication of porous fibers via electrospinning: strategies and applications. *Polymer Reviews*, v. 60, n. 4, p. 595-647, 2020.
- HUANG, X., GE, D. & XU, Z. Preparation and characterization of stable chitosan nanofibrous membrane for lipase immobilization. *European Polymer Journal*, v. 43, n. 9, p. 3710-3718, 2007.
- ISLAM, M. S. et al. A review on fabrication of nanofibers via electrospinning and their applications. *SN Applied Sciences*, v. 1, n. 10, p. 1-16, 2019.
- JÚNIOR, M. A. C. *Síntese e Caracterização de WO_x/TiO₂ para conversão catalítica da glicose – Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas*, 2015.

- KENAWY, E. & ABDEL-FATTAH, Y. R. Antimicrobial properties of modified and electrospun poly (vinyl phenol). *Macromolecular bioscience*, v. 2, n. 6, p. 261-266, 2002.
- KOOMBHONGSE, S., LIU, W. & RENEKER, D. H. Flat polymer ribbons and other shapes by electrospinning. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 39, n. 21, p. 2598-2606, 2001.
- LALIA, B. S. et al. Fabrication and characterization of polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene (PVDF-HFP) electrospun membranes for direct contact membrane distillation. *Journal of membrane science*, v. 428, p. 104-115, 2013.
- LEE, K. H. et al. Influence of a mixing solvent with tetrahydrofuran and N, N-dimethylformamide on electrospun poly (vinyl chloride) nonwoven mats. *Journal of polymer science part B: polymer physics*, v. 40, n. 19, p. 2259-2268, 2002.
- LI, Z. & WANG, C. Effects of working parameters on electrospinning. In: *One-dimensional nanostructures*. Springer, Berlin, Heidelberg, p. 15-28, 2013.
- MA, W., LU, Z. & ZHANG, M. Investigation of structural transformations in nanophase titanium dioxide by Raman spectroscopy. *Applied Physics A*, v. 66, n. 6, p. 621-627, 1998.
- MADANI, M. et al. PS/TiO₂ (polystyrene/titanium dioxide) composite nanofibers with higher surface-to-volume ratio prepared by electrospinning: Morphology and thermal properties. *Polymer Engineering & Science*, v. 53, n. 11, p. 2407-2412, 2013.
- MARINHO, B. A., DE SOUZA, S., DE SOUZA, A. A. U., & HOTZA, D. Electrospun TiO₂ nanofibers for water and wastewater treatment: a review. *Journal of Materials Science*, v. 56, n. 9, p. 5428-5448, 2021.
- MEGELSKI, S. et al. Micro-and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers. *Macromolecules*, v. 35, n. 22, p. 8456-8466, 2002
- MOROZOV, V., MOROZOVA, T. & KALLENBACH, N. Atomic force microscopy of structures produced by electro spraying polymer solutions. *International Journal of Mass Spectrometry*, v. 178, n. 3, p. 143-159, 1998.
- NERIS, A., D. M. de. Atividade Fotocatalítica de TiO₂ e do Sistema Core-Shell CoFe₂O₄TiO₂ Obtidos pelo Método Pechini Modificado. 2014. 85 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.
- NOMAN, M. T., ASHRAF, M. A. & ALI, A. Synthesis and applications of nano-TiO₂: a review. *Environ Sci Pollut Res* 26, 3262–3291, 2019.
- NUANSING, W. et al. Structural characterization and morphology of electrospun TiO₂ nanofibers. *Materials Science and Engineering: B*, v. 131, n. 1-3, p. 147-155, 2006.
- OHTANI, H. et al. Study on thermal degradation of polystyrenes by pyrolysis-gas chromatography and pyrolysis-field ionization mass spectrometry. *European polymer journal*, v. 26, n. 8, p. 893-899, 1990.
- OTIENO, O. V. et al. Synthesis of TiO₂ nanofibers by electrospinning using water-soluble Ti-precursor. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 139, n. 1, p. 57-66, 2020.

PATRA, S. N. et al. Electrospun poly (lactic acid) based conducting nanofibrous networks. In: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2009. p. 012020.

PAUNOVIĆ, P. et al. Characterization of nanoscaled TiO₂ produced by simplified sol–gel method using organometallic precursor. Journal of Engineering Materials and Technology, v. 137, n. 2, p. 021003, 2015.

PLÁSTICO, Poliestireno (PS): O que é e para que serve? Descubra os tipos, sua características e muito mais, São Paulo, 2021. Disponível em: < <https://www.plastico.com.br/poliestireno-ps-o-que-e-e-para-que-serve-descubra-os-tipos-suas-caracteristicas-e-muito-mais/>>. Acesso em: 15 de agosto de 2022.

SALEIRO, G. T. et al. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. Cerâmica, v. 56, p. 162-167, 2010.

SOARES, L. G. Obtenção por electrospinning e caracterização de fibras nanoestruturadas de TiO₂ e sua aplicação fotocatalítica. – Dissertação de Mestrado – Programa de pós-graduação em engenharia de minas, metalúrgica e de materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

SOLCOVA, O. et al. New preparation route of TiO₂ nanofibers by electrospinning: spectroscopic and thermal characterizations. Science of Advanced Materials, v. 6, n. 12, p. 2618-2624, 2014.

SOMESWARARAO, M. V. et al. Electrospinning process parameters dependent investigation of TiO₂ nanofibers. Results in Physics, v. 11, p. 223-231, 2018.

SUBBIAH, T. et al. Electrospinning of nanofibers. Journal of applied polymer science, v. 96, n. 2, p. 557-569, 2005.

WARNER, S. B. et al. A fundamental investigation of the formation and properties of electrospun fibers. National textile center annual report, v. 83, p. 90, 1998.

XUE, J. et al. Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications. Chemical reviews, v. 119, n. 8, p. 5298-5415, 2019.