

## FIBRAS DE ÓXIDO DE ZINCO OBTIDAS POR ELECTROSPINNING APLICADAS À FOTOCATÁLISE

D. Gerchman; A.K. Alves; F.A.Berutti; C.P. Bergmann  
Av. Osvaldo aranha, 99 sala 705C - Porto Alegre-RS Brazil 90035-190  
gerchmans@gmail.com  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Departamento de Materiais

### RESUMO

*Fibras do compósito polivinilbutiral e nitrato de zinco foram preparadas utilizando a técnica de electrospinning. Fibras de óxido de zinco foram obtidas após o tratamento térmico deste compósito. As fibras foram caracterizadas por difração de raios X para determinação das fases presentes. A atividade fotocatalítica foi avaliada, em comparação com o pó nanométrico de óxido de zinco, através de espectrofotometria no UV-Vis acompanhando a decomposição fotooxidativa do corante alaranjado de metila. Um aumento da temperatura de tratamento térmico diminuiu a cristalinidade da zinicita, principal responsável pela atividade fotocatalítica. O tratamento térmico, as fases presentes e a área superficial afetaram as propriedades físicas, químicas e fotocatalíticas das fibras de óxido de zinco.*

Palavras-chave: electrospinning, fibras, óxido de zinco, fotocatalise.

### INTRODUÇÃO

Desde os anos 60 a síntese de óxido de zinco (ZnO) tem sido um campo de intensa atividade, devido às aplicações em transdutores, sensores e como catalisador das várias matérias-primas constituintes de pneus e artefatos, como borrachas (natural e sintética), assegurando a durabilidade destes materiais. Também é uma matéria-prima muito valorizada em várias aplicações, como suplemento alimentar para ração animal e em fertilizantes, segmentos nos quais sua demanda é crescente. O ZnO É utilizado na área farmacêutica em cremes para secagem de feridas e como componente ativo em bloqueadores solares <sup>1</sup>.

Contudo, nas últimas décadas, especialmente com o crescimento da nanociência e da nanotecnologia, a síntese de nanoestruturas de ZnO tem recebido atenção especial. Com a redução de tamanho das partículas até a

escala nanométrica (abaixo de 100 nm), novas propriedades mecânicas, elétricas, químicas e ópticas surgem. Este efeito é amplamente creditado ao aumento da área superficial das partículas e ao confinamento quântico<sup>2, 3</sup>.

A falta de simetria na estrutura da célula unitária, a wurztita, resulta em uma interessante característica piezelétrica e piroelétrica e o conseqüente uso do ZnO em diversos dispositivos mecânicos e sensores piezelétricos<sup>4 e 5</sup>. A combinação destas características com a energia de ligação *exitônica* de 60 meV, energia de banda proibida (*band gap*) de 3,37 eV, além do pico de emissão verde (ao redor de 550 nm), fazem este material extremamente interessante para aplicações em optoeletrônica como células solares<sup>6</sup>, sensores de gás<sup>7</sup>, óxidos condutores transparentes (TCO)<sup>8</sup>, espelhos refletores de calor<sup>9</sup> entre outras aplicações. O ZnO também apresenta excelente desempenho na absorção de raios UV e na transparência a luz visível podendo ser um revolucionário nanoaditivo em sistemas poliméricos na forma de revestimentos protetores, tintas assim como bloqueadores solares.<sup>10, 11 e 12</sup>. Ainda, as nanopartículas de ZnO apresentam uma forte atividade antibacteriana sobre um amplo espectro de bactérias<sup>13, 14</sup>. O mecanismo bactericida do ZnO ainda está sendo investigado, contudo sugere-se que a geração fotocatalítica de peróxido de hidrogênio seja um dos mecanismos primordiais<sup>15</sup>.

Neste contexto se insere a proposta deste trabalho, a síntese de fibras nanoestruturadas de óxido de zinco, através da técnica conhecida por *electrospinning* e, sua aplicação como fotocatalisadores.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Uma solução 5g de nitrato de zinco (Aldrich), 2 mL álcool etílico anidro. Esta solução foi misturada 12 mL de uma solução alcoólica de polivinilbutiral (PVB, 30T, Clariant) - 15% PVB em etanol.

Para medida da atividade fotocatalítica foi utilizada como modelo de poluente uma solução de 20 ppm de alaranjado de metila (Aldrich) em água deionizada.

### *Electrospinning*

A partir da mistura contendo o sal de zinco e o PVP foram obtidas fibras utilizando-se a técnica de *electrospinning*.

Em um processo de electrospinning típico, a solução do precursor é carregada em uma seringa de 5mL conectada a uma agulha hipodérmica 12-Gauge. A agulha é conectada a uma fonte de alta tensão. A tensão utilizada é de 13kV, aplicada a uma distância de 12cm de um contra-eletródo cilíndrico, recoberto com papel alumínio. A vazão do fluido que sai da seringa é controlada por uma bomba de infusão, mantida constante e igual a 1,6 mL/h.

### Caracterização

As fases cristalinas presentes foram identificadas através da análise por difração de raios X, utilizando um equipamento Philips (modelo X'Pert MPD) e operando a 40 kV e 40 mA, com radiação  $\text{CuK}\alpha$ . A análise foi realizada a uma taxa de  $0,05^\circ/\text{min}$ , com um passo de 1 seg em uma faixa de 5 a  $75^\circ$ .

### Fotocatálise

A atividade fotocatalítica das fibras foi determinada através do acompanhamento da degradação de uma solução 20ppm do corante alaranjado de metila.

O sistema de fotocatalise consiste em dois meios cilindros contendo, cada um, seis lâmpadas UVA (radiação máxima 355–360nm) de 8W. O frasco reator consiste de um cilindro de vidro encamisado por onde circula água a  $30^\circ\text{C}$  (externamente). Os detalhes da montagem do equipamento e do reator pode ser encontrado nos trabalhos de A. Mills<sup>16, 17</sup>.

Em um ensaio típico, 50mg de catalisador são dispersos com auxílio de ultrassom, em câmara escura, em 125mL de solução 20ppm de alaranjado de metila. Após completa homogeneização, esta dispersão é colocada no frasco reator e ar comprimido é continuamente borbulhado em seu interior e, as luzes UVA são acionadas.

Uma amostra de 4mL é retirada logo após a dispersão e outras a cada 5 minutos de irradiação UV. As amostras são filtradas com um filtro de seringa de  $0,2\mu\text{m}$  e colocadas em cubetas de acrílico para espectrofotometria no UV-Vis (utilizando comprimento de onda de 465nm).

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

O diâmetro médio das fibras obtidas através da técnica de *electrospinning* é de aproximadamente  $1,0\mu\text{m}$  antes do tratamento térmico e aproximadamente

0,50  $\mu$ m após tratamento térmico. A redução do diâmetro é causada principalmente pela perda de compostos orgânicos durante o tratamento térmico.

A figura 1 apresenta as difrações de raios X das fibras o tratamento térmico à 600°C por 4 horas.

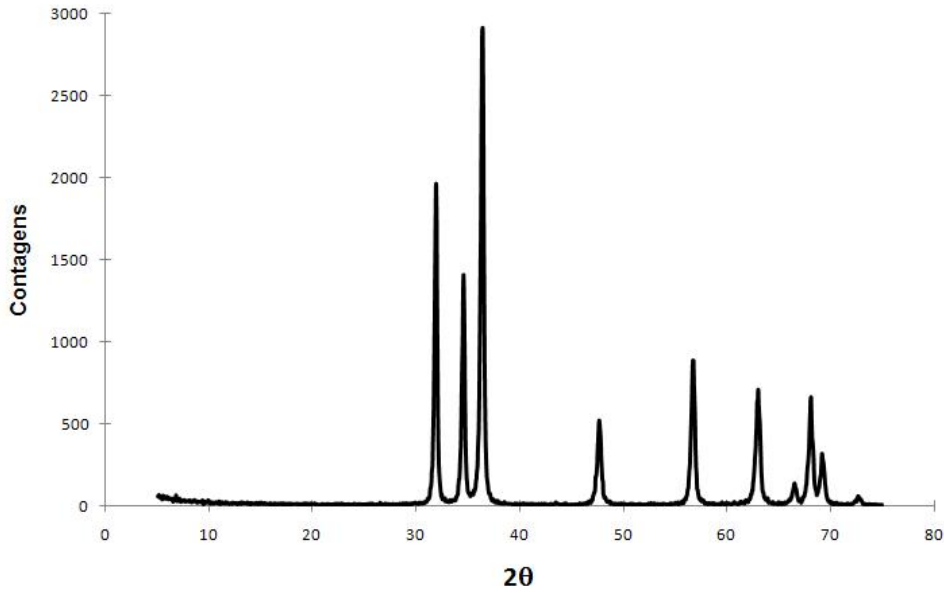


Figura 1 – Difração de raios X das fibras após tratamento térmico a 600°C.

Estas fibras tratadas termicamente apresentam picos de difração característicos apenas da fase óxido de zinco.

A atividade fotocatalítica das fibras contendo fibras nanoestruturadas de ZnO foi medida através do acompanhamento da fotodegradação de solução de alaranjado de metila, através de espectrofotometria UV-Vis. Foi medido o valor da transmitância das amostras após a irradiação com luz UVA, no comprimento de onda de 465nm, correspondente à máxima absorção do composto corante. A Figura 2 apresenta a diminuição da concentração do corante causada pela ação da radiação UVA em presença de óxido de zinco.

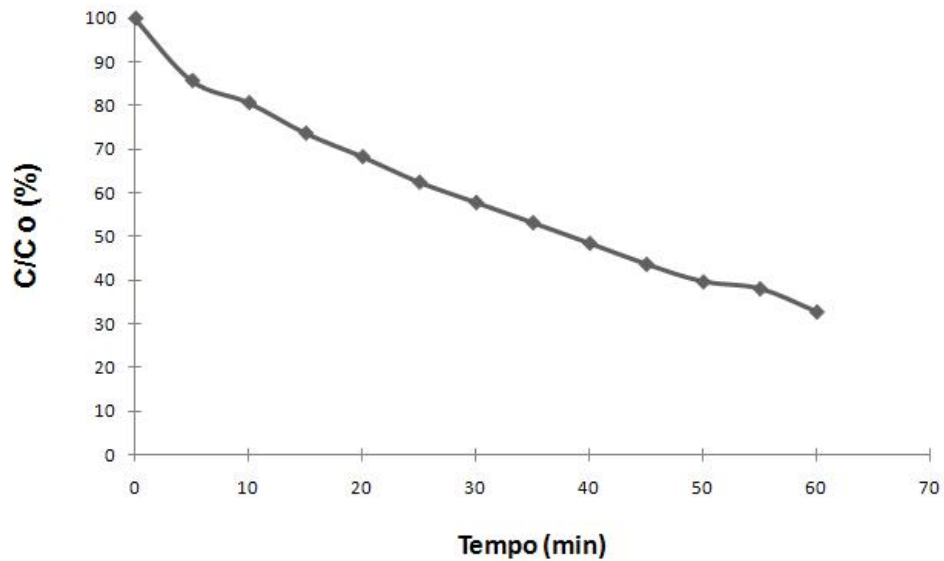


Figura 2. Fotodegradação do composto alaranjado de metila em presença de fibras nanoestruturadas de óxido de zinco.

Através da análise da Figura 2, observa-se que as fibras nanoestruturadas de óxido de zinco, tratadas termicamente a 600°C, após 60 minutos de irradiação UVA degradaram 70% da concentração inicial do corante.

## CONCLUSÕES

Fibras de óxido de zinco foram obtidas através da técnica de *electrospinning*, utilizando nitrato de zinco como precursor.

Após o tratamento térmico a 600°C por 4 horas, fibras nanoestruturadas de óxido de zinco foram obtidas. As fibras apresentam-se orientadas aleatoriamente sob o substrato, com diâmetro de 1,0 e 0,50µm antes e após o tratamento térmico, respectivamente.

A atividade fotocatalítica das fibras foi significativa, degradando 70% do corante em apenas 60 minutos de iluminação UVA.

## REFERÊNCIAS

- [1] Revista Plástico Moderno, Ed., 379, de Maio (2006).
- [2] Yi, G.C. *Semicond. Sci. Technol.*, 20, 22 (2005).
- [3] Wang, Z.L. *J. Phys.: Condens. Matter*, 16, 829 (2004).
- [4] Wang, Z.L. *Materials Today*, 7, 26 (2004)
- [5] Ip, K., et al. *J. of Crystal Growth*, 287, 149 (2006).
- [6] Chopra, K.L., *et al.* *Thin Solid Films*, 102, 1 (1983).
- [7] Bender, M., *et al.* *Thin Solid Films*, 418, 45 (2002)
- [8] Lee, J.H., *et al.* *J. of Crystal Growth*, 247, 119 (2003).
- [9] Köstlin, H., Frank, G., *Thin Solid Films*, 89, 287 (1982).
- [10] Franklin, N.M., *et al.* *Environ. Sci. Technol.* 41, 8484 (2007).
- [11] Tsukazaki, A., *et al.* *Nature Mater.*, 4, 42 (2005).
- [12] Dong, J.W., *et al.* *J. Electron. Mater.*, 34, 416 (2005).
- [13] Jones, N., *et al.* *FEMS Microbiol. Lett.* 279, 71 (2008).
- [14] Adams, L.K., *et al.* *Water Res.* 40, 3527 (2006).
- [15] Sawai, J. *J Microbiol. Methods* 54, 177 (2003)
- [16] A. Mills, S. Morris, R. Davies, *J.Photoch. Photobl. A: Chem.* 70, 183 (1993).
- [17] A. Mills, S. Morris, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 71, 75 (1993).

## PHOTOCATALYSIS APPLICATIONN OF ZINC OXIDE FIBERS OBTAINED BY ELECTROSPINNING

### ABSTRACT

Using the electrospinning technique, composite fibers of polyvinylbutiral and zinc nitrate were obtained. After a heat treatment at 600°C, nanostructured zinc oxide fibers were obtained. The fibers were characterized using X ray diffraction. The photocatalytic activity of the nanostructured fibers was determined using the photodegradation of a methyl orange solution. The increase in the heat treatment temperature decreases the photoactivity of the zinc oxide. The heat treatment, the phases and the surface area, affect the physical, chemical and photocatalytic activity of the zinc oxide.

Key-words: electrospinning, fibers, zinc oxide, photocatalysis.