

SÍNTESE VERDE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO COM ÓXIDO DE GRAFENO

Caroliny Fernandes de Carvalho¹ (IC), Adhimar Flávio Oliveira (PQ)¹

¹Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), ¹Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI).

Palavras-chave: Azul de metileno. dióxido de titânio. fotocatalise. óxido de grafeno. síntese verde.

Introdução

Nesta pesquisa foi estudado um nanocompósito de óxido de grafeno (GO) e dióxido de titânio (TiO₂), visando o estudo de sua propriedade fotocatalítica e sua aplicação na degradação do corante orgânico azul de metileno (AM). Contudo, a síntese tradicional do TiO₂ gera resíduos tóxicos¹, então a síntese verde foi empregada como alternativa sustentável para sua produção. Já o GO melhora a eficiência fotocatalítica do TiO₂, potencializando a separação de cargas geradas, assim favorecendo a adsorção de corantes, como AM, promovendo sua degradação em compostos menos tóxicos². Assim, usando o método adaptado de Hummers³ para obtenção do GO, além de uma síntese controlada do TiO₂ com finalidade fotocatalítica, este estudo usa as caracterizações DRX, MEV, EDS e FTIR para analisar as propriedades estruturais, químicas e fotocatalíticas do compósito TiO₂:GO, a fim de buscar soluções sustentáveis para degradação de poluentes orgânicos.

Metodologia

Para a preparação do óxido de grafeno (GO) foi conduzida a metodologia de esfoliação eletroquímica, descrita em³. O experimento foi conduzido usando dois eletrodos de grafite comercial (5 x 5 mm) conectados aos polos positivo e negativo da fonte de alimentação Instrutherm, FA-3005. Os eletrodos foram suspensos paralelamente dentro de um béquer de 150 mL. Após a adição de 120 mL da solução de 1 M H₂SO₄, o grafite foi submetido a uma diferença de potencial de 3V por 10 min. Em seguida, o potencial foi aumentado para 7, 9 e 11 V em intervalos de 5 min. Posteriormente, o material passou pelo processo de lavagem com água destilada através de um filtro, até atingir o pH neutro, e em seguida seco em estufa à temperatura de 100 °C durante 24h. Já para a preparação do compósito de TiO₂:GO foram separados em três béqueres 2 mL de Titanium(IV), então foram adicionadas 0,00 g, 0,05 g e 0,10 g de GO em cada béquer. Na sequência da preparação das três soluções foi

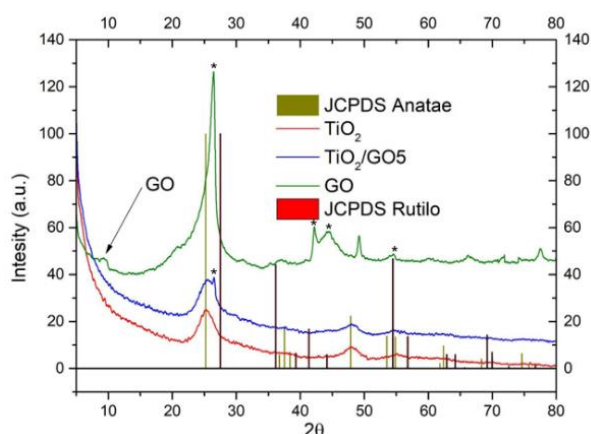
acrescido 30 mL de etanol. As três amostras foram submetidas a um processo de evaporação em um sistema de balão, manta de aquecimento, condensador e um aparelho de Dean-Stark com duas juntas, operando na temperatura de 100 °C, superior ao ponto de ebulição do etanol (78,37 °C), com o objetivo de remover o solvente e favorecer a formação do TiO₂. Após este processo, os compósitos foram filtrados com água destilada secados em estufa. Os três compósitos de TiO₂:GO foram separados da seguinte forma: 0% de GO, 2,5% de GO e 5% de GO. Depois da secagem, elas foram caracterizadas por meio do DRX, onde os difratogramas foram obtidos com radiação Cu-Kα ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), no intervalo de $2\theta = 5^\circ$ a 90° , com passo de $0,02^\circ$ e tempo de coleta de 2 s por passo. Essa configuração experimental permite a identificação das fases cristalinas presentes e a avaliação do grau de cristalinidade dos compósitos sintetizados. A análise morfológica foi realizada por MEV, com o equipamento Carl Zeiss EVO MA 15. As imagens obtidas permitiram observar as características superficiais das amostras, como distribuição, aglomeração e textura dos nanocompósitos. Além disso, o equipamento está acoplado a um sistema de EDS, utilizado para a análise qualitativa e semiquantitativa da composição química dos materiais. Essa caracterização foi fundamental para avaliar a distribuição do óxido de grafeno nas matrizes de TiO₂ e validar a eficácia do método de incorporação. A análise FTIR foi empregada para investigar os grupos funcionais presentes nas amostras. Elas foram realizadas com o espectrômetro modelo Perkin Elmer Spectrum 65 FTIR, operando na faixa de número de onda de 4000 a 600 cm⁻¹. Para cada amostra, foram adquiridos 12 espectros, cuja média foi utilizada para interpretação dos dados. Por fim, a espectrofotometria (UV-Vis) foi realizada com o espectrofotômetro UV-Vis da marca Kesvi, modelo K37, operando em faixa espectral de 190 a 1100 nm. Esta foi empregada para investigar as propriedades fotocatalíticas dos compósitos. A quantidade de luz absorvida ou transmitida fornece informações sobre a composição e concentração das espécies presentes.

“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”

Resultados e discussão

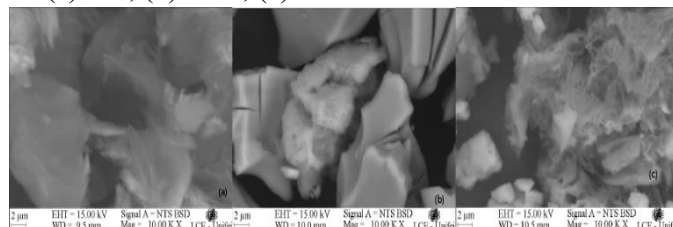
A figura 1 apresenta os resultados das medidas de DRX para as três amostras estudadas entre $2\theta = 5^\circ$ e 70° . No DRX da amostra GO esfoliada, verifica-se os mesmos padrões de picos da grafite, indicados com * ($26,4^\circ$, $42,3^\circ$, $44,4^\circ$ e $54,4^\circ$) e aparece um pico em $2\theta \approx 10,8^\circ$, associado ao espaçamento $d = 8.19 \text{ \AA}$ devido a presença de grupos de hidroxila, epóxi e carboxila⁴. O DRX da amostra de TiO_2 apresenta picos presentes no padrão JCPDS nº 01-071-1168 confirmando a fase cristalina anatase como majoritária, evidenciando a seletividade da rota de síntese verde empregada. A amostra $\text{TiO}_2\text{:GO5}$ apresenta um padrão semelhante ao da amostra de TiO_2 , exceto pela presença do pico de grafite situado em $2\theta = 26,4^\circ$, o que mostra a incorporação do GO no compósito. Com esses resultados, pode-se concluir que a esfoliação do GO foi bem sucedida e que a fase anatase do TiO_2 , obtido via síntese verde, foi eficientemente, sem indícios de formação de fases secundárias. Além disso, a incorporação do GO no compósito $\text{TiO}_2\text{:GO5}$ é confirmada pela presença de reflexões associadas ao grafeno.

Figura 1 – DRX das amostras de GO, TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{:GO5}$.



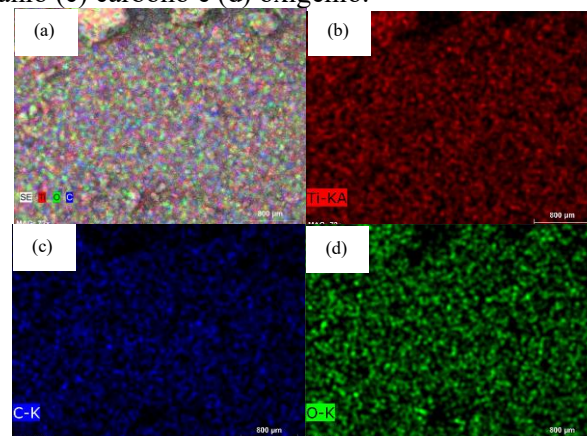
Na figura 2 são apresentadas as imagens MEV: (a) amostra de GO. Nesta imagem é possível verificar a presença das folhas de GO, confirmando que o processo de esfoliação foi bem sucedido^{3,5}. Em (b), na amostra de TiO_2 verifica-se a presença de aglomerados de partículas da ordem de $6 \mu\text{m}$. No aglomerado central é visível a presença das partículas nanométricas que o constituem. Já em (c) apresenta o composto de TiO_2 , juntamente com uma fração de 5% da massa de TiO_2 de GO. Na imagem verifica-se a presença das folhas de GO e dos aglomerados de TiO_2 . Nesta amostra ocorre uma menor aglomeração das partículas.

Figura 2 – MEV com uma ampliação de 10k das amostras de (a) GO; (b) TiO_2 ; (c) $\text{TiO}_2\text{:GO5}$.



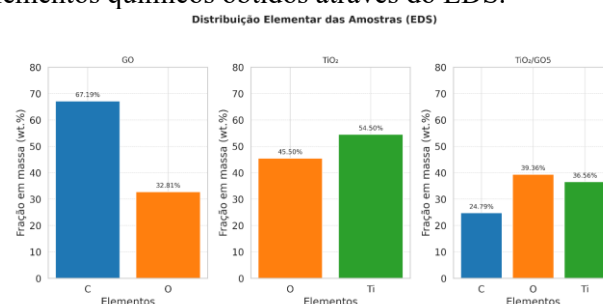
A figura 3 mostra os mapas de EDS do compósito $\text{TiO}_2\text{:GO5}$. Verifica-se a boa dispersão dos elementos C, O e Ti. A homogeneidade na distribuição desses elementos sugere uma boa integração entre o TiO_2 e as folhas de GO na matriz. O que favorece o contato interfacial entre as fases, o que resulta em maior eficiência fotocatalítica.

Figura 3 – (a) EDS do $\text{TiO}_2\text{:GO5}$; (b) distribuição do titânio (c) carbono e (d) oxigênio.



A figura 4 apresenta os histogramas das frações em massa dos elementos obtidos via EDS. Na amostra de GO, a fração de O é inferior ao esperado. Essa discrepância pode ser atribuída à menor sensibilidade do detector EDS para elementos leves em comparação a elementos mais pesados.

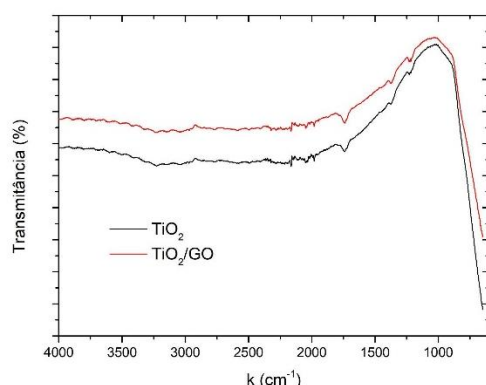
Figura 4 – Histograma das frações em massa dos elementos químicos obtidos através do EDS.



“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”

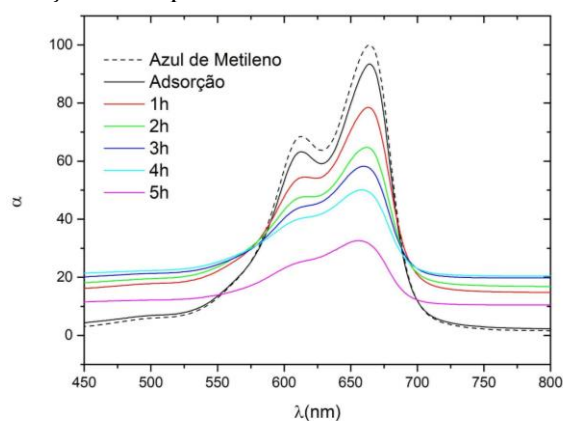
Na figura 5, a análise FTIR do TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{:GO}$, ambos os espectros mostram um vale em 600 cm^{-1} , característico da ligação Ti-O-Ti , indicando a fase anatase do TiO_2 ⁶. Outras bandas foram observadas: em 1749 cm^{-1} , atribuída ao grupo C=O , sugerindo interação entre TiO_2 e GO; em 1366 cm^{-1} , relacionada a C-O , indicando grupos hidroxila ou epóxi; e em 1184 cm^{-1} , associada a C-O-C , confirmando a presença de grupos epóxi. Esses picos indicam que o GO foi incorporado ao compósito, mantendo grupos funcionais que podem melhorar a dispersão do TiO_2 e suas propriedades fotocatalíticas.

Figura 5 – FTIR do TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{:GO}$.



Para avaliar a eficiência do $\text{TiO}_2\text{:GO}$, obtido via síntese verde, ele foi adicionado em forma de pó a uma solução de AM, um corante orgânico utilizado como composto indicativo em testes de desempenho de materiais fotocatalíticos, sob irradiação de uma lâmpada UVC de 15 W, simulando condições de degradação de poluentes. As curvas de absorbância, apresentadas na Figura 6, foram medidas por espectrofotometria UV-Vis para monitorar a concentração do corante ao longo do tempo.

Figura 6 – Curvas de absorbância da solução de AM em diferentes intervalos de tempo sob irradiação UVC na presença do compósito $\text{TiO}_2\text{:GO}$.



Como observado, o compósito $\text{TiO}_2\text{:GO}$, apresentou desempenho notável na degradação do AM ao longo do tempo de irradiação. A redução progressiva nos valores de absorbância evidencia a diminuição da concentração do corante na solução, indicando a atividade fotocatalítica eficiente do material. Esse comportamento sugere que o compósito atua de forma efetiva como fotocatalisador, evidenciando sua viabilidade de uso em tecnologias ambientais voltadas à degradação de poluentes orgânicos no tratamento de águas residuais.

Conclusões

Este estudo confirma a síntese verde bem-sucedida de um nanocompósito $\text{TiO}_2\text{:GO}$ com propriedades fotocatalíticas promissoras. As análises de DRX, MEV, EDS e FTIR indicam a incorporação eficaz do GO e a formação da fase anatase do TiO_2 , fundamental para a fotocatalise. A análise EDS mostra uma distribuição homogênea de Ti, O e C, sugerindo uma boa dispersão do GO e interações estruturais que potencializam a atividade fotocatalítica. Nos ensaios de degradação do corante AM sob irradiação UVC, o compósito $\text{TiO}_2\text{:GO}$ apresentou desempenho significativo, com redução consistente da absorbância ao longo do tempo. Tais resultados apontam para o potencial fotocatalítico e ambiental do material sintetizado, validando a rota de síntese verde como uma abordagem sustentável e eficaz no desenvolvimento de nanomateriais. Este trabalho, portanto, contribui para a área de materiais fotocatalíticos ao demonstrar uma alternativa ecológica de síntese e apresentar um compósito com desempenho relevante. Além disso, os dados experimentais obtidos reforçam as hipóteses iniciais e sugerem novas possibilidades de aplicações ambientais, como em processos de remediação.

Agradecimentos

Agradeço à FAPEMIG e à UNIFEI, assim como ao Prof. Dr. Adhimar Flávio Oliveira.

Referências

- 1 GONÇALVES, Rosana A. et al. Green synthesis and applications of ZnO and TiO_2 nanostructures. *Molecules*, v. 26, n. 8, p. 2236, 2021.
- 2 ZHANG, Yanhui et al. TiO_2 -graphene nanocomposites for gas-phase photocatalytic degradation of volatile aromatic pollutant: is TiO_2 -graphene truly different from other TiO_2 -

“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”

carbon composite materials? *ACS Nano*, v. 4, n. 12, p. 7303–7314, 2010.

3 PEREIRA, N. et al. Higher electrical conductivity of functionalized graphene oxide doped with silver and copper (II) ions. *Energies*, v. 16, n. 20, p. 7019, 2023.

4 MUHSAN, Ali A.; LAFDI, Khalid. Numerical study of the electrochemical exfoliation of graphite. *SN Applied Sciences*, v. 1, p. 1–8, 2019.

5 PEREIRA, Eric Luiz. *Compósitos de óxido de grafeno e polianilina obtidos “in situ” por via eletroquímica*. 2022. 89 f. Dissertação (Mestrado em Materiais para Engenharia) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2022.

6 PINTON, João Henrique B. et al. Development of an automated and cost-effective apparatus for sol-gel solution deposition using spray coating technique and its application for TiO₂-based photocatalytic films. *Materials Chemistry and Physics*, v. 318, p. 129213, 2024.