

Síntese Solvotérmica de Nanopartículas de TiO₂ em Álcool Benzílico: Preparação e Caracterização do Nanocompósito Polimérico

Solvothermal Synthesis of TiO₂ Nanoparticles in Benzyl Alcohol: Preparation and Characterization of the Polymeric Nanocomposite

Camila A. Schimidel,^{a,*} Cleocir J. Dalmaschio,^a Rayanne P. W. Lima,^a Eloi A. da Silva Filho^a

^aUniversidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Química, Av. Fernando Ferrari 514, Goiabeiras, CEP 29075-010, Vitória-ES, Brasil

*E-mail: camilaschimidel@gmail.com

Recebido em: 9 de Julho de 2021

Aceito em: 17 de Fevereiro de 2022

Publicado online: 27 de Abril de 2022

In this study, titanium dioxide (TiO₂) synthesis was carried out by the solvothermal methodology using benzyl alcohol as the organic solvent. The influence of TiO₂ nanoparticles on the morphology and property of the polysulfone (PSf) membrane was investigated. The PSf/TiO₂ nanocomposite membranes were prepared by the phase inversion method. TiO₂ nanoparticles were uniformly dispersed in a 15% w/w PSf solution. The results of X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy indicated the formation of TiO₂ nanocrystals in the anatase phase. The incorporation of 1, 3, and 5% w/w of TiO₂ in the PSf membranes was studied, and the formation of the PSf/TiO₂ nanocomposites was confirmed by XRD which presents an additional peak related to the anatase phase of TiO₂. The membranes showed a dense surface layer, the addition of TiO₂ nanoparticles led to the formation of *macrovoids*.

Keywords: Nanocomposite; SEM; XRD; solvothermal synthesis.

1. Introdução

Membranas poliméricas são uma alternativa eficiente e energeticamente favorável em processos de separação unitária tradicionais. A principal vantagem é relacionada ao uso de materiais sustentáveis, efetuarem separação sem necessidade de mudança de fase e variáveis tipos de combinação de materiais precursores de sua matriz.^{1,2} A aplicabilidade de membranas abrangem áreas como: petroquímica no fracionamento de misturas gasosas, em indústrias alimentícia e farmacêutica (na ultrafiltração das soluções), na área médica (com a diálise).^{3,4} Vale ressaltar que a tecnologia de membrana tem desempenhado papel importante no campo de tratamento de águas industriais nos últimos anos, podendo ser utilizada como instrumento na diminuição do impacto ambiental de atividades humanas.

As denominadas membranas fotocatalíticas têm um grande potencial para uso em purificação de água com eficiência energética e tratamento de águas residuais, porque combinam a separação física da filtração por membrana, a degradação orgânica e a propriedade antibacteriana alcançadas pela fotocatalise em uma única unidade.⁵⁻⁹ Efeitos sinérgicos também podem ser esperados, portanto, sua aplicação permite economia significativa de energia e tempo, contribuindo para intensificar os processos fotocatalíticos.⁵ Consequentemente, o estudo e desenvolvimento de novos materiais torna-se promissor na área de ciências de materiais.

A fotocatalise é considerada uma tecnologia ambientalmente sustentável com aplicação na oxidação de compostos nocivos em águas residuais. O óxido de zinco, sulfeto de cádmio e dióxido de titânio (TiO₂) têm sido amplamente utilizados como materiais semicondutores, sendo o TiO₂ o fotocatalisador mais utilizado, devido à sua estabilidade química, baixo custo e excelente eficácia na degradação de poluentes orgânicos.⁴⁻¹⁰ Uma das formas de obtenção das nanopartículas de TiO₂ é *via* síntese solvotérmica, sendo definida como reações químicas que ocorrem em sistemas fechados, na presença de um solvente orgânico, com um ponto de ebulição frequentemente superior ao da água e um precursor do metal, como haletos, alcóxidos, acetatos ou acetilacetatos, que seja solúvel em meio orgânico.^{11,12} A síntese em que são utilizados alcóxidos demonstraram ser mais versáteis, além da obtenção de materiais com composição uniforme e estrutura controlada.¹² Para a síntese do óxido de titânio, o butóxido e o isopropóxido de titânio são os alcóxidos mais usados como materiais de partida.¹²

As nanopartículas preparadas a partir do processo solvotérmico possuem elevada energia de superfície. Por isso, tendem a se agregarem, reduzindo a energia superficial. Para a obtenção de partículas estáveis é necessário o uso de agentes tensoativos, para evitar a agregação.

Tem-se empregado solventes orgânicos para o controle do tamanho e morfologia do material obtido.¹¹ O uso de solvente orgânico na rota sintética, têm-se mostrado eficiente, pois os processos de agregação são evitados devido à ação das cadeias orgânicas que se ligam à superfície das nanopartículas e promovem impedimento estérico. Evita-se, o crescimento desordenado e possibilita-se um maior controle das etapas da reação. Normalmente, as ligações das cadeias com a superfície possibilitam a transferência da solubilidade para a estrutura cristalina formada, gerando soluções coloidais estáveis.^{11,12}

A rota solvotérmica demonstra a preparação de materiais nanoestruturados com tamanho e morfologia bem definidos, além de propriedades específicas. Os óxidos nanoestruturados em especial têm sido imensamente investigados por potenciais aplicações industriais e tecnológicas.¹¹

Ressalta-se que a interação entre as nanopartículas e a matriz polimérica da membrana fotocatalítica possui influência sobre a morfologia da mesma. Um fator de maior impacto nas propriedades filtrantes de uma membrana são a morfologia da matriz polimérica e a estrutura dos poros dentro dessa matriz.⁵ O controle da estrutura morfológica das membranas pode ser realizado pela modificação das condições experimentais durante sua formação. A inversão de fases por indução de não solvente (*NIPS*) é um dos métodos mais utilizados para a obtenção de membranas poliméricas de ultrafiltração e microfiltração. Segundo Yurekli,⁶ a estrutura dos poros e a quantidade de aditivos utilizados no preparo das membranas são importantes parâmetros com influência direta no desempenho de filtração. Com isso, o desenvolvimento de novos materiais e o aprimoramento de matrizes apresentam vantagens, como a combinação de membrana polimérica e o processo de fotocatalise que se mostra promissor para o melhoramento das propriedades das membranas.^{4,9}

Neste estudo, discute-se a fase cristalina de TiO_2 , morfologia e presença de ligantes orgânicos de superfície utilizando as técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TG). Em seguida, os nanocristais foram usados como aditivos para preparar membranas nanocompósitas *via* NIPS. As análises de FTIR, DRX e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram empregadas para estudo da morfologia e estrutura das membranas.

2. Parte Experimental

2.1. Materiais

Os seguintes reagentes e solventes foram utilizados, sem purificação adicional, butóxido de titânio (IV) (97%, Sigma-Aldrich), álcool benzílico (98-100,5%, Sigma-Aldrich), acetona (99,0%, Neon), álcool etílico (99,8%,

Neon), polisulfona 22.000 g mol^{-1} (Sigma-Aldrich), metil-2-pirrolidona (99,5%, Sigma-Aldrich).

2.2. Síntese de nanocristais de TiO_2

As nanopartículas de dióxido de titânio foram preparadas utilizando como precursor butóxido de titânio em álcool benzílico. Primeiramente em atmosfera controlada foram preparados 120 mL de solução 0,25 mol L^{-1} de butóxido de titânio em álcool benzílico. A solução foi transferida para um frasco de vidro e levada a um reator, que foi vedado e posto sob aquecimento.¹¹

Para o tratamento térmico foi utilizado uma rampa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até uma temperatura de 250 $^{\circ}\text{C}$, permaneceu nessa temperatura por 4 h e a seguir, retornou a temperatura ambiente conforme inércia térmica do reator. Durante toda a etapa de síntese foi mantida agitação magnética a 500 rpm. Após o tratamento térmico, os nanocristais sintetizados em álcool benzílico foram centrifugados, lavados com uma mistura de 1:1 de álcool etílico e acetona (três vezes), para remoção de subprodutos e excesso de solvente. Posteriormente, centrifugados e ao final disperso em 40 mL de álcool etílico anidro.^{11,12}

2.3. Membrana pura

A membrana pura foi preparada com 15% m/m de PSf e 85% m/m do solvente N-metil-2-pirrolidona (NMP), a solução foi mantida sob agitação constante a 250 rpm por 24 horas e aquecimento a 60 $^{\circ}\text{C}$. Após completa homogeneização da solução, esta foi espalhada sobre a superfície de uma placa de vidro (15 x 15 cm) com auxílio de um bastão de vidro. Em seguida, a placa com a solução espalhada foi introduzida em um banho de água destilada (não-solvente) à temperatura ambiente, até o completo desprendimento da membrana da placa de vidro. Após a precipitação do polímero no banho, a membrana foi lavada três vezes em água destilada, para remoção completa do solvente e, finalmente, seca à temperatura ambiente.¹³ As membranas obtidas possuem espessura média de 0,073 \pm 0,007 mm.

2.4. Membrana de nanocompósito

A preparação das membranas de PSf com incorporação dos nanocristais pelo método de dispersão, foram preparadas em 15% m/m de PSf e variou-se o teor de nanopartículas de TiO_2 sintetizado em álcool benzílico em 1, 3 e 5% m/m em relação à massa do polímero, e dispersos em 1-metil-2-pirrolidona (NMP).¹⁴

A solução contendo 15% m/m de PSf e o solvente NMP foi mantida sob agitação magnética a 250 rpm por 24 horas e aquecimento a 60 $^{\circ}\text{C}$. Após a completa homogeneização foi adicionado as nanopartículas (que foram suspensas homogeneamente em 2 mL de NMP) à solução, esta foi agitada por 12 h para completa homogeneização. As

dispersões obtidas foram espalhadas em uma placa de vidro, com auxílio de um bastão, e em seguida, foi introduzida em um banho de água deionizada à temperatura ambiente, até o completo desprendimento da membrana da placa de vidro. Após a precipitação, as membranas foram lavadas 3 vezes em banho de água destilada e seca à temperatura ambiente.^{11,12} As membranas obtidas possuem espessura média de $0,104 \pm 0,026$ mm.

2.5. Caracterização

Para caracterização do óxido obtido foram realizados estudos em relação à fase cristalina, morfologia e presença de ligantes orgânicos de superfície, utilizando as técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia no infravermelho (FTIR) e análise termogravimétrica (TG). Para caracterização das membranas foram realizados análise de espectroscopia no infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX).

2.5.1. Difração de raios X (DRX)

A técnica de DRX foi utilizada para a determinação da fase cristalina dos nanocristais de TiO₂ sintetizado. As medidas foram realizadas com um difratômetro XRD-6000 Shimadzu usando radiação Cu-K α , operando a 30 mA e uma diferença de potencial de 40 Kv. O tamanho médio do cristalito foi calculado usando a Equação 1, a seguir:

$$d_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Desse modo, d_{hkl} é o tamanho médio do cristalito, k é a constante de Scherrer (0,89), λ é o comprimento de onda predominante dos raios X (radiação Cu-K α , $\lambda = 0,1541$ nm), β é a largura a meia altura do pico da difração (em radianos) e θ é o ângulo de difração de Bragg.¹⁵ O valor de d foi determinado para três diferentes direções cristalográficas, (101), (200) e (004) do TiO₂.

O DRX é usado, normalmente, para identificar mudanças na cristalinidade do material. Além de sua função na identificação da fase cristalina, também pode ser usado para identificar a presença de materiais inorgânicos. Portanto, os padrões de DRX da membrana pura e das membranas com incorporação de nanopartículas foram comparados.¹⁶

Para o estudo das características estruturais, cristalinidade das membranas e verificação da presença de nanocristais na matriz polimérica, o equipamento utilizado foi o D8-AdvanceBruker, utilizando-se radiação Cu-K α ($\lambda = 1,541$ Å) monocromatizada por cristal de grafite, operando a fonte de raios X com 40 Kv e 30 mA em varredura de 5 a 30° (2θ).

2.5.2. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada para a determinação da fase cristalina dos nanocristais, complementando os

experimentos de difração de raios X. Os experimentos foram obtidos utilizando um microscópio Raman Confocal Alpha 300 da Witec com um laser de excitação com energia de 2,33 eV ($\lambda = 532$ nm) e a lente utilizada foi de 20 \times .

2.5.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizada para analisar a morfologia e a distribuição de tamanhos das nanopartículas de TiO₂. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas através do equipamento da marca JEOL® JEM 1400. As imagens foram registradas aplicando uma tensão de 120 kV.

2.5.4. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os experimentos de FTIR foram realizados em um espectrômetro AgilentCary 630 FTIR. Os espectros foram adquiridos utilizando a técnica de refletância total atenuada em acessório equipado com cristal de diamante (ATR, do inglês attenuated total reflectance) na região do infravermelho médio 4000 a 650 cm⁻¹, com resolução de 2 cm⁻¹ e acúmulo de 128 varreduras para os nanocristais de TiO₂ e 16 varreduras na região de 1800 a 650 cm⁻¹ com 4 cm⁻¹ de resolução para as membranas.

2.5.5. Análise Termogravimétrica (TGA)

Os experimentos de análise termogravimétrica (TGA) foram realizados em um instrumento Shimadzu TGA-50 usando ar sintético, como uma atmosfera dinâmica (50 mL min⁻¹), desde a temperatura ambiente até 600 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

2.5.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização morfológica da membrana foi investigada por um equipamento de MEV JSM-6610LV, por um feixe com aceleração igual a 30 KV. A região superior e a seção transversal das membranas foram caracterizadas. As amostras foram resfriadas e crio-fraturadas com nitrogênio líquido, posteriormente metalizadas com filme de ouro pelo equipamento Denton's Desk V.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização estrutural dos nanocristais de TiO₂

O difratograma de raios X do TiO₂ sintetizado em álcool benzílico, está disposto na Figura 1. De acordo com o DRX, o óxido obtido está na fase anatase pura (PDF # 21-1272). Observam-se picos intensos referentes a fase anatase. Assim, temos que $2\theta = 25^\circ$ correspondente ao plano (101) e $2\theta = 48^\circ$ corresponde ao plano (200), segundo a análise de difração de raios X.¹⁶

O tamanho médio do cristalito foi calculado a partir dos resultados de DRX, usando a fórmula Debye-Scherrer (Equação 1) para os planos (101), (200) e (004).¹⁵ O

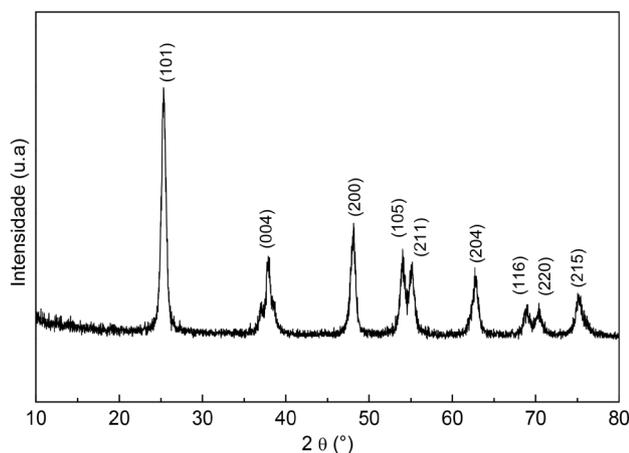


Figura 1. Difratograma de raios X de TiO₂ obtida em álcool benzílico (indexado com PDF # 21-1272)

resultado referente ao tamanho do cristalito estimado a partir de diferentes planos cristalográficos para as nanopartículas, está disposto na Tabela 1.

Tabela 1. Tamanho do cristalito calculado com a equação de Scherrer para TiO₂ sintetizado

Plano (hkl)	d (nm)
101	13,3
200	16,7
004	13,4

Desse modo, têm-se que o tamanho médio do domínio cristalino, obtido pela equação de Scherrer para TiO₂ sintetizado é de 14,5 nm, confirmando a obtenção de partículas na escala nanométrica.¹⁵ Salienta-se que são relatados, na literatura da área, trabalhos que relacionam tamanho de partículas de TiO₂ com o tipo de fase cristalina formada.¹⁶ São relatados na literatura que os tamanhos de anatase para titânia comercial P25 e P90 são, respectivamente de 26 e 15 nm, enquanto, os tamanhos dos nanocristais do rutilo são maiores, P25 (45 nm) e em P90 (23 nm).^{17,18} Corroborando que os tamanhos calculados pela equação de Scherrer estão dentro do aceitável.

O tamanho da partícula é um fator crucial que afeta no desempenho dos materiais nano-fotocatalíticos. O tamanho e a forma do catalisador influenciam na estrutura de sua superfície, resultando em vários desempenhos catalíticos.¹⁸⁻²⁰ Lin *et al.*¹⁹ sintetizaram, com sucesso, nanopartículas de TiO₂ de diferentes tamanhos de partícula (1229 nm) e descobriram que o *band gap* das nanopartículas de TiO₂ era uma função do tamanho da partícula primária. Os resultados também mostraram que, conforme o tamanho da partícula primária aumenta, a constante de taxa fotocatalítica diminui exponencialmente.

Foram realizadas medidas de Raman para corroborar com dados estruturais obtidos pela caracterização por DRX, pois a espectroscopia Raman é muito mais sensível a identificação da fase se comparado ao DRX.

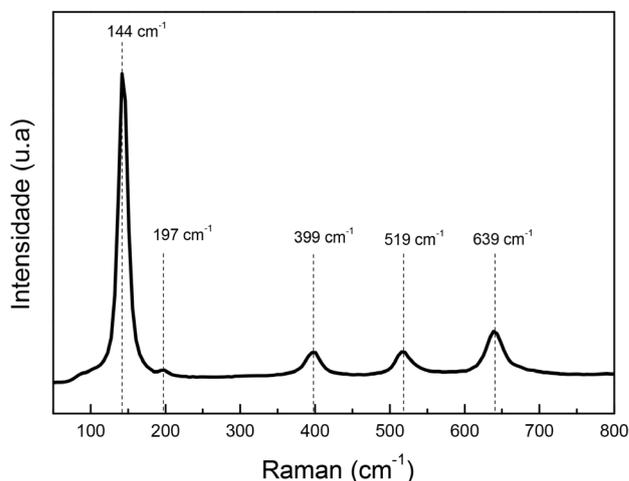


Figura 2. Espectro Raman do TiO₂ em álcool benzílico

A partir do espectro Raman, apresentado na Figura 2, pode-se observar que não houve deslocamento do pico mais intenso da fase anatase, cujo valor da literatura para o material puro é de aproximadamente 144 cm⁻¹, o que indica o sistema cristalino tetragonal dos materiais preparados. O TiO₂ na fase anatase tetragonal pertence ao grupo espacial D_{4h}^{19} ($I4_1/amd$) e possui os seguintes modos de vibração de rede, $A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$.^{20,21}

O espectro Raman revela o modo E_g mais forte em 144 cm⁻¹, surgindo devido à vibração externa da estrutura anatase. Um pequeno pico a 197 cm⁻¹ é atribuído a vibrações intrinsecamente fracas na titânia anatase, além dos picos em 399 (B_{1g}), 519 ($B_{1g} + A_{1g}$) e 639 cm⁻¹ (E_g). Nenhuma banda Raman (235, 447 e 612 cm⁻¹) correspondente à fase rutilo do TiO₂ foi detectada.²¹

Na Tabela 2, estão listados os valores de deslocamento Raman para os picos da fase anatase do TiO₂ obtidos da literatura²¹ em comparação com os modos vibracionais observados experimentalmente no espectro. Temos que o resultado do Raman demonstrou uma característica de padrão semelhante ao pico da fase anatase do TiO₂, corroborando com DRX.

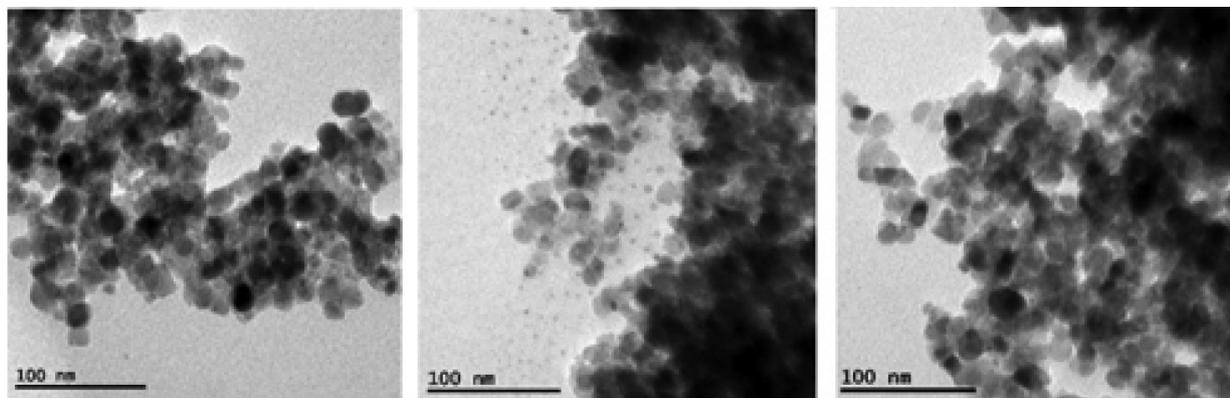
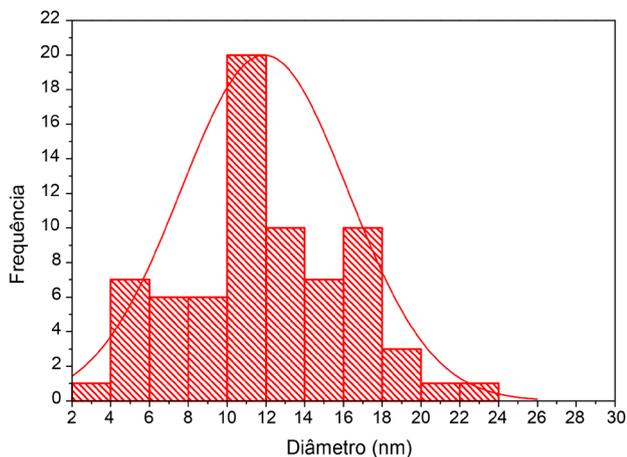
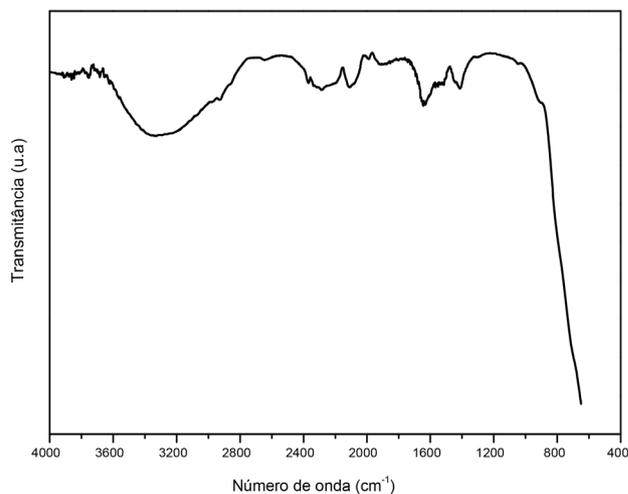
A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi usada para examinar mais detalhadamente o cristalito, tamanho de partícula, a cristalinidade e a morfologia do TiO₂ sintetizado. Verificou-se que as amostras de TiO₂ sintetizadas (Figura 3) possui a morfologia irregular, devido à aglomeração de partículas primárias consistindo em forma cúbica e esférica irregular.

A partir da imagem de microscopia (Figura 3), temos os histogramas de distribuição de tamanho de partículas para as nanopartículas de TiO₂ (Figura 4), onde o tamanho médio obtido foi de 11 nm, reforçando a veracidade dos valores calculados pela equação de Scherrer.

Para caracterizar solvente adsorvido na nanopartícula de TiO₂, foi utilizada análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). A presença de um solvente orgânico na síntese permite o controle da morfologia das partículas e da dispersão.¹¹

Tabela 2. Valores de deslocamentos Raman da fase anatase e rutilo de acordo com a referência²¹ e os picos observados no espectro da amostra de TiO₂ sintetizada

Deslocamento Raman (cm ⁻¹)					
TiO ₂ Benzílico	Modo atribuído	TiO ₂ (rutilo) ²¹	Modo vibracional	TiO ₂ (Anatase) ²¹	Modo vibracional
144	E _g	143	B _{1g}	144	E _g
197	E _g	447	E _g	197	E _g
399	B _{1g}	612	A _{1g}	399	B _{1g}
519	A _{1g} , B _{1g}	826	B _{1g}	519	A _{1g} , B _{1g}
639	E _g			639	E _g

**Figura 3.** Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de TiO₂ sintetizado em álcool benzílico**Figura 4.** Histogramas da distribuição de tamanho de partículas para TiO₂ sintetizado em álcool benzílico, obtido a partir da análise das imagens de MET**Figura 5.** Espectro na região de infravermelho de TiO₂ sintetizado

Para estudar os grupos funcionais presentes na amostra preparada, o FTIR foi registrado na faixa de 650 até 4000 cm⁻¹, representado na Figura 5.

Na Figura 5, o espectro indica a presença das moléculas de benzoato na superfície da nanopartícula resultante do álcool benzílico. Essa constatação tem como base os modos vibracionais de estiramentos C_{sp2}-H presentes no anel benzênico localizados em torno de 2968 e 2926 cm⁻¹.²² Além desses modos, também se identifica as vibrações C-O de carbono ligado ao anel aromático a 1020 cm⁻¹ e bandas de deformações angular do grupo OH. Indicando que mesmo após a lavagem ainda há presença do álcool benzílico

fissisovido sobre o nanocristal.²² As bandas abaixo de 1000 cm⁻¹ podem ser associadas às vibrações da ligação Ti-O do óxido de titânio, relatado na literatura que a região de 1000 a 600 cm⁻¹ é atribuída aos modos de alongamento Ti-O e alongamento em ponte Ti-O-Ti.^{22,23}

Conforme o FTIR de TiO₂, indica a presença do solvente orgânico na síntese, vê-se o sucesso do uso do ligante, visto que a presença de solvente na superfície da nanopartícula é um dos fatores para que os permaneçam pequenos durante a síntese. As moléculas orgânicas causam impedimento estérico e impossibilitam que haja o encontro construtivo de planos cristalográficos, obtendo-se, dessa forma, partículas pequenas e energeticamente estáveis.¹¹ Destacando-se que

o álcool benzílico teve o papel de restringir o tamanho das nanopartículas, o que possibilitou a obtenção de nanocristais e controle da morfologia durante a síntese.^{11,23}

De modo a compreender a estabilidade e a força da interação entre o álcool benzílico e a superfície do nanocristal, foi realizado o experimento de análise termogravimétrica (TGA). A Figura 6 mostra a curva de TGA para TiO₂.

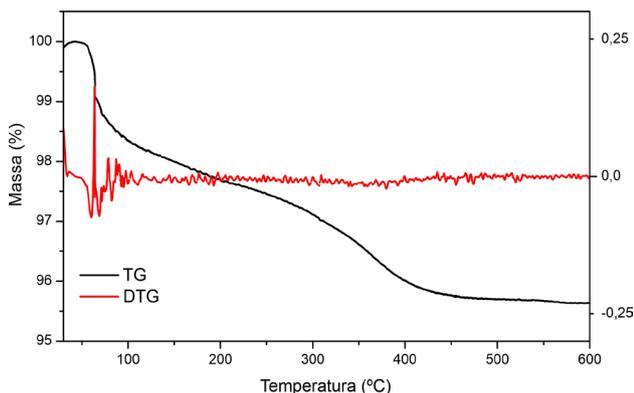


Figura 6. Análise termogravimétrica de TiO₂ sintetizado em álcool benzílico

Para compreender a estabilidade térmica e a força da interação entre os solventes e a superfície do nanocristal foi realizado o experimento de análise termogravimétrica (TG).²² A primeira perda de massa ocorre entre 30 e 150 °C, estando associada à dessorção de solventes voláteis como etanol na superfície do material.

A segunda perda de massa, devido a combustão dos solventes orgânicos presentes na superfície dos nanocristais. Observa-se, ainda, a liberação do composto orgânico em temperatura acima do ponto de ebulição (pb) do solvente álcool benzílico (pb = 205 °C), indicando forte interação entre os ligantes orgânicos e a superfície dos nanocristais.^{22,23} O teor de solvente orgânico considerando a perda de massa total é de 4,3% m/m para amostra sintetizada.

3.2. Membranas nanocompósitas

A estrutura química da membrana pura e das membranas com incorporação de TiO₂ foram analisadas por FTIR, conforme Figura 7. Os espectros foram caracterizados por picos de alta intensidade na região 1800 a 650 cm⁻¹. No FTIR é possível observar as bandas características da PSf em todos os espectros, sendo um perfil similar a outros trabalhos sobre PSf.²⁴

As bandas características da PSf, na Figura 7, em 1144 e 1300 cm⁻¹, são atribuídas ao estiramento simétrico da sulfona (O–S–O); em 1320 cm⁻¹ ao estiramento assimétrico da sulfona (O–S–O); em 1585 cm⁻¹ ao estiramento aromático (C–C); 1244 cm⁻¹ (estiramento C–O–C); e em 1020 e 838 cm⁻¹ ao estiramento C–H do anel aromático.^{24,26} Observa-se a redução da intensidade nos espectros de FTIR, com a adição do TiO₂. O estudo da cristalinidade das

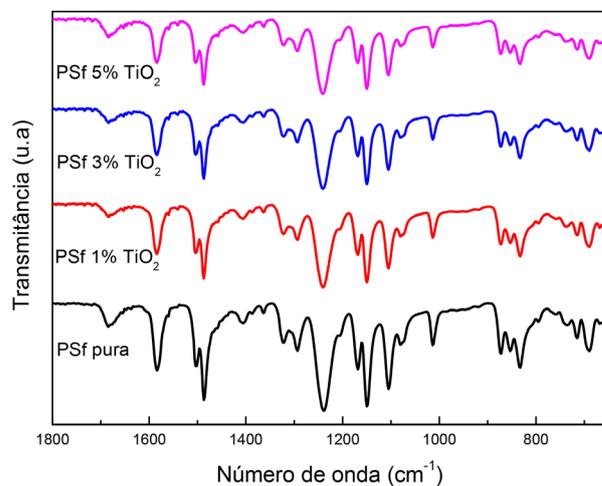


Figura 7. Espectros FTIR das membranas PSf pura e as membranas de PSf com 1, 3 e 5% TiO₂

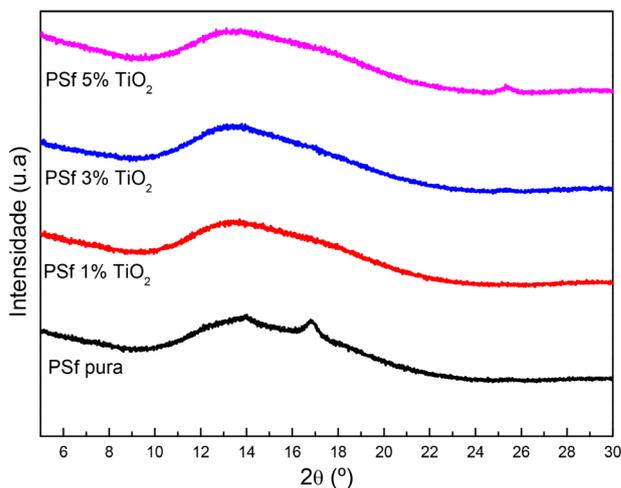


Figura 8. Difratogramas de raios X das membranas PSf pura e da membrana de PSf com 1, 3 e 5% m/m TiO₂

membranas foi realizado por raios X e os difratogramas são apresentados na Figura 8.

A partir dos padrões de DRX, pôde-se observar, na Figura 8, que a PSf pura é, principalmente, amorfa e apresenta um pico largo predominante em $2\theta = 14,01^\circ$ e um ombro em $2\theta = 16,83^\circ$.²⁶ As alterações do pico, em $16,83^\circ$, indicam que a adição dos nanocristais reduz a cristalinidade do polímero na membrana, além de um pico adicional em torno de $25,44^\circ$ correspondente ao pico característico do TiO₂ na fase anatase, sendo visível na PSf (5% TiO₂) por conta da maior porcentagem em massa de TiO₂ na membrana.

A análise da morfologia das membranas foram realizadas por MEV e a Figura 9 apresenta a microscopia da área superficial e seção transversal das membranas de polisulfona pura e com adição de 5% de TiO₂ que estiveram em contato com o banho de coagulação durante a inversão de fases.

As membranas têm uma camada superficial (*Top Layer*) densa, apresentando poucos poros. Essa estrutura já era

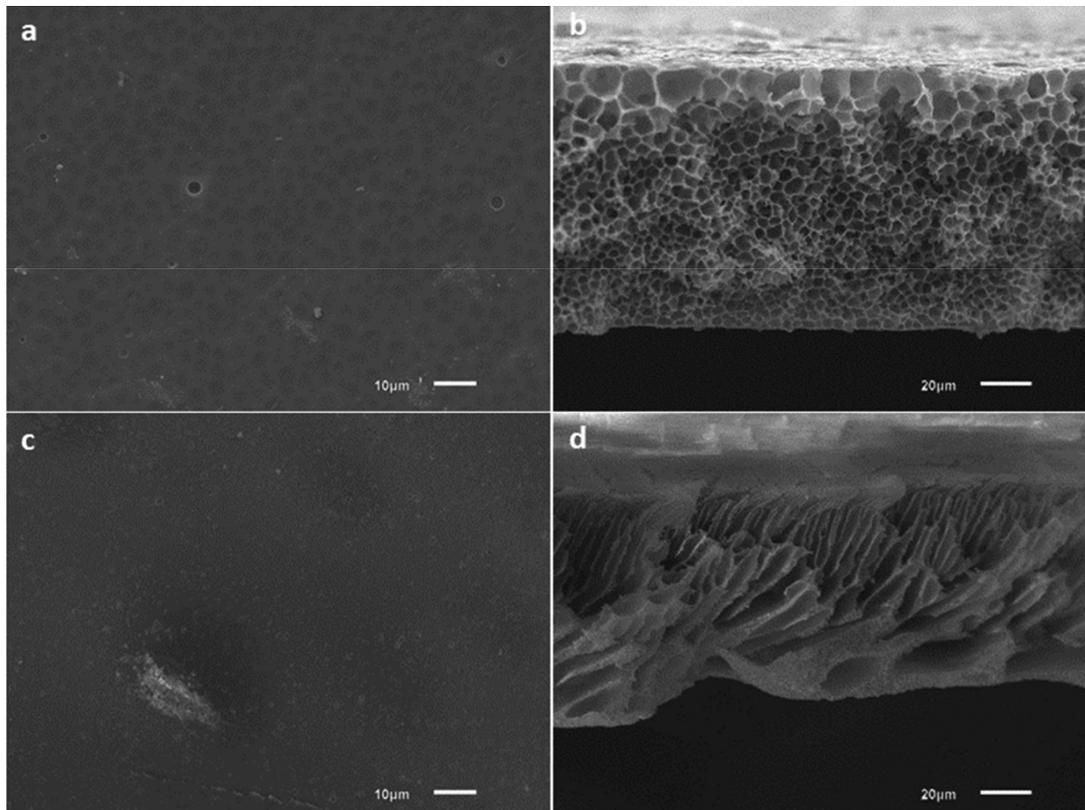


Figura 9. MEV da superfície e seção transversal das membranas de PSf pura (a e b) e PSf 5% TiO₂ (c e d)

esperada por conta de estudos anteriores feitos por Yurekli⁷ e Kamal *et al*⁸ com membranas de polisulfona incorporadas com nanopartículas zeólitas e de *halloysites*. Na Figura 9a, observam-se diferentes contrastes de forma circulares na superfície da membrana de PSf pura indicando uma possível estrutura esponjosa na *sub-layer* da mesma. Tal estrutura é corroborada pela imagem 9b onde é possível identificar poros circulares ao longo da seção transversal (*cross section*), também se ressalta a diminuição do diâmetro dos poros ao longo da estrutura.

Embora a estrutura majoritária das superfícies de ambas as membranas seja densa, há presença de pequenos alvéolos abertos na membrana com adição de 5% de TiO₂ poros (Figuras 9c e 9d). É evidente que a adição das nanopartículas de TiO₂ levou a membrana à formação de *macrovoids*, conhecidos como *fingers*, que estão rodeados da matriz polimérica com estrutura esponjosa. Os alvéolos da superfície da membrana são resultados desse canal dos *macrovoids* até a *top-layer* (superfície de troca de solvente ocorrido durante a inversão de fases). Na Figura 10, é apresentado os *macrovoids* e ao longo da sua superfície estão distribuídas as nanopartículas de TiO₂.

É relatado na literatura^{7,8} que a adição de nanopartículas altera a formação de poros nas estruturas das membranas. As nanopartículas tendem a aglomerar-se na superfície da troca entre solvente (NPM) e não-solvente (água), pois elas possuem alta energia de superfície. A interação das nanopartículas na *top layer* leva à difusão lenta do não-solvente no solvente, levando à entrada de excesso de água

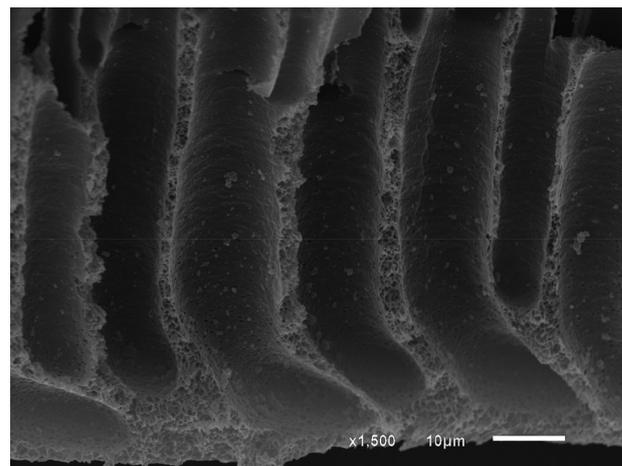


Figura 10. MEV da seção transversal das membranas de PSf 5% m/m TiO₂

na matriz polimérica, formando os *macrovoids*. Também observa-se que o aumento da concentração de TiO₂ gera diminuição gradual da espessura dos *macrovoids*. Esse comportamento também foi observado por Yurekli⁷ no estudo da adição de nanopartículas de zeolite em membranas de polisulfona. Os estudos de Bidsorkhi *et al.*²⁷ demonstraram que a adição de nanopartículas de TiO₂ na matriz polimérica resultou no aumento de *macrovoids* nas membranas, devido ao aumento da hidrofilicidade da solução polimérica, resultando no aumento do fluxo de não-solvente no sistema aumentando a dimensão dos poros.

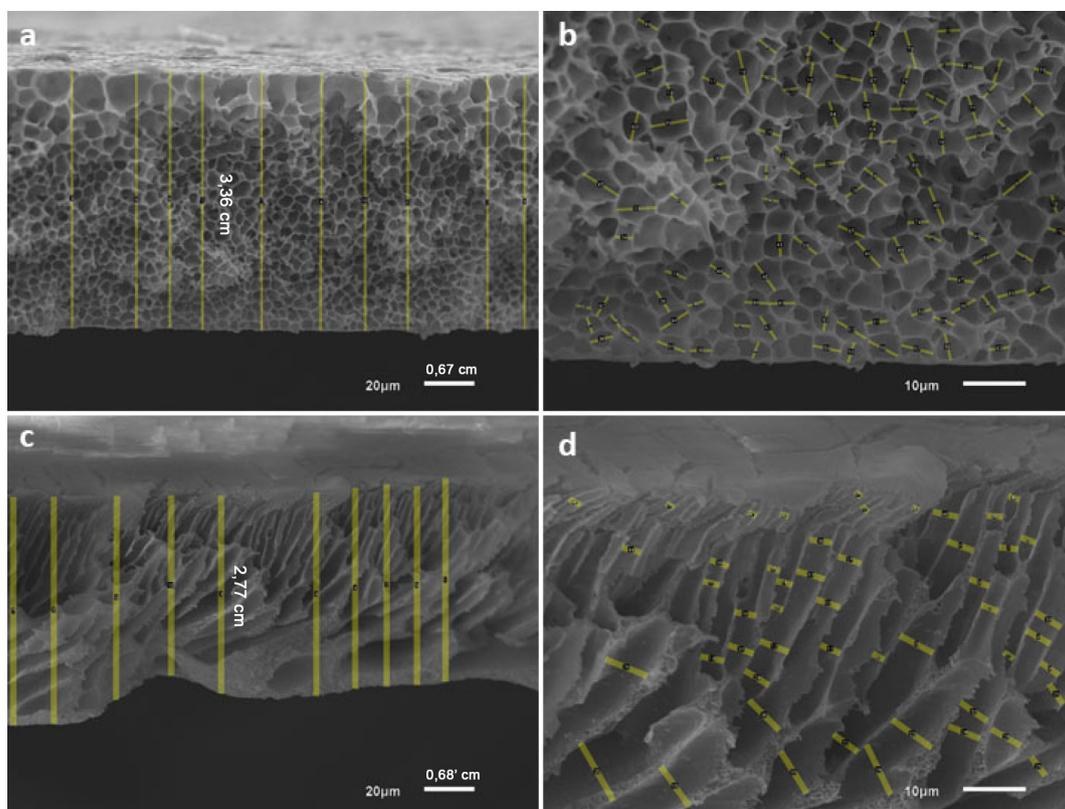


Figura 11. MEV da seção transversal das membranas de PSf pura (a e b) e PSf 5% TiO₂ (c e d) com a análise da espessura da membranas e dimensão dos poros realizada pelo software ImageJ

A membrana PSf pura apresenta estrutura esponjosa assimétrica, com poros do tipo célula fechada. O diâmetro dos poros foi estimado por análise da microscopia MEV, por meio do software ImageJ. Em média, o diâmetro é de 0,225 μm, assim classificada, segundo Asad *et al.*,²⁸ como uma membrana de microfiltração com estrutura isotrópica. A membrana de 5% de TiO₂ apresentou *macrovoids* com largura média entre 3 e 4 μm. Já a espessura das membranas foram de 0,1 e 0,08 mm para a PSf pura e PSf 5%, respectivamente.

4. Conclusões

A rota solvotérmica utilizada para a síntese permitiu a produção de nanopartículas de TiO₂, no qual os resultados de difração de raios X e espectroscopia Raman indicaram a formação de nanocristais de TiO₂ na fase anatase.

Após a obtenção da nanopartícula, as membranas foram preparadas *via* inversão de fase e estudada a influência na estrutura da membrana, com a incorporação de TiO₂ na matriz polimérica. Nos espectros de infravermelho das membranas compostas, pôde-se observar as bandas referentes à polisulfona, com redução da intensidade das bandas nos espectros com a adição do óxido de titânio. Os resultados por difração de raios X indicaram alterações nos padrões de DRX, com um pico adicional em torno de 25,44°, correspondente ao pico de TiO₂ na fase anatase. O estudo da

morfologia das membranas por MEV mostrou que a adição das nanopartículas de TiO₂ levou à formação de *macrovoids*.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao LabPetro (UFES, Brasil) pela realização das análises de TG-DTG, DRX e FTIR termo de Cooperação nos. 5900.0112399.19.9). Ao Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins (LUCCAR, UFES) pelas análises de MEV e MET. Agradecemos também ao periódico CAPES. O presente trabalho foi realizado com apoio financeiro da FAPES.

Referências Bibliográficas

1. Warsinger, D. M.; Chakraborty, S.; Tow, E. W.; Plumlee, M. H.; Bellona, C.; Loutatidou, S.; Karimi, L.; Mikelonis, A. M.; Achilli, A.; Ghassemi, A.; Padhye, L. P.; Snyder, S. A.; Curcio, S.; Vecitis, C. D.; Arafat, H. A.; Lienhard, J. H.; A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse. *Progress in Polymer Science* **2018**, *81*, 209. [[Crossref](#)]
2. Amado, F. D. R.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006. [[Link](#)]
3. Judd, S.; *The MR Book: Principles and applications of membranes bioreactors for water and wastewater treatment*, 2a. ed., Elsevier: Oxford, 2011.

4. Leong, S.; Razmjou, A.; Wang, K.; Hapgood, K.; Zhang, X.; Wang, H.; TiO₂ based photo catalytic membranes: A review. *Journal of Membrane Science* **2014**, *472*, 167. [[Crossref](#)]
5. Molinari, R.; Lavorato, C.; Argurio, P.; Recent progress of photo catalytic membrane reactors in water treatment and in synthesis of organic compounds. A review. *Catalysis Today* **2017**, *281*, 144. [[Crossref](#)]
6. Narducci, R.; Chailan, J.-F.; Fahs, A.; Luca Pasquini, M. L. di V.; Knauth, P.; Mechanical properties of anion exchange membranes by combination of tensile stress-strain tests and dynamic mechanical analysis. *Journal of Polymer Science Part B - Polymer Physics* **2016**, *54*, 1180. [[Crossref](#)]
7. Yurekli, Y.; Removal of heavy metals in wastewater by using zeolite nano-particles impregnated polysulfone membranes. *Journal of Hazardous Materials* **2016**, *309*, 53. [[Crossref](#)]
8. Kamal, N.; Kochkodan, V.; Zekri, A.; Ahzi, S.; Polysulfone membranes embedded with halloysites nanotubes: Preparation and properties. *Membranes* **2020**, *10*, 2. [[Crossref](#)]
9. Xu, H.; Ding, M.; Chen, W.; Li, Y.; Wang, K.; Nitrogen-doped GO/TiO₂ nanocomposite ultrafiltration membranes for improved photocatalytic performance. *Separation and Purification Technology* **2018**, *195*, 70. [[Crossref](#)]
10. Kamali, M.; Suhas, D. P.; Costa, M. E.; Capela, I.; Aminabhavi, T. M.; Sustainability considerations in membrane-based technologies for industrial effluents treatment. *Chemical Engineering Journal* **2019**, *368*, 474. [[Crossref](#)]
11. Dalmaschio, C. J.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de São Carlos, 2012. [[Link](#)]
12. Conti, P. P.; Scopel, E.; Leite, E. R.; Dalmaschio, C. J.; Nanostructure morphology influences in electrical properties of titanium dioxide thin films. *Journal of Materials Research* **2020**, *35*, 3012. [[Crossref](#)]
13. Lima, R. P. W.; Pereira, T. M. C.; Silva Filho, E. A. da.; Polyamide 11 porous films by Nips: the influence of miscibility and polymer crystalline formation in porous structure and morphology. *Química Nova* **2021**, *44*, 675. [[Crossref](#)]
14. Scopel, E.; Meireles, C. S.; Dalmaschio, C. J.; *Em Acetato De Celulose Para A Valorização De Resíduos Agroindustriais*. Atena Editora: Belo Horizonte, 2019, cap. 25. [[Crossref](#)]
15. Muniz, F. T. L.; Miranda, M. A. R.; Morilla Dos Santos, C.; Sasaki, J. M.; The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances* **2016**, *A72*, 385. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
16. Jia, C.; Dong, T.; Li, M.; Wang, P.; Yang, P.; Preparation of anatase/rutile TiO₂/SnO₂ hollow heterostructures for gas sensor. *Journal of Alloys and Compounds* **2018**, *769*, 521. [[Crossref](#)]
17. Banfield, J. F.; Zhang, H.; Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. *Journal of Materials Chemistry* **1998**, *8*, 2073.
18. Bertolotti, F.; Vivani, A.; Moscheni, D.; Ferri, F.; Cervellino, A.; Masciocchi, N.; Guagliardi, A.; Structure, Morphology, and Faceting of TiO₂ Photocatalysts by the Debye Scattering Equation Method. The P25 and P90 Cases of Study. *Nanomaterials* **2020**, *10*, 743. [[Crossref](#)]
19. Lin, H.; Huang, C. P.; Li, W.; Ni, C.; Shah, S. I.; Tseng, Y. H.; Size dependency of nanocrystalline TiO₂ on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol. *Applied Catalysis B: Environmental* **2006**, *68*, 1. [[Crossref](#)]
20. Li, D.; Song, H.; Meng, X.; Shen, T.; Sun, J.; Han, W.; Wang, X.; Effects of particle size on the structure and photocatalytic performance by alkali-treated TiO₂. *Nanomaterials* **2020**, *10*, 546. [[Crossref](#)]
21. Li Bassi, A.; Cattaneo, D.; Russo, V.; Bottani, C. E.; Barbarini, E.; Mazza, T.; Piseri, P.; Milani, P.; Ernst, F. O.; Wegner, K.; Pratsinis, S. E.; Raman spectroscopy characterization of titania nanoparticles produced by flame pyrolysis: The influence of size and stoichiometry. *Journal of Applied Physics* **2005**, *98*, 074305. [[Crossref](#)]
22. Santos, M. S.; Freitas, J. C. C.; Dalmaschio, C. J.; Designed single-phase ZrO₂ nanocrystals obtained by solvothermal syntheses. *CrystEngComm* **2020**, *22*, 1802. [[Crossref](#)].
23. Conti, P. P.; *Monografia de Conclusão de Curso*, Universidade Federal do Espírito Santo, 2016. [[Link](#)]
24. Nguyen, H. T. V.; Ngo, T. H. A.; Do, K. D.; Nguyen, M. N.; Dang, N. T. T.; Nguyen, T. T. H.; Vien, V.; Vu, T. A.; Preparation and characterization of a hydrophilic polysulfone membrane using graphene oxide. *Journal of Chemistry* **2019**, *2019*, 15. [[Crossref](#)]
25. Mbuli, B. S.; Mahlambi, M. M.; Ngila, C. J.; Moutloali, R. M.; Polysulfone ultrafiltration membranes modified with carbon-coated alumina supported ni-TiO₂ nanoparticles for water treatment: synthesis, characterization and application. *Journal of Membrane Science and Research* **2019**, *5*, 222. [[Crossref](#)]
26. Kuvarega, A. T.; Khumalo, N.; Dlamini, D.; Mamba, B. B.; Polysulfone/N,Pd co-doped TiO₂ composite membranes for photo catalytic dye degradation. *Separation and Purification Technology* **2018**, *191*, 122. [[Crossref](#)]
27. Silva, A. F. P.; Araújo, E. M.; Lira, H. de L.; Ferreira, R. da S. B.; Medeiros, V. da N.; Oliveira, S. S. L.; Synthesis of Polysulfone / Alumina hollow fiber membranes for water treatment in the presence of indigo blue dye. *Research, Society and Development* **2019**, *10*, e18610110863. [[Crossref](#)]
28. Asad, A.; Sameoto, D.; Sadrzadeh, M.; *Em Nanocomposite Membranes for Water and Gas Separation*; Sadrzadeh, M.; Mohammadi, T., eds; Elsevier, 2020, cap. 1. [[Crossref](#)]