

**UNESP - Universidade Estadual Paulista
Campus de Araraquara
Programa de Pós-Graduação em Química**

Thais Silva do Amaral

**Membranas de biocelulose como substrato para o crescimento de
nanofios de ZnO: síntese e aplicação**

**Araraquara
2016**

Thais Silva do Amaral

Membranas de Biocelulose como substrato para o crescimento de Nanofios de ZnO:
Síntese e Aplicação

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Sidney José Lima
Ribeiro

Coorientador: Prof. Dr. Hernane Barud

Araraquara
2016

FICHA CATALOGRÁFICA

A485m Amaral, Thais Silva do
 Membranas de biocelulose como substrato para o
 crescimento de nanofios de ZnO: síntese e aplicação / Thais
 Silva do Amaral. – Araraquara : [s.n.], 2016
 75 f. : il.

 Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual
Paulista, Instituto de Química
 Orientador: Sidney José Lima Ribeiro
 Coorientador: Hernade da Silva Barud

 1. Nanoestruturas. 2. Dispositivos piezoelétricos.
 3. Celulose. 4. Óxido de zinco. 5. Corantes. I. Título.

Elaboração: Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Biblioteca do Instituto de Química, Unesp, câmpus de Araraquara

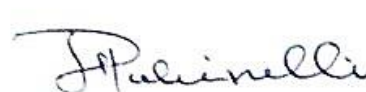
THAIS SILVA DO AMARAL

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestra em Química.

Araraquara, 12 de maio de 2016.

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro (Orientador)
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP


Profª Drª Sandra Helena Pulcinelli
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP


Profª. Drª. Rogéria Rocha Gonçalves
Faculdade de Filosofia Ciências e Letras / USP / Ribeirão Preto - SP

DADOS CURRICULARES

Identificação

Nome: Thais Silva do Amaral

Nome em citações bibliográficas: Amaral, Thais Silva do

ENDEREÇO PROFISSIONAL

Avenida Prof.Francisco Degni,55

Bairro: Quitandinha

CEP: 14800-060

Araraquara-SP

Departamento de química geral e inorgânica

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2010 – 2014 - Bacharelado em química. Universidade Estadual Paulista, Instituto de química, Araraquara.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos publicados em periódicos

BARUD, HÉLIDA GOMES DE OLIVEIRA; BARUD, HERNANE DA S. ; CAVICCHIOLI, MAURÍCIO ; **AMARAL, THAIS SILVA DO** ; JUNIOR, OSMIR BATISTA DE OLIVEIRA ; SANTOS, DIEGO M. ; PETERSEN, ANTONIO LUIS DE OLIVEIRA ALMEIDA ; CELES, FABIANA ; BORGES, VALÉRIA MATOS ; OLIVEIRA, CAMILA INDIANI DE ; OLIVEIRA, POLLYANNA FRANCIELLI DE ; FURTADO, RICARDO ANDRADE ; TAVARES, DENISE CRISPIM ; RIBEIRO, SIDNEY J.L. . PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF A BACTERIAL CELLULOSE/SILK FIBROIN SPONGE SCAFFOLD FOR TISSUE REGENERATION. Carbohydrate Polymers , v. 128, p. 41-51, 2015.

Dedicatória

Aos meus pais que me ajudaram a estar onde estou hoje.

A todos os cientistas que tentam achar respostas e as encontram em forma de perguntas.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente aos meus pais, Maria Ângela e Marco Antônio, que sempre me deram todo o apoio durante minha vida e formação.

Ao Professor Doutor Sidney José Lima Ribeiro pelo acolhimento no seu grupo de pesquisa e todo o suporte e ajuda dispensados.

Ao Professor Doutor Hernane S. Barud, pela amizade, e também por todo o entusiasmo, participação e preocupação com a minha formação acadêmica.

Ao Professor Doutor Juan R. Rodriguez e Doutor Luiz pela ajuda dispensada no início do projeto.

A Julieta, Whiro e Ramón pela companhia e simpatia durante minha estadia em Lima.

Ao Professor Doutor Cid Bartolomeu de Araújo e Doutor André Moura pela ajuda, bom humor e infinita paciência com os testes de Random Laser.

A Raquel pela amizade, acolhimento e cuidados dispensados durante minha estadia em Recife.

Ao Professor Doutor Marco Cremona, Doutor Rogério Valaski e Doutora Aline F. Vieiro pelo cuidado, companheirismo, bom humor, paciência e auxílio com os testes de células fotovoltaicas e fotodegradação.

A Alessandra e Margareth pela ajuda durante minha estadia no Rio de Janeiro.

Ao Doutor Wagner Bastos pela ajuda e ensinamentos com os sistemas piezoelétricos.

Ao grupo do Professor Doutor Marco Pimenta (UFMG) pelo fornecimento dos nanotubos de carbono.

Ao nanofotógrafo Diego pelas boas conversas durante as medidas de microscopia.

Aos meus companheiros de grupo Robson, Molíria, Lais Galvão, Juliana, Fernando, João, Lais Roncalho, Lívia, Mariana, Rafael, Tércio, Araketo e Maurício por toda ajuda e companheirismo durante o mestrado.

Ao meu namorado Irã por todo o companheirismo, parceria, amizade e encorajamento durante tantos momentos da minha vida, fazendo-a ficar mais leve com seu otimismo inabalável.

Aos meus tios, avós, primos e sogros pelo amor, incentivo e companhia.

Aos meus queridos amigos de faculdade: Dexter e Gabi por todos os momentos que dividimos.

Aos meus amigos de Franca: Felipe, Ana Flávia, Luisa, Leandro e Marina, por sempre estarem comigo e serem minha eterna turma do cursinho.

Aos meus amigos da galerinha do mal: Jujuba, Toko, Carol, Phill, Seiti, Noele, Ives, Mari, Tio Darwin e Tia Neide pelos momentos da vida compartilhados com muitas risadas e felicidade.

Aos meus amigos do tecido acrobático: Camila (por me apresentar ao tecido com seu jeito cativante de ensinar), Amanda, Grazi, Dani, Carol, Dri, Banana, Mari, Alice, Gui e Daniel, pela extraordinária companhia e por transformarem minhas semanas em momentos mais felizes.

Aos meus amigos dos Doutores Panaceia por todo o aprendizado e companhia aos Domingos.

Aos meus companheiros de república ao longo dos anos: Paula, Jemima, Renata, Vanessa, Maísa, Aninha, Rebeca, Marcelo, Juliana, Rute, Jonas, Lívia, Ovídeo, Thales e Karine por todas as risadas e pela vida compartilhada.

A CAPES pela bolsa concedida.

“O conhecimento humano é uma busca sem fim, que leva a resultados provisórios – não à verdade”.

A torre de babel científica - Roberto de Andrade Martins

Resumo

Polímeros derivados do petróleo como polietileno tereftalato (PET) e polietileno naftalato (PEN), são utilizados em larga escala como substratos em diversos dispositivos eletrônicos. A crescente preocupação com o meio ambiente nos leva a buscar alternativas sustentáveis na utilização de materiais para fabricação de novas tecnologias. Neste trabalho, com o intuito de avaliar a viabilidade da substituição destes substratos por polímeros naturais, foi explorada uma biocelulose, a celulose bacteriana (CB), secretada por bactérias *Acetobacter xylinum*, que é um polímero de obtenção “verde”, não gerando resíduos ou altos impactos ambientais para ser produzida, além de possuir características desejáveis para ser utilizado como substrato em novos materiais, como resistência mecânica com módulo de Young de 134 GPa, tamanho nanométrico das fibras e transparência. Membranas funcionais foram obtidas pelo crescimento de nanofios de óxido de zinco na sua superfície. Os nanofios de ZnO foram obtidos com comprimento médio de $1,69 \pm 0,08 \mu\text{m}$ e diâmetro de $37,2 \pm 4,2 \text{ nm}$. Os materiais foram avaliados estruturalmente pela Difratometria de Raios-x (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM), e quimicamente utilizando Espectroscopia de Espalhamento Raman e Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FT-IR). Também foram realizadas medidas de Impedância Elétrica e Análise termogravimétrica (TG/DTG). Por fim os materiais foram testados em três diferentes aplicações: como membrana para fotodegradação de corantes, sensor piezoelétrico e substrato removível para obtenção de fios de ZnO não suportados que se mostraram aplicações viáveis para o material.

Palavras-chave: Nanofios de óxido de zinco. Celulose bacteriana. Fotodegradação de corantes. Sensor piezoelétrico. Nanofios de óxido de zinco não suportados.

Abstract

Petroleum-derived polymers such as Polyethylene Terephthalate (PET) and Polyethylene Naphthalate (PEN), are largely used as substrates in various electronic devices. The growing concern with the environment leads us to seek sustainable alternatives in the use of materials for the manufacture of new technologies. In this work, in order to assess the feasibility of replacing these substrates by natural polymers, bacterial cellulose (BC) was explored, secreted by bacteria *Acetobacter xylinum* is a “green” polymer that don’t generate waste or high environmental impacts to be produced, and has desirable characteristics for use as new substrate materials, such as mechanical strength with Young's modulus of 134 Gpa, nano-sized fibers and transparency. Functional membranes were prepared by growing ZnO nanowires on the BC dried membranes surface. The obtained ZnO nanowires presented an average length of 1.69 ± 0.08 μ m and diameter of 37.2 ± 4.2 nm. Materials were evaluated structurally by X-ray Diffraction (XRD) and High-resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM), chemically using Raman Scattering spectroscopy and Vibrational Spectroscopy in the Infrared Region (FT-IR). Electrical Impedance measurements and thermal gravimetric analysis (TG / DTG) were performed as well. Finally the materials were tested in three different applications: as a membrane for dyes photodegradation, piezoelectric sensor and removable substrate for obtaining unsupported ZnO nanowires that are viable applications for the material.

Key words: Zinc oxide nanowires. Bacterial cellulose. Dye photodegradation. Piezoelectric sensor. Unsupported zinc oxide nanowires.

Lista de figuras

Figura 1 - Unidade estrutural da celulose.....	15
Figura 2 - Membrana de celulose bacteriana hidratada produzida em meio de cultura estático por 72 horas.	16
Figura 3 - Nanoestruturas de óxido de zinco de formatos variados, obtidas por diferentes rotas sintéticas.....	20
Figura 4 - Modelo estrutural da wurtzita para o ZnO.	221
Figura 5 - Cristal de ZnO com os planos polares e não polares.	23
Figura 6 - Formação de filmes de sementes de ZnO através da síntese por sol gel.....	24
Figura 7 - Esquema de formação dos núcleos de crescimento de ZnO.....	26
Figura 8 - Poluição de indústrias têxteis em afluentes.....	27
Figura 9 - Esquema do método de crescimento dos nanofios de óxido de zinco sobre celulose bacteriana.	34
Figura 10 - Molde para delimitação da área de trabalho do sensor piezoelétrico.	34
Figura 11 - Representação do reator de fotodegradação de corantes.....	35
Figura 12 - Fotos dos substratos CB, CB/ZnO, CB/NTC e CB/ZnO/NTC.	39
Figura 13 - MEV das amostras obtidas a) CB; b) CB com nanopartículas de ZnO (sementes); c) CB/ZnO; d) CB/NTC; e) NTC e f) CB/ZnO/NTC	41
Figura 14 - Espectroscopia de dispersão em energia de raios x para: a) membrana de celulose pura e b) membrana de CB recoberta com nanofios de ZnO.	42
Figura 15 - Foto dos substratos CB/ZnO após 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos de síntese.	44
Figura 16 - MEV para os fios de ZnO crescidos em celulose bacteriana crescidos em diferentes intervalos tempos: a) 10 min.; b) 20 min.; c) 30min.; d) 40 min.; e) 50 min. e f) 60 min.	45
Figura 17 - Difractometria de raios-x para as amostras CB/ZnO/NTC, CB/ZnO, CB/NTC e CB.	48
Figura 18 - HRTEM de nanofios de óxido de zinco.	49
Figura 19 - FT-IR dos substratos (a) CB; (b) CB/ZnO; (c) CB/NTC/ZnO; (d) CB/NTC e (e) NTC.	50
Figura 20 - Espectroscopia Raman para os substratos CB, CB/ZnO, CB/NTC e CB/ZnO/NTC	53
Figura 21 - Representação da interação entre a celulose e as nanopartículas de ZnO	52
Figura 22 - Detalhe do espectro Raman de CB/NTC mostrando as bandas relativas aos nanotubos de carbono em detalhes.	54
Figura 23 - TG/DTG para as amostras CB/ZnO e CB/ZnO/NTC.	56
Figura 24 - Espectro de emissão para CB, CB/ZnO e CB/ZnO/NTC.	58
Figura 25 - Espectro de emissão para os substratos CB/ZnO/NTC com concentrações de nanotubos de carbono de 0,03%; 0,02%; 0,01% e 0,005%.....	59
Figura 26 - Microscopia eletrônica de varredura dos nanofios submetidas a queima a: a) 600°C superfície e b) 600 °C lateral; c) 700°C e d) 800°C.	61
Figura 27 - Estrutura química da Rodamina B.....	62
Figura 28 - Concentração e concentração equivalente de Rodamina B com o tempo.....	63
Figura 29 - Sensor piezo elétrico montado.....	65

Lista de Tabelas

Tabela 1: Compósitos de celulose bacteriana com suas propriedades e possíveis aplicações.....	18
Tabela 2: Comprimento e diâmetro dos nanofios de ZnO de acordo com o número de camadas semente.....	43
Tabela 3: Índice de cristalinidade da celulose para os compósitos CB, CB/ZnO, CB/NTC, CB/ZnO/NTC.	47
Tabela 4: Condutividade das amostras CB/ZnO/NTC, CB/ZnO e CB/ZnO/sementes.....	59

Sumário

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Substratos poliméricos flexíveis como matrizes multifuncionais.....	14
1.2	Celulose bacteriana	15
1.2.1	Compósitos de celulose bacteriana.....	17
1.3	Óxido de zinco.....	19
1.3.1	Síntese dos nanofios de ZnO	21
1.4	Propriedades e Aplicações do ZnO	26
1.4.1	Síntese de nanofios de ZnO não suportados	26
1.4.2	Óxido de zinco na fotodegradação de corantes	27
1.4.3	Óxido de zinco e os dispositivos piezoelétricos.....	29
2	OBJETIVOS	31
2.1	Objetivos específicos	31
3	METODOLOGIA	32
3.1	Preparação das membranas de celulose bacteriana.....	32
3.2	Preparação da suspensão de nanotubos de carbono.....	32
3.3	Incorporação nas membranas de CB	32
3.4	Método de crescimento dos nanofios de óxido de zinco.....	33
3.5	Isolamento dos nanofios de óxido de zinco por queima.....	34
3.6	Montagem do sensor piezoelétrico.....	34
3.7	Fotodegradação de corantes	35
4	MÉTODOS DE ANÁLISE	36
4.1	Microscopia Eletrônica (varredura e transmissão) e Espectroscopia de dispersão em energia de Raios X (EDS).....	36
4.2	Análise Térmica (TG-DTA).....	36
4.3	Difratometria de Raios X (DRX).....	36
4.4	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FT-IR).....	36
4.5	Espectroscopia de Espalhamento Raman	37
4.6	Espectroscopia de Fotoluminescência	37
4.7	Espectrofotômetro UV-Vis.....	37
4.8	Medidas de comprimento dos nanofios	37
4.9	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM).....	37
4.10	Medidas de resistividade.....	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39

5.1	Caracterização morfológica	39
5.1.1	Influência da variação do número de camadas semente no crescimento dos fios de ZnO	42
5.1.2	Influência da variação do tempo de síntese no crescimento dos fios de ZnO	44
5.2	Análise estrutural	46
5.2.1	Difratometria de raios X	46
5.2.2	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução	49
5.3	Caracterização estrutural	49
5.3.1	Espectroscopia vibracional na região do Infra Vermelho FT-IR	49
5.3.2	Espectroscopia de espalhamento Raman	50
5.4	Análise térmica.....	54
5.5	Espectroscopia de fotoluminescência	57
5.6	Resistividade das membranas	59
5.7	Aplicações dos materiais obtidos.....	60
5.7.1	Isolamento dos nanofios de óxido de zinco	60
5.7.2	Fotocatálise (Fotodegradação de Rodamina B)	62
5.7.3	Sensor piezoelétrico	65
6	CONCLUSÕES.....	66
	REFERÊNCIAS.....	67

1 INTRODUÇÃO

1.1 Substratos poliméricos flexíveis como matrizes multifuncionais

Nos dias atuais a preocupação com o meio ambiente tem se tornado cada vez maior e a criação de materiais biodegradáveis e sustentáveis tem sido alvo de discussões em todo o mundo.¹⁻² No desenvolvimento de novos materiais como eletrônicos, sensores, células fotovoltaicas e biomedicina é indispensável a utilização de um substrato que irá suportar camadas responsáveis pelo funcionamento dos dispositivos, ou até mesmo ser uma parte funcional dos mesmos.³⁻⁴

A tecnologia predominante no desenvolvimento de substratos flexíveis, principalmente para eletrônicos, são polímeros, devido a sua transparência, flexibilidade e custo reduzido de produção. Os polímeros mais utilizados são o polietileno tereftalato (PET), poliétersulfona (PES) e o polietileno naftalato (PEN), pois possuem resistência a solventes, o que pode aumentar a vida útil do material, conjuntamente com a vantagem de possuir transparência, característica importante na aplicação em materiais que necessitem a passagem de luz, como LEDs (Diodo emisso de luz), células fotovoltaicas e displays em geral.³

No intuito de substituir esses substratos por versões ecologicamente corretas, cuja produção não gere resíduos nocivos ao meio ambiente, seja de simples preparação e ainda mantenha a flexibilidade do material, alguns biopolímeros podem ser utilizados.

Um biopolímero natural que pode ser utilizado como substrato flexível é a quitosana, um polissacarídeo linear obtido a partir da desacetilação da quitina, polissacarídeo encontrado em paredes celulares de crustáceos, fungos e algas, como mostra o trabalho de Fernandes et al. onde foram obtidos filmes de quitosana/celulose transparentes, com resistência térmica e com ótimas propriedades mecânicas quando comparado ao filme de quitosana puro.⁵

Até mesmo bases de DNA, como a guanina, citosina e adenina podem ser utilizadas na formação de filmes finos para eletrônica e fotônica por possuírem estabilidade térmica, resistência a solventes orgânicos e à umidade.⁶

A celulose também tem sido explorada como substrato e possui potencial para uso em novos materiais biodegradáveis. No trabalho de Zhou et al. nanocristais de

celulose foram utilizados na criação de uma base para montagem de uma célula fotovoltaica reciclável que demonstrou ser eficiente na conversão de energia.⁷

Os poros da celulose podem ser utilizados como um nanoreator e auxiliar na síntese de nanopartículas, como mostra Junhui He et al. com a síntese de nanopartículas de metais nobres, como prata, ouro, platina e paládio que são feitas dentro dos poros de membranas de celulose. A utilização do material tem como vantagem a fácil incorporação dos íons metálicos e dos agentes redutores nos poros, bem como a remoção de subprodutos indesejados.⁸

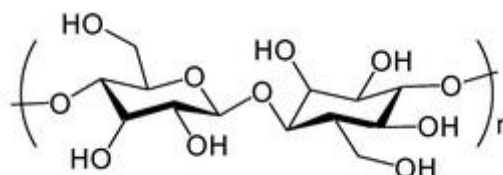
No trabalho de Barud et al. a biocelulose, celulose bacteriana, foi utilizada em forma de membranas úmidas, como substrato na preparação de nanopartículas de sílica com 20-30 nm de diâmetro que puderam ser isoladas através da queima do compósito final.⁹

Neste trabalho a celulose bacteriana, será investigada para a utilização como substrato polimérico flexível para a síntese de nanofios de óxido de zinco e obtenção de um material com potencial para aplicações multifuncionais.

1.2 Celulose bacteriana

A celulose bacteriana (CB) é uma biocelulose, cujo exopolissacarídeo é produzido por várias espécies de bactérias do gênero *Gluconacetobacter*, que possui estrutura química idêntica a celulose vegetal, glicoses em ligações β em cadeia (Fig.1), porém a principal diferença é que o polissacarídeo secretado é livre de lignina, pectina e hemiceluloses.¹⁰

Figura 1 - Unidade estrutural da celulose

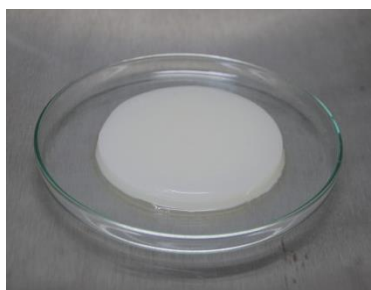


Fonte: Extraída de BIOQUÍMICA/POLISSACARÍDEOS.¹¹

A bactéria *Acetobacter xylinum* (*Gluconacetobacter xylinus*) é uma bactéria gram- negativa, não patogênica, aeróbica, pertencente à família *Acetobacteraceae* é capaz de converter glicose, glicerol e outros substratos orgânicos, em uma membrana de celulose gelatinosa, em poucos dias. Há diversas teorias que tentam explicar a produção de celulose, algumas sugerem que as bactérias secretam celulose como um meio de crescer em contato com o rico oxigênio na superfície do ambiente¹², outras que a membrana seria uma barreira física de proteção contra a radiação UV além de possibilitar fácil acesso aos nutrientes do meio através de difusão.¹³⁻¹⁴

A membrana produzida é semi-transparente (Fig.2), intumescida com cerca de 99% de água, com nanofibrilas de diâmetro entre 2-4 nm, possui baixo coeficiente de expansão (comparável com o do vidro)¹⁵, porosidade, elevada capacidade de retenção de água, moldabilidade, biodegradabilidade e excelente biocompatibilidade.¹⁶

Figura 2 - Membrana de celulose bacteriana hidratada produzida em meio de cultura estático por 72 horas.



Fonte: Próprio autor.

Filmes auto suportáveis de celulose podem ser produzidos através da secagem das membranas úmidas entre duas superfícies planas. As membranas secas possuem módulo de Young que varia entre 15~30 GPa com um índice de cristalinidade de aproximadamente 80%¹⁶, dependendo do modo de secagem.¹⁷

A celulose bacteriana é um material importante na criação de novas tecnologias, pois provém de fontes renováveis. Quando comparada aos métodos de obtenção da celulose vegetal é possível a obtenção da CB em menor tempo sem a geração de resíduos danosos ao meio ambiente. Também possui um custo de

produção reduzido quando comparado a outros materiais, como o plástico. O fato de a CB ser biodegradável, biocompatível e flexível abre portas para aplicações únicas como dispositivos descartáveis de uso na medicina e meio ambiente⁷, bem como implantes¹⁸ e dispositivos eletrônicos de baixo impacto ambiental.¹⁹⁻²⁰

Na criação e aplicação da CB em novos materiais novas propriedades devem ser exploradas dependendo das aplicações destes materiais, como por exemplo, a inserção de propriedades condutivas e óticas para o uso em eletrônicos e a adição de propriedades bactericidas para uso em biomedicina.²¹⁻⁴⁻²² Para que isso seja possível, compósitos de celulose bacteriana tem sido desenvolvidos para agregar propriedades e aumentar a gama de aplicações do material.²³

1.2.1 Compósitos de celulose bacteriana

Um compósito consiste na junção de dois tipos de materiais, a matriz e o reforço. O reforço é responsável por agregar propriedades físico-químicas e biológicas à matriz. A união sinérgica de ambos pode gerar uma propriedade que não seria alcançada individualmente pelos mesmos.²³

A celulose bacteriana é utilizada com frequência na criação de compósitos, como matriz²⁴ e reforço.²⁵ Algumas classes de compósitos podem ser obtidas com a CB, como compósitos de CB/Polímeros, onde polímeros são inseridos na matriz de celulose ou fibras de CB são inseridas em matrizes poliméricas como reforço mecânico²⁶, CB/Metais e óxidos metálicos, onde nanopartículas metálicas ou de óxidos são dispersas entre as fibras da CB²² e CB/Materiais sólidos, onde nanopartículas diversas e argilas são utilizadas em conjunto com a CB.⁹ Assim os mais variados materiais podem ser utilizados em conjunto com a celulose bacteriana a fim de se obter um material com propriedades únicas em diversas aplicações.

No trabalho de Ummartyotin et al. membranas de celulose bacteriana úmidas foram impregnadas com resina poliuretana. Após secas as membranas foram submetidas a testes na utilização das mesmas como substrato para diodo orgânico emissor de luz (OLED). O novo material compósito se mostrou apropriado para a finalidade já que possuía flexibilidade, transmitância a luz visível em cerca de 80% e estabilidade térmica de 150 °C.⁴

Para aplicação como dispositivos em opto eletrônica, Barud et. al, desenvolveram um nanocompósito orgânico-inorgânico que uniu as propriedades da CB, boemita e epóxi siloxano na obtenção de um material transparente e flexível.²⁷

Já no trabalho de Jung et al membranas de celulose bacteriana foram intumescidas com uma solução de fibroína, gerando membranas transparentes onde nanotubos de carbono foram agregados para que a membrana se tornasse condutora e um papel eletrônico foi desenvolvido.²⁸

Na tabela 1 estão apresentados outros trabalhos que exploram compósitos de celulose onde a CB é a matriz, que possuem propriedades adicionais quando comparadas a celulose pura.

Tabela 1: Compósitos de celulose bacteriana com suas propriedades e possíveis aplicações.

Material adicionado a matriz	Propriedades adquiridas	Aplicações	Referência
Polianilina	Condutividade elétrica	Sensores, dispositivos eletrônicos, eletrodos flexíveis	Muller et al. ²⁹
Nanopartículas de prata	Propriedades antimicrobianas	Aplicações biomédicas, embalagens inteligentes.	Barud et al. ²²
Óxido de grafeno	Antibacterianas, hidrofobicidade e resistência mecânica	Aplicações biomédicas	Yang et al. ³⁰
Nanopartículas de ouro	Suporte para imobilização de enzimas	Biosensores	Zhang et al. ³¹
Alginate de sódio	Hidrofilicidade	Separação de soluções	Suratago et al. ³²

Fonte: Próprio autor.

Como mostram os trabalhos citados, a celulose bacteriana possui numerosas aplicações, e neste presente trabalho foram exploradas novas propriedades que a CB adquiriu com a adição de nanoestruturas de óxido de zinco em sua superfície com a finalidade de obter um substrato que possa ser utilizado em múltiplas aplicações como sensores, fotodegradação de corantes e suporte para crescimento e isolamento de nanopartículas de ZnO.

1.3 Óxido de zinco

O zinco é encontrado na natureza mais comumente na forma de carbonato de zinco (ZnCO_3) e tem sido explorado pelos humanos ao longo dos anos para diversas finalidades. Os primeiros relatos da exploração do metal em sua forma de óxido, o óxido de zinco (ZnO), foi no ano de 2000 a.C., onde era adicionado em pomadas para tratar feridas na pele. Anos depois, entre os séculos 13 - 16 d.C. na Índia e China, o metal era utilizado em ligas para a fabricação de diversos artefatos e na cunhagem de moedas.³³ Durante a produção de bronze, minérios de zinco eram utilizados em conjunto com pedaços de cobre e carvão e um subproduto gerado era o óxido de zinco, que começou a ser purificado e utilizado em unguentos para o tratamento da pele.³⁴

A manufatura em larga escala do ZnO se deu na Alemanha em 1700 e então a França começou a utiliza-lo na fabricação de pigmentos brancos e mais tarde no século 19 começou a ser utilizado para acelerar a vulcanização da borracha.³⁵ Desde então ele vem sendo explorado por vários setores da indústria, com uma produção anual de 100.000 toneladas, onde é utilizado como aditivo de concreto, em alimentos para animais e humanos além de fazer parte da formulação de vários produtos como protetor solar, pasta de dentes, remédios e maquiagens.³⁶

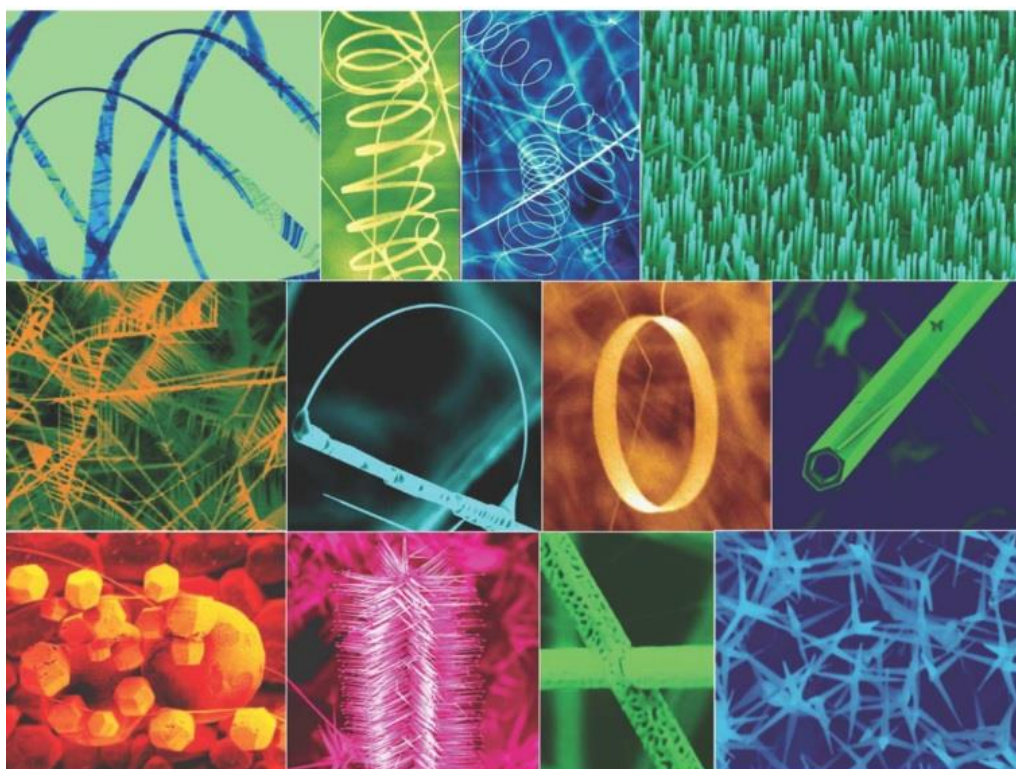
O óxido de zinco é um semicondutor do tipo n com energia de gap de 3,37 eV em temperatura ambiente, o que o torna promissor para aplicações em optoeletrônicos na faixa UV, eletrônicos transparentes e aplicações em sensores.³⁷

A crescente demanda pela diminuição do tamanho de dispositivos tecnológicos levou a criação de nanoestruturas do óxido cada vez mais reduzidas e com diversos formatos, como nanotubos, nanofios e nanoesferas, que devido a seu tamanho

possuem propriedades diferentes daquelas apresentadas quando o material está em sua forma natural, como por exemplo, um aumento da área superficial.³⁸

O óxido de zinco possui diversos formatos de nanoestruturas, cujas configurações são mais ricas do qualquer outro material conhecido.³⁷ Utilizando-se diferentes métodos de síntese uma gama de nanoestruturas podem ser obtidas (Fig.3), como nanofios ordenados³⁹, nanoanéis⁴⁰, nanotubos⁴¹, nanofitas⁴² e nanomolas.⁴³

Figura 3 - Nanoestruturas de óxido de zinco de formatos variados, obtidas por diferentes rotas sintéticas.



Fonte: Figura retirada de Wang et al..³⁷

Dentre as nanoestruturas os nanofios de ZnO tem sido uma das formas nanométricas mais exploradas pois possuem propriedades únicas, como elevada área superficial e capacidade de transporte de elétrons, que o torna um material interessante para diversas aplicações como sensores⁴⁴, em biomedicina⁴⁵, na produção de células solares⁴⁶, fotodegradação de corantes⁴⁷, preparação de materiais piezoeletrônicos⁴⁸ e eletrônicos em geral.⁴⁹

Devido a suas características diversos grupos têm explorado os nanofios de óxido de zinco em seus trabalhos. Para o uso como sensor de uréia, o trabalho de Ahmad et al. mostra como nanofios de ZnO foram produzidos verticalmente alinhados em um substrato de vidro recoberto com prata, e o material foi utilizado como sensor eletroquímico para ureia com um limite de detecção de 10 μM .⁴⁴

No trabalho de Jiang et al. a fim de encontrar um substituto para o ITO (óxido de índio e estanho) como anodo em OLEDs um filme de óxido de zinco dopado com alumínio foi depositado em um substrato de vidro, os resultados mostraram que o material tem potencial para substituir o ITO em OLEDs.⁵⁰

Neste presente trabalho será explorada a versatilidade dos nanofios de óxido de zinco com a flexibilidade da celulose bacteriana na criação de um material biodegradável flexível com as propriedades dos dois componentes unidos, para o desenvolvimento de um suporte de isolamento de nanopartículas, um sensor piezoelétrico e um substrato com fotodegradante.

1.3.1 Síntese dos nanofios de ZnO

Diversas técnicas são utilizadas para a síntese e crescimento de nanoestruturas com o formato de fios nas mais variadas composições.⁵¹

O transporte a vapor inclui a utilização de um catalisador que auxilia a redução do metal em seu óxido em altas temperaturas. No trabalho de Huang et al. a técnica foi utilizada para a obtenção de nanofios de ZnO com diâmetro variando entre 20-120 nm e comprimento entre 10 – 20 μm , utilizando-se substratos de silício recobertos com ouro como catalisador. Uma mistura de carbono e ZnO foi aquecida a 900°C em contato com os substratos, então uma fina camada de nanofios de ZnO foram depositados de forma homogênea, porém desalinhados. O controle de tamanho dos fios se dá através da mudança da alteração da espessura da camada de ouro do substrato.⁵²

Utilizando a técnica de descarga de arco Tamura et al. sintetizou nanofios de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ com comprimentos de até 100 μm e diâmetro médio de 33 nm, utilizando como precursor o pó de GaN em atmosfera de Argônio/Oxigênio na câmara de descarga de arco, onde uma descarga é gerada entre dois eletrodos e leva a formação do óxido.⁵³

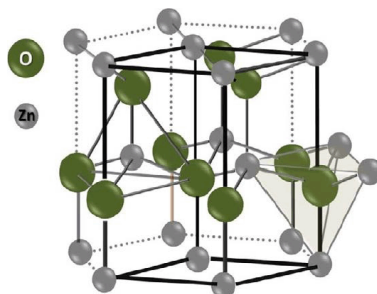
Já a técnica de ablação a laser foi utilizada por Zhang et al. para produzir nanofios de silício com diâmetro médio de 16 nm e comprimento de 100 μm . Durante a síntese um alvo de silício é atingido por um laser pulsado dentro de um tubo de quartzo que chega a uma temperatura de 1200°C, a formação dos nanofios ocorre, pois há a vaporização de espécies de silício na parede interna do tubo de quartzo.⁵⁴

No presente trabalho a síntese de nanofios de óxido de zinco foi feita através da técnica de sol-gel envolvendo o crescimento hidrotermal das nanoestruturas de ZnO a partir de sítios de nucleação depositados sobre os substratos de CB (semeadura). Este método permite o crescimento de nanofios de ZnO de uma forma simplificada quando comparada, por exemplo, as técnicas citadas anteriormente, pois não exige a utilização de equipamentos específicos, catalisadores, altas temperaturas de síntese ou atmosfera controlada.

Previamente descrito por Vayssieres et al. o método de síntese através de semeadura pode ser aplicado a diversos tipos de substratos e permite o crescimento de nanofios de ZnO na sua fase cristalográfica termodinamicamente estável, wurtzita hexagonal.⁵⁵

A wurtzita (Fig.4) pode ser descrita como um número de planos alternados compostos por íons de O_2^- e Zn^{2+} tetraedricamente coordenados ao longo do eixo C. A tetra coordenação leva a uma estrutura de desprovida de centro de inversão responsável pelas características piezoelétricas e piroelétricas do ZnO.³⁷

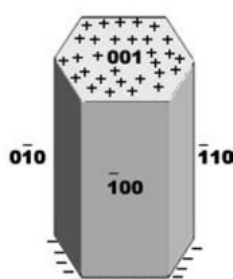
Figura 4 - Modelo estrutural da wurtzita para o ZnO.



Fonte: Extraído de Amin.⁵⁶

O ZnO na fase wurtzita também apresenta superfícies polares nos planos basais. Um plano tem a superfície carregada positivamente (Zn-(0001)) e a outra carregada negativamente (O-(0001 $\bar{1}$)) levando a um dipolo ao longo do eixo c e por consequência uma energia superficial alta (Fig.5). Os planos não polares laterais tem menor energia e são mais estáveis, levando a um crescimento termodinamicamente estável da superfície onde as faces não polares terão maior área superficial.³⁹

Figura 5 - Cristal de ZnO com os planos polares e não polares.

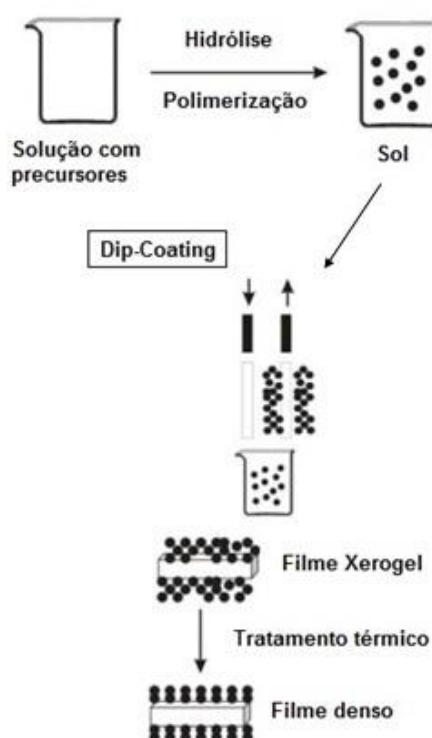


Fonte: Extraído de Sugunan et al..³⁹

A semeadura de uma superfície com nanopartículas de ZnO previamente sintetizadas possibilita o crescimento de nanofios de ZnO mais facilmente, pois os núcleos baixam a barreira termodinâmica de crescimento além de controlar a densidade, o diâmetro, auxiliar na orientação, melhorarem a razão de aspecto e uniformidade dos fios.³⁹

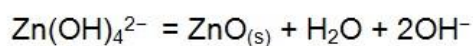
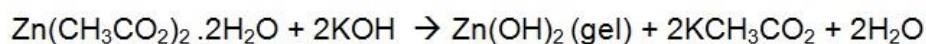
No presente trabalho as nanopartículas foram previamente sintetizadas por sol gel e depositadas na superfície dos substratos por dipcoating (Fig.6). Outras técnicas podem ser utilizadas para a semeadura de sementes, como o spray pirólise⁵⁷ e a decomposição de sais de zinco nos substratos em altas temperaturas.⁵⁸ O dip coating possui a vantagem de permitir o uso de substratos que não suportam altas temperaturas.

Figura 6 - Formação de filmes de sementes de ZnO através da síntese por sol gel.



Fonte: Adaptada de Shim.⁵⁹

A síntese das “sementes” precursora dos fios de ZnO é feita utilizando acetato de zinco como fonte de íons Zn^{2+} . A formação das “sementes” de ZnO por refluxo em metanol pode ser descrita pela reação:



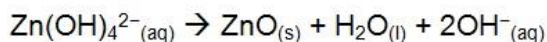
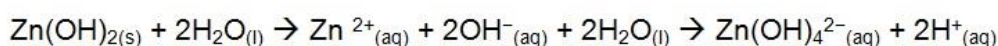
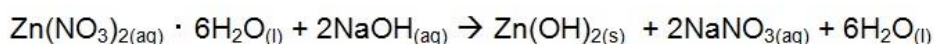
O acetato de zinco é hidrolisado com o auxílio do OH^- provindo do KOH, então devido a difusão de íons, há a formação de unidades de $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ que com leve aquecimento (60°C) vão se unindo, formando nanopartículas de ZnO.⁶⁰

A reação de formação das nanopartículas de ZnO depende de alguns parâmetros para ocorrer, tais como a concentração de água no sistema, precursores, temperatura, concentração dos reagentes e solventes utilizados.⁶¹⁻⁶²

Quanto à influência dos solventes na reação, álcoois com cadeias longas tendem a formar nanopartículas mais rapidamente do que aqueles com cadeias mais curtas. Já a temperatura influencia de modo que quanto mais alta for maior serão as partículas formadas.⁶¹ O solvente escolhido para a reação neste trabalho foi o metanol, pois o tamanho da cadeia levaria a uma nucleação controlada sem a geração de agregados, além de ser um solvente de evaporação rápida durante a etapa de colocação das sementes no substrato de CB através da técnica de dip coating.

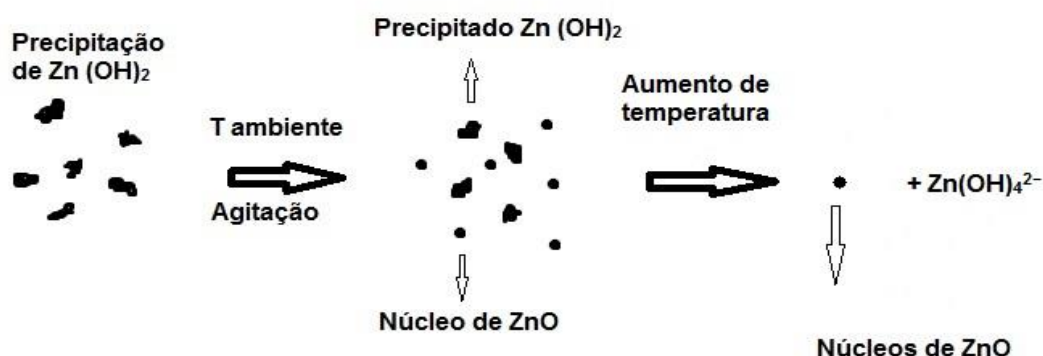
A água no sistema tem um papel importante na reação. De acordo com Hu et al. uma concentração de água de até dez vezes a concentração de Zn^{2+} é necessária para que a nucleação ocorra, além de promover a dissolução e ionização dos sais de zinco.⁶¹

O crescimento hidrotérmal dos nanofios de óxido de zinco que é gerado imergindo-se um substrato com sementes agregadas em uma solução de crescimento misturando-se acetato de zinco e hidróxido de sódio, pode ser traduzido pela seguinte reação⁶³:



O nitrato de zinco converte-se em colóides de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ em meio alcalino e parte do colóide se dissolve em Zn^{2+} e OH^- , quando a concentração dos mesmos atinge a supersaturação, núcleos de ZnO são formados (Fig.7), após a filtração para a remoção do excesso de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ a solução com os núcleos de ZnO e o precursor $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ é utilizada para a cristalização dos fios. Com o aumento da temperatura a 90°C os precursores vão se unindo guiados pela camada semente ao longo do eixo c, o que resulta no crescimento dos nanofios de óxido de zinco.⁶³

Figura 7 - Esquema de formação dos núcleos de crescimento de ZnO.



Fonte: Próprio autor.

A variação de condições experimentais como temperatura e concentração dos precursores permite um controle da velocidade de crescimento e morfologia dos nanofios.³⁹

1.4 Propriedades e Aplicações do ZnO

1.4.1 Síntese de nanofios de ZnO não suportados

Nanofios de óxido de zinco são estruturas versáteis, possuindo alta área superficial⁶⁴, fotoluminescência em temperatura ambiente⁶⁵, capacidade de transporte de elétrons⁶⁶ e variabilidade de tamanhos.⁶⁷ Podem ainda, ser aplicáveis em fotodetectores ultravioleta⁶⁸, sensores⁴⁴ e células fotovoltaicas.⁶⁹

A maior parte das sínteses de nanofios isolados de ZnO relatadas, envolvem a presença de um substrato onde as estruturas crescem. Geralmente para conseguir fios não suportados, as sínteses envolvem a utilização de catalisadores, como ouro⁵² e carbono, e sistemas em alta pressão.⁷⁰ Por sua vez, os catalisadores utilizados nestas rotas sintéticas são usualmente tóxicos ao meio ambiente, podem gerar a corrosão da parede do reator e ainda apresentar carência de especificidade (gerando produtos secundários indesejáveis), além de causar problemas como a contaminação do produto resultante. Assim, o descarte e/ou recuperação do

catalisador é um processo caro e difícil, uma vez que os catalisadores também se tornam os poluentes da síntese.⁷¹

Os processos benignos ao meio ambiente envolvem a obtenção de produtos pelo uso de reagentes que não sejam tóxicos e cuja quantidade de resíduos gerados seja baixa bem como um custo de produção reduzido.

A fim de se obter um método ambientalmente limpo e simplificado na obtenção de nanopartículas, neste trabalho é proposto um método de síntese de nanofios de ZnO isolados que utiliza a membrana de CB como um substrato removível a partir de queima, como já foi feito antes por Barud et al. na obtenção de nanopartículas de sílica.⁹

1.4.2 Óxido de zinco na fotodegradação de corantes

A relação do homem com as técnicas de tingimento e utilização de corantes extraídos de frutas, vegetais e animais datam de tempos remotos, com registros datados em 3500 a.C.. Com o passar dos anos os corantes naturais foram substituídos por sintéticos, em cores mais diversificadas e maior durabilidade. Como resultado, os corantes passaram a ser utilizados em larga escala e hoje são um problema ambiental (Fig.8), onde do total de poluição gerado por um indústria na água, cerca de 20% vem de práticas de tingimento.⁷²

Figura 8 - Poluição de indústrias têxteis em afluentes.



Fonte: Extraído de Brindley.⁷³

Uma das formas de tratar a poluição de corantes da água é a fotodegradação, onde um óxido metálico, geralmente um semicondutor, é utilizado para acelerar o processo de oxidação do corante sob incidência de luz. Semicondutores comumente utilizados são o TiO_2 e o ZnO , que quando estão em sua forma nanométrica tendem a ser mais eficientes devido a um aumento na área superficial levando a maior adsorção de corantes e consequentemente a uma degradação mais rápida.⁷⁴⁻⁷⁵

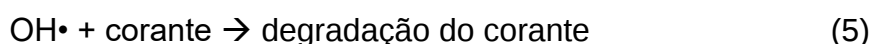
O ZnO tem sido explorado na degradação de corantes em diversas formas. No trabalho de Zeng et al. nanodiscos e nanofios de ZnO são utilizados na degradação de Rodamina B, e após 8 horas sob radiação UV o corante é majoritariamente degradado.

Utilizando o ZnO em comparação com outros catalisadores como TiO_2 , SnO_2 , ZnS e CdS , na degradação de Alaranjado de Metila e Rodamina 6G, Kansal et al. mostra que o ZnO é o mais eficiente, sendo capaz de degradar os corantes mais rápido do que os outros catalisadores.⁷⁶

A degradação de um corante em solução por um catalisador como o ZnO é iniciada com a fotoexcitação do semicondutor, seguido da formação de um par buraco-elétron na superfície do catalisador (Eq.1). O alto potencial oxidativo do buraco (h_{BV}^+) no catalisador permite a oxidação direta do corante e intermediários. (Eq.2):



Em solução aquosa há também um intermediário responsável pela degradação, o radical hidroxila ($\text{OH}^\bullet$), que é formado pela decomposição da água (Eq.3) ou pela reação do buraco com OH^- (Eq.4). O radical hidroxila é um oxidante forte não seletivo que leva a completa degradação de vários compostos orgânicos.⁷⁶



Em geral os semicondutores são utilizados na forma de pó e dispersos na solução que se deseja limpar, porém assim que a reação de degradação está

completa o catalisador não é completamente removido do meio aquoso, dificultando a reutilização do material bem como se fazendo necessário o uso de equipamentos especiais de filtração para sua remoção.⁷⁷

Neste trabalho a celulose bacteriana com os nanofios de ZnO suportados, será utilizada como um suporte reaproveitável e de fácil remoção do meio na degradação de corantes.

1.4.3 Óxido de zinco e os dispositivos piezoelétricos

Piezoelectricidade é a capacidade de alguns cristais de gerar tensão elétrica em resposta a pressão mecânica. O efeito piezoelétrico direto pode ser definido como a mudança da polarização elétrica proporcional a deformação mecânica aplicada. Um material é dito piezoelétrico se a aplicação de uma força mecânica externa dá origem a um deslocamento dielétrico neste material. Esse deslocamento se manifesta como uma polarização elétrica interna. O efeito piezoelétrico depende fortemente da simetria do cristal, onde um cristal tendo uma simetria baixa produz polarização elétrica sobre a influência de força mecânica.⁷⁸

Desde a sua descoberta em 1880 pelos irmãos Curie, o efeito piezoelétrico tem sido explorado em diversas áreas. No princípio, foi utilizado por Pierre Curie para medir cargas emitidas pelo elemento rádio. O efeito só começou a ser usado em aplicações práticas durante a primeira guerra mundial, onde cristais piezoelétricos de quartzo eram utilizados em um dispositivo para gerar ondas acústicas para encontrar submarinos alemães.⁷⁹

Hoje o efeito piezoelétrico é aproveitado em tecnologias de geração de energia, como a instalação de pisos piezoelétricos durante a maratona de Paris em 2013, que convertiam a energia mecânica gerada pelo atrito dos pés dos corredores com o solo, em energia elétrica armazenável.⁸⁰ O efeito também é explorado na área de sensoriamento, como a utilização de materiais piezo em microfones na detecção e amplificação do som.⁸¹

O óxido de zinco, como citado anteriormente, por não possuir centro de inversão, apresenta propriedades piezoelétricas que têm sido exploradas em dispositivos geradores de energia e sensores. No trabalho de Hu et al. um dispositivo gerador de energia foi produzido utilizando um substrato de poliuretano,

onde um eletrodo e nanotubos de carbono revestidos com ZnO, foram depositados. O dispositivo obtido gera cerca de 1,6 V e é flexível, podendo ser aplicado em diversas superfícies como alto-falantes, roupas e calçados para coletar energia.⁸²

Papéis com nanoestruturas de ZnO foram colocados por Li et al. em um sistema com amplificadores e se mostrou eficiente na detecção de pressão, podendo ser utilizado em teclados e controles remotos.⁸³

Há pesquisas voltadas para a criação de materiais que possam ser utilizados em roupas capazes de gerar energia através dos movimentos do corpo, como mostrado no trabalho de Lee et al., onde fibras contendo nanofios de ZnO com PVDF (fluoreto de polivinilideno) puderam gerar 0,1 V a cada 2 cm de tecido.⁸⁴

Este presente trabalho estuda a possibilidade da criação de um sensor piezoelétrico de som e/ou pressão utilizando um compósito de celulose bacteriana e nanofios de óxido de zinco.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é a síntese de substratos poliméricos multifuncionais a partir do recobrimento da celulose bacteriana com nanofios de óxido de zinco.

2.1 Objetivos específicos

- Síntese dos nanofios de óxido de zinco sobre a CB com variação de parâmetros da síntese.
- Caracterização físico química dos materiais obtidos através da síntese..
- Aplicações dos materiais obtidos, como sensor piezoelétrico, substrato de fotodegradação de corantes e substrato de celulose bacteriana para o isolamento de nanopartículas.

3 METODOLOGIA

3.1 Preparação das membranas de celulose bacteriana

As amostras de celulose bacteriana (CB) hidratadas foram preparadas como resultado do cultivo da bactéria *G. xylinus* a 28°C por um período de 72 horas.

O meio de cultura apresenta a seguinte composição básica: glicose 5% (m/v), extrato de levedura 0,4%, hidrogenofosfato de potássio 0,2% (m/v), sulfato de magnésio 0,073% (m/v) e etanol 2% (m/v) em meio aquoso.

Após 72 horas foram obtidas mantas de CB altamente hidratadas com cerca de 99% de água, com espessura média de 4 mm. Os hidrogéis de CB foram submetidos a um tratamento com solução de NaOH 1% (m/v) a temperatura de 70°C para remoção das bactérias e posteriormente foram secas em estufa a 37°C.

3.2 Preparação da suspensão de nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono multiparede (NTC) foram cedidos pelo Laboratório de Nanomateriais da Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física, Belo Horizonte, Brasil.

Foram preparadas soluções aquosas contendo 0,03%, 0,02%, 0,01% e 0,005% (m/v) de NTC e 0,3% (m/v) do surfactante Brometo de Cetil Trimetil Amônio (CTAB), usado para uma dispersão adequada dos NTC na solução, colocadas em contato com uma ponteira ultrassônica por 2 minutos para a completa dispersão dos nanotubos em uma solução homogênea.

3.3 Incorporação nas membranas de CB

Membranas de celulose bacteriana úmidas foram pesadas, prensadas para a remoção do excesso de água (cerca de 50%) e imersas nas soluções aquosas de nanotubos de carbono sob agitação constante por 24 horas para uma boa absorção dos NTC na matriz de CB. Então as membranas foram retiradas da solução, lavadas com água deionizada até a completa remoção do surfactante e secas em estufa a 37°C. Metodologia adaptada de Jung et al..²⁸

3.4 Método de crescimento dos nanofios de óxido de zinco

A metodologia foi adaptada de Rodriguez et al.⁵⁷ em parceria com a “Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería”, Departamento de física, Lima, Peru sob orientação do Prof. Dr. Juan Rodriguez.

O primeiro passo foi a síntese de uma solução precursora com núcleos de crescimento de ZnO (sementes) onde duas soluções metanólicas foram preparadas, uma de hidróxido de potássio 0,03M, e outra de acetato de zinco dihidratado 0,02M. A solução de hidróxido de potássio foi vertida lentamente na solução de acetato de zinco, para evitar a formação de agregados, sob agitação constante, e aquecimento a 60 °C. A mistura ficou sob refluxo por 2 horas.

Após este procedimento foi feita a agregação das sementes, que são nanoestruturas precursoras dos nanofios, sobre substratos de membranas secas de CB (2 x 5 cm com 60 µm de espessura) pura e contendo NTC.

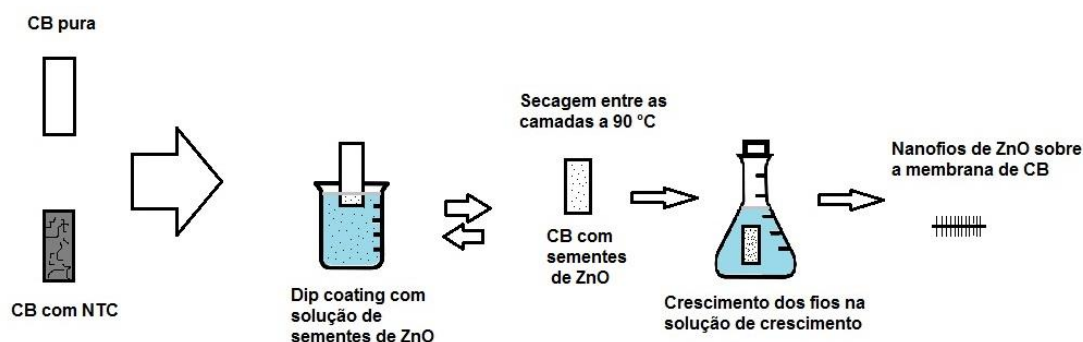
Os substratos foram colocados no suporte de um equipamento de Dip Coating, mergulhados na solução de sementes e colocados em estufa a 90°C por 5 minutos, para secagem do substrato e crescimento da estrutura precursora. Este procedimento é repetido de acordo com o número de camada semente desejada.

Para o crescimento dos fios de ZnO foi preparada uma solução aquosa de nitrato de zinco hexahidratado 5M e hidróxido de sódio 2,1M diluídos em 400mL de água deionizada sob agitação constante. A mistura foi deixada para reagir por 3 horas, e em seguida filtrada a vácuo para a remoção do precipitado de hidróxido de zinco gerado.

Então, substratos de celulose bacteriana com o depósito de sementes foram submersos na solução de crescimento e colocados em estufa a 90°C durante 1hora. Formando assim, nanofios dos dois lados da membrana de celulose, já que as sementes foram depositadas sobre as duas faces do substrato. Depois as membranas foram lavadas com água, etanol e secas a 60°C.

Um esquema ilustrativo dos passos da síntese é mostrado na Figura 9:

Figura 9 - Esquema do método de crescimento dos nanofios de óxido de zinco sobre celulose bacteriana.



Fonte: Próprio autor.

3.5 Isolamento dos nanofios de óxido de zinco por queima

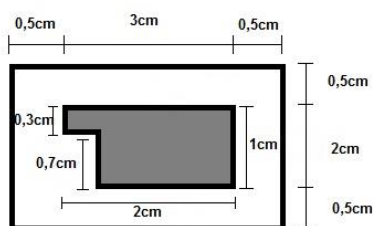
Após o crescimento dos nanofios de ZnO, utilizando 5 camadas semente em 1 hora, suportados em celulose bacteriana, o material foi submetido a queima a 600°C, 700°C e 800°C por 8 horas para a remoção da celulose bacteriana e obtenção dos nanofios de ZnO puros.

3.6 Montagem do sensor piezoelétrico

Foi elaborada a montagem de um sensor piezoelétrico utilizando o substrato de CB com os nanofios de óxido de zinco.

Foi feito um molde como mostrado na figura 10 abaixo para delimitar a área de trabalho do sensor:

Figura 10 - Molde para delimitação da área de trabalho do sensor piezoelétrico.



Fonte: Próprio autor.

O molde foi colocado sobre o substrato e uma camada de tinta condutiva de prata foi pincelada até a cobertura da superfície. Os dois lados do substrato foram recobertos e finos fios de cobre foram colados formando assim eletrodos.

Após a secagem da tinta em temperatura ambiente por 24 horas, o sensor foi selado entre uma fita transparente para evitar danos durante as medidas. As medidas de sinal foram feitas utilizando-se um osciloscópio.

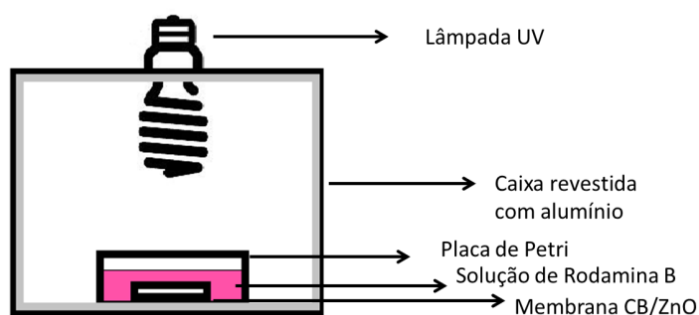
O mesmo procedimento foi feito com uma membrana de CB pura para comparação.

3.7 Fotodegradação de corantes

Um protótipo de reator de fotodegradação foi montado utilizando o substrato de CB com nanofios de ZnO em parceria com o Laboratório de Dispositivos Orgânicos do INMETRO, sob orientação do Prof. Dr. Marco Cremona.

Um substrato de CB e nanofios de ZnO em apenas uma face de 24cm^2 foi submerso em 10 mL de uma solução de 0,065% (m/v) de Rodamina B. O sistema foi previamente deixado no escuro por 30 minutos para entrar em equilíbrio e posteriormente colocado em uma caixa de alumínio sob a radiação de uma lâmpada UV comercial Ecolume 45w, 127V FP:(λ) > 0,5c In:562 mA comprimento de onda de 365 nm por 270 minutos (Fig.11). Alíquotas foram retiradas em intervalos de tempo de 15, 30, 60, 90, 150, 210 e 270 minutos e a absorbância medida em um espectrofotômetro UV-vis. As alíquotas foram devolvidas após as medidas e a curva de degradação foi traçada.

Figura 11 - Representação do reator de fotodegradação de corantes



Fonte: Próprio autor.

4 MÉTODOS DE ANÁLISE

4.1 Microscopia Eletrônica (varredura e transmissão) e Espectroscopia de dispersão em energia de Raios X (EDS)

Foi utilizado um microscópio de varredura de alta resolução (FEG-MEV; JEOL modelo 7500F). As amostras foram recobertas com carbono.

4.2 Análise Térmica (TG-DTA)

As curvas TG/DTG foram realizadas em um equipamento Universal V3.9A TA Instruments. O gás utilizado foi oxigênio com razão de aquecimento de 10 °C/min, no intervalo de temperatura de 25 até 600 °C. Um cadinho de alumínio vazio foi utilizado como referência.

4.3 Difractometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raio x foram obtidos utilizando-se um equipamento de difração de raios x, marca SIEMENS modelo D5000, DIFFRAC PLUS XRD Commander. Utilizando um goniômetro com geometria BRAGG-BRENTANO, θ -2 θ , Radiação Cu K α . A faixa de obtenção foi de 4.000 até 70.000 graus, com um passo de 0,02 graus.

4.4 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FT-IR)

Os espectros de FT-IR foram obtidos no espectrômetro FTIR Nicolet IS5 Thermo Fischer Scientific Inc. As amostras foram preparadas utilizando a técnica da pastilha de KBr.

4.5 Espectroscopia de Espalhamento Raman

Os espectros Raman foram obtidos no espectrômetro Raman HORIBA JOBIN YVON modelo LabRAM HR 800, laser de He-Ne em 632,81 nm munido de câmera CCD modelo DU420A-OE-325 do mesmo fabricante.

4.6 Espectroscopia de Fotoluminescência

Os espectros de emissão foram obtidos em um espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon (Spex Fluorolog-3), a fonte de excitação utilizada foi uma lâmpada de xenônio de 400W, com comprimento de onda de excitação de 325 nm.

4.7 Espectrofotômetro UV-Vis

As medidas de degradação da Rodamina B foram acompanhadas utilizando um espectrofotômetro UV-Vis Lambda 950 da Perkin Elmer no comprimento de 554nm que corresponde à absorção máxima da rodamina B.

4.8 Medidas de comprimento dos nanofios

A medida de comprimento dos nanofios de óxido de zinco foram feitas utilizando-se o programa ImageJ disponível em <http://imagej.nih.gov/ij/>, com uma média de 100 medidas por imagem.

4.9 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

As imagens de microscopia de alta resolução foram obtidas com equipamento Jeol 2100F FEG-TEM 200KV. Foram utilizadas grades de cobre com recobrimento de carbono. Para a análise dos fios isolados, um pequeno pedaço do substrato de CB com nanofios de ZnO foi colocado no ultrassom por alguns segundos para a liberação dos fios em água.

4.10 Medidas de resistividade

Para as medidas de resistividade e sinal elétrico do sensor piezoelétrico foi utilizado um osciloscópio Keithley, 2400 Sourcemeter.

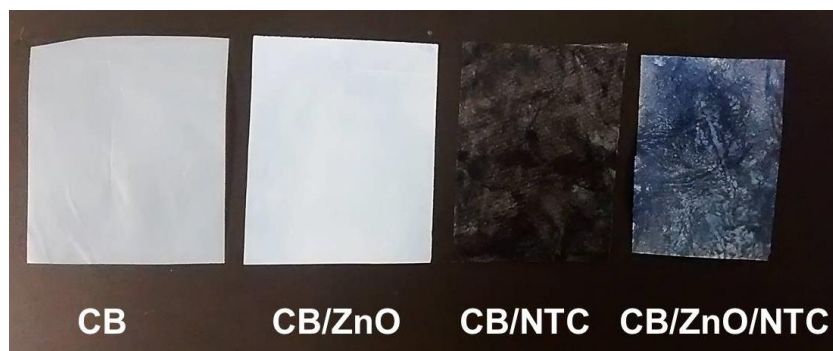
Para as medidas de resistividade com o método de quatro pontas foi utilizado o equipamento Ecopia – Hall Effect Measurement System HMS-3000.

5 Resultados e discussão

5.1 Caracterização morfológica

A figura 12 mostra os substratos de celulose bacteriana (CB), celulose bacteriana com nanofios de óxido de zinco (CB/ZnO), celulose bacteriana com nanotubos de carbono (CB/NTC) e celulose bacteriana com nanotubos de carbono recoberta com nanofios de óxido de zinco (CB/ZnO/NTC). A celulose bacteriana recoberta com ZnO apresenta-se esbranquiçada e opaca. Quando é feita a adição de nanotubos de carbono a CB ela é preta e quando este substrato é recoberto com ZnO a coloração acinzentada é observada. A coloração esbranquiçada nas amostras onde o óxido de zinco está presente, deve-se ao tamanho micrométrico na direção vertical dos fios.

Figura 12 - Fotos dos substratos CB, CB/ZnO, CB/NTC e CB/ZnO/NTC.



Fonte: Próprio autor.

As imagens obtidas a partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostram uma membrana de celulose bacteriana pura seca e sua seção transversal (Fig.13-a)), revelando fibras em tamanho nanométrico ($\sim 30\text{nm}$) distribuídas em direções aleatórias, os poros da membrana e a dispersão das fibras de celulose em camadas.

A figura 13-b) apresenta o substrato de CB recoberto com nanopartículas (sementes) de ZnO. As nanopartículas precursoras para o crescimento dos nanofios têm diâmetro aproximado de $14,6 \pm 2,0 \text{ nm}$ e estão dispostas com algumas irregularidades, como aglomerações, devido à superfície irregular da celulose e ao

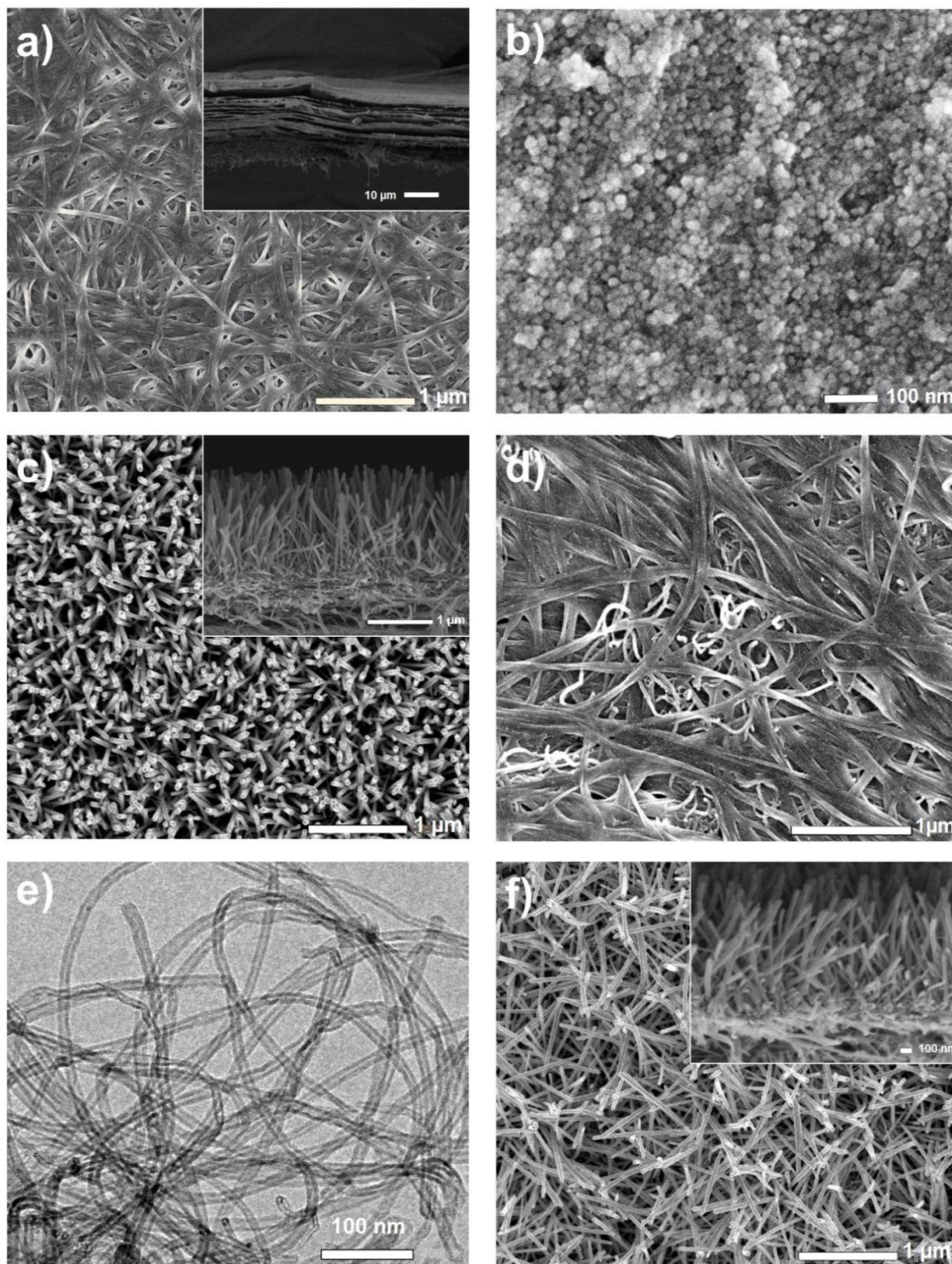
método de deposição que não permite um controle refinado da disposição das partículas.

Os nanofios de óxido de zinco crescidos a partir do substrato de CB com sementes (CB/ZnO), apresentam-se de forma hexagonal, dispersos homogeneamente sobre a superfície (Fig.13-c)) com diâmetro médio de $37,2 \pm 4,2$ nm. A seção transversal permite visualizar o alinhamento vertical dos fios bem como estimar o comprimento, que é de aproximadamente $1,69 \pm 0,08$ μm , com razão de aspecto de 0,04. No trabalho de Juan et al. nanofios de óxido de zinco com razão de aspecto de 0,04 são obtidos utilizando um spray pirólise para depositar a camada semente.⁵⁷

Com o intuito de se obter membranas mais condutoras foram agregadas a membrana de CB, nanotubos de carbono multiparede (NTC) onde 99% dos tubos apresentam diâmetro externo entre 08 - 25 nm e comprimento estimado entre 5 - 30 μm (Fig. 13-e)). A figura 13-d) mostra a matriz de celulose bacteriana com os NTC (CB/NTC) dispersos aleatoriamente entre as fibras onde eles podem ser identificados como as regiões de alto contraste.

Os nanofios de óxido de zinco crescidos a partir do substrato que contém NTC (CB/ZnO/NTC) apresentam diâmetro médio de $29,0 \pm 4,1$ nm e comprimento médio de $1,10 \pm 0,07$ μm com uma dispersão e orientação mais difusa (Fig. 13-f)) do que o apresentado para os fios crescidos em CB pura, porém a razão de aspecto apresentada é a mesma com o valor de 0,04. A partir da razão de aspecto é possível inferir que com os mesmos parâmetros de síntese os fios de ZnO crescerão sempre na mesma proporção independente do seu tamanho final.

Figura 13 - MEV das amostras obtidas. a) CB e seção transversal; b) CB com nanopartículas de ZnO (sementes); c) CB/ZnO e seção transversal; d) CB/NTC; e) NTC e f) CB/ZnO/NTC e seção transversal.

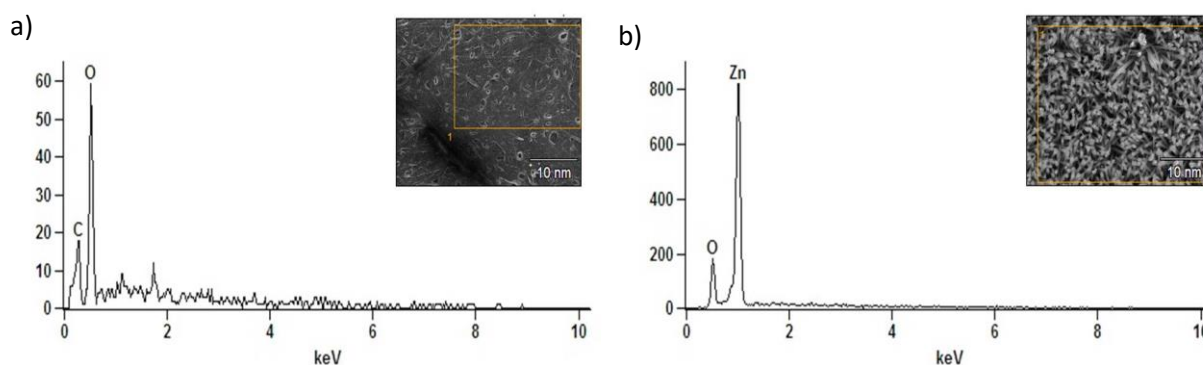


Fonte: Próprio autor.

A espectroscopia de dispersão em energia de raios x foi feita com o intuito de comprovar que as nanoestruturas obtidas seriam compostas de óxido de zinco. Na figura 14-a), o espectro mostra picos evidentes relacionados ao carbono e ao oxigênio presentes na celulose bacteriana pura.

Já na figura 14-b), um pico relacionado ao zinco aparece, juntamente com um pico relativo ao oxigênio, confirmando assim, que os fios formados são de fato compostos por óxido de zinco e a ausência de carbono evidência o recobrimento da superfície da celulose bacteriana pelos nanofios de ZnO.

Figura 14 - Espectroscopia de dispersão em energia de raios x para: a) membrana de celulose pura e b) membrana de CB recoberta com nanofios de ZnO.



Fonte: Próprio autor.

5.1.1 Influência da variação do número de camadas semente no crescimento dos fios de ZnO

Para avaliar a influencia da espessura da camada semente na morfologia e disposição dos nanofios de ZnO, variou-se o número de camadas semente depositadas no substrato de CB e seguiu-se o procedimento de crescimento dos nanofios por 1 hora a 90°C. Foram depositadas por dip-coating 1, 3, 5 e 10 camadas de sementes. Considerou-se a imersão na solução seguida de tratamento térmico a 90°C por 5 minutos como uma camada.

A tabela 2 mostra o comprimento e diâmetro médio dos fios de acordo com o número de camadas.

Tabela 2: Comprimento e diâmetro dos nanofios de ZnO de acordo com o número de camadas semente.

Número de camadas	Comprimento (μm)	Diâmetro (nm)	Razão de aspecto
1	0,78 $\pm$ 0,07	33,87 $\pm$ 6,00	0,02
3	1,32 $\pm$ 0,15	39,79 $\pm$ 5,74	0,03
5	1,69 $\pm$ 0,08	37,2 $\pm$ 4,20	0,04
10	1,20 $\pm$ 0,11	50,35 $\pm$ 4,87	0,02

Fonte: Próprio autor

Quando se tem uma, três e cinco camadas o diâmetro dos fios não possui variação considerável. Observa-se uma variação importante somente para dez camadas semente.

Na literatura observa-se que a espessura da camada semente é diretamente relacionada com o diâmetro dos nanofios. Kenanakis et al. sugerem que com o aumento da espessura da camada semente há um aumento no tamanho dos grãos, e conseqüentemente um aumento no diâmetro dos nanofios.⁸⁵

O comprimento dos fios aumenta com o aumento da espessura da camada semente, porém atinge seu máximo com 5 camadas e uma supressão do crescimento com o aumento para 10 camadas.

No trabalho de Juan et al. o mesmo procedimento é utilizado para a síntese de nanofios de ZnO, porém em outros substratos como FTO (óxido de estanho dopado com flúor) em vidro e PET (Politereftalato de etileno). Utilizando 10 camadas de sementes o comprimento dos fios chega a 2,2 μm para ambos os substratos e 40 nm de diâmetro para os fios crescidos em FTO e 55 nm para os fios crescidos em PET.⁵⁷ Pode-se sugerir que a influencia do substrato se dá mais no crescimento vertical dos fios do que no próprio diâmetro dos mesmos, que é similar para todos os substratos.

5.1.2 Influência da variação do tempo de síntese no crescimento dos fios de ZnO

A figura 15 mostra os substratos CB/ZnO após 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos de reação. É possível observar a mudança de cor dos substratos onde até 30 minutos de síntese o substrato possui a cor da CB pura e a partir de 40 minutos de síntese o substrato começa a ficar branco.

Figura 15 - Foto dos substratos CB/ZnO após 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos de síntese.

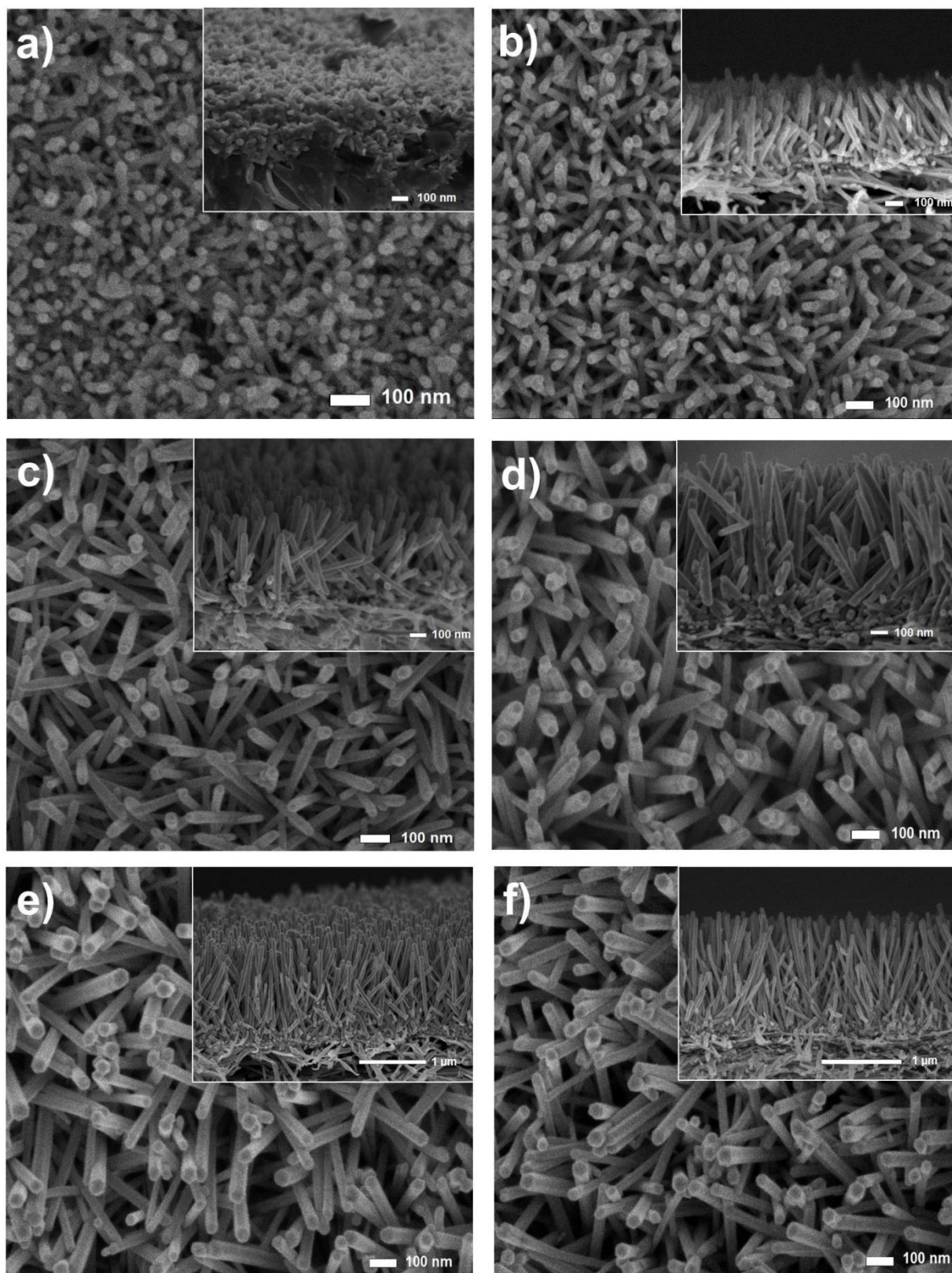


Fonte: Próprio autor.

Com uma espessura fixa de cinco camadas de sementes de ZnO o crescimento dos nanofios de ZnO foi acompanhado sobre o substrato em diferentes intervalos de tempo de 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos em solução.

A figura 16 mostra que o tempo de crescimento influencia diretamente na homogeneidade e dispersão dos fios. Com apenas 10 minutos de crescimento, os nanofios ainda estão começando a se formar (Fig.16-a)) e não há uma forma bem definida das nanoestruturas.

Figura 16 - MEV para os fios de ZnO crescidos em celulose bacteriana crescidos em diferentes intervalos tempos: a) 10 min.; b) 20 min.; c) 30min.; d) 40 min.; e) 50 min. e f) 60 min.



Fonte: Próprio autor.

Com 20 minutos de crescimento (Fig.16-b)) o formato hexagonal dos fios é mais evidente com um diâmetro médio de $24,19 \pm 3,84$ nm e comprimento médio de 446 ± 21 nm. Aos 30 minutos (Fig.16-c)) o diâmetro aumenta para $33,24 \pm 3,91$ nm e o comprimento para 499 ± 26 nm e é possível observar defeitos nas pontas dos fios, que mostra o ZnO cristalizando-se para aumentar o diâmetro do fio. Depois de 40 minutos (Fig.16-d)) os fios tem um aumento de diâmetro para uma média de $38,46 \pm 3,82$ nm e comprimento de $1,28 \pm 0,06$ μ m. Com 50 minutos (Fig.12-e)) os fios apresentam um diâmetro médio de $44,12 \pm 3,87$ nm o comprimento médio de $1,31 \pm 0,05$ μ m. Com 60 minutos (Fig.16-f)) praticamente não há mais variação de diâmetro dos fios que mantém um valor médio de $45,13 \pm 3,92$ nm porém ainda há um aumento no comprimento, que após uma hora de reação foi de $1,45 \pm 0,05$ μ m.

É possível afirmar que as amostras são transparentes até 30 minutos de síntese quando os nanofios ainda possuem cerca de 500 nm de espessura. Quando os nanofios crescem mais de 1 μ m (a partir dos 40 min. de síntese) as amostras se apresentam com coloração branca.

5.2 Análise estrutural

5.2.1 Difractometria de raios X

A Fig. 17) apresenta os difratogramas obtidos. A celulose bacteriana apresenta um difratograma típico da celulose I nativa (composta pelas fases I_α e I_β) com picos em $15^\circ(101)$ e $23^\circ(002)$ que se referem a distância interplanar das fases da celulose.⁸⁶ As amostras CB/NTC e CB/ZnO/NTC e CB/ZnO apresentam os mesmos picos relativos a celulose nativa.

Os difratogramas de CB/ZnO e CB/ZnO/NTC apresentam o padrão da estrutura hexagonal wurtzita para o ZnO. Para o substrato CB/ZnO há uma orientação preferencial de crescimento (002) das nanoestruturas, que está relacionado a presença da camada semente durante a síntese, pois as sementes orientam o crescimento ao longo do eixo c.⁸⁵ No caso da amostra CB/ZnO/NTC o pico relativo ao plano 002 não está tão evidente quanto na amostra CB ZnO, os nanotubos de carbono influenciaram na orientação dos nanofios fazendo com que eles tivessem um crescimento aleatório.

O índice de cristalinidade da celulose bacteriana pode ser obtido da análise do DRX utilizando a seguinte fórmula de Segal⁸⁷:

$$Crl = [(I_{(002)} - I_{(am)}) / (I_{(002)})] \times 100$$

Onde Crl é o índice de cristalinidade da celulose, $I_{(200)}$ é a intensidade do pico (002) que representa uma parte cristalina e amorfa, e $I_{(am)}$ a intensidade do mínimo entre os picos (002) e (101) em $2\theta = 15^\circ$, que representa a parte amorfa.

O índice de cristalinidade calculado para as amostras são indicadas na tabela 3:

Tabela 3: Índice de cristalinidade da celulose para os compósitos CB, CB/ZnO, CB/NTC, CB/ZnO/NTC.

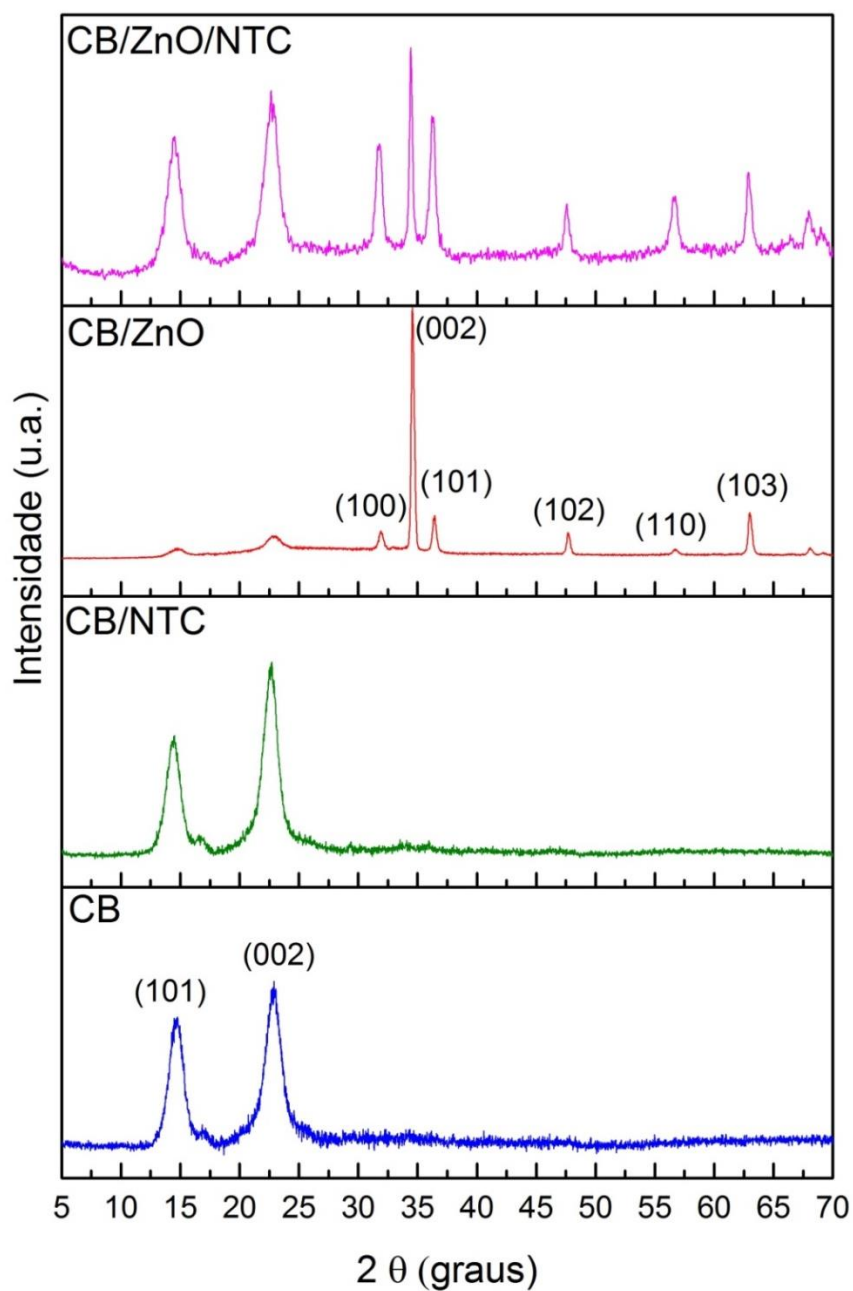
Amostra	Índice de cristalinidade (CRI)
CB	82%
CB/ZnO	81%
CB/NTC	88%
CB/ZnO/NTC	93%

Fonte: Próprio autor.

Observa-se que a presença dos nanofios de ZnO não altera a cristalinidade da celulose. Porém a presença dos nanofios e nanotubos de carbono na matriz de CB é acompanhada de um aumento de cristalinidade (93%). O aumento da cristalinidade da celulose com a adição dos nanotubos de carbono pode ser explicado pelo fato que os nanotubos de carbono possuem espécies contendo oxigênio em sua superfície, como hidroxilas ($-OH$), introduzidos durante as etapas de purificação.⁸⁸ Esses grupos podem formar ligações de hidrogênio inter e intramoleculares com as fibras da celulose, levando a um aumento na organização

das mesmas.⁸⁹ Apesar do ZnO também formar ligações de hidrogênio com a CB um aumento da cristalinidade só pôde ser observado quando o ZnO e os NTC estão juntos na matriz de celulose gerando um compósito.

Figura 17 - Difratometria de raios x para as amostras CB/ZnO/NTC, CB/ZnO, CB/NTC e CB.

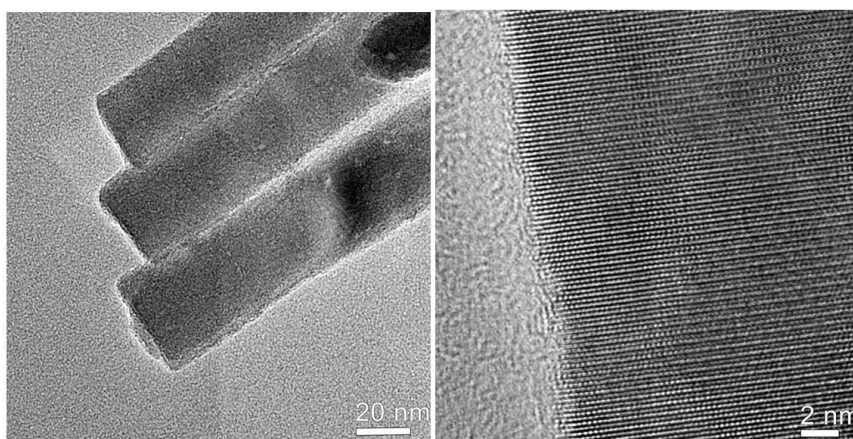


Fonte: Próprio autor.

5.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

Os nanofios de óxido de zinco foram analisados por HRTEM (Fig. 18). É possível observar com riqueza de detalhes o formato dos fios bem como as distâncias interplanares. A distância calculada para planos adjacentes correspondentes aos planos cristalinos 002 é de 2,6 Å, informação consistente com a estrutura wurtzita do ZnO. A mesma distância foi encontrada por Tseng et al. para nanofios de óxido de zinco crescidos em filmes de ZnO.⁹⁰

Figura 18 - HRTEM de nanofios de óxido de zinco.



Fonte: Próprio autor.

5.3 Caracterização estrutural

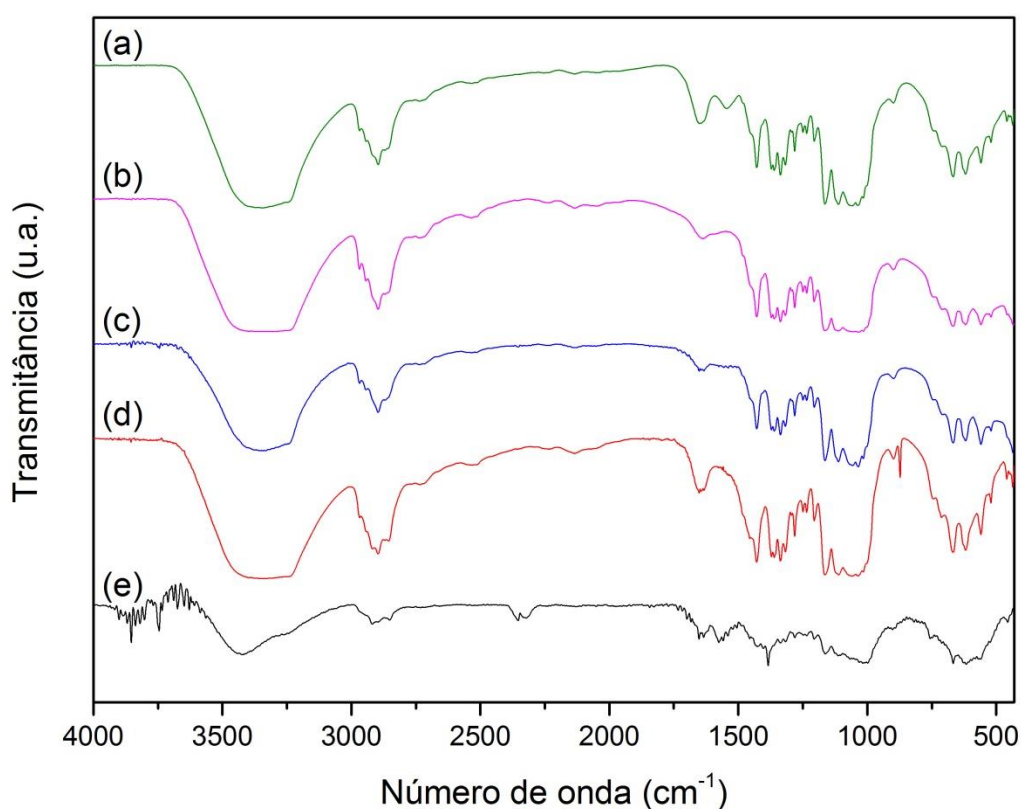
5.3.1 Espectroscopia vibracional na região do Infra Vermelho FT-IR

Os espectros FT-IR para as amostras CB, CB ZnO, CB/ZnO/NTC e CB/NTC estão representados na figura 19 (a), (b), (c) e (d) respectivamente. Observam-se bandas típicas da celulose: 3339 cm^{-1} , referente ao estiramento dos grupos O-H; 2929 cm^{-1} , referente ao estiramento C-H; 1640 cm^{-1} referente à deformação OH, 1165 cm^{-1} referente a ligações glicosídicas C-O-C e 1049 cm^{-1} , referente à deformação CO.⁸⁶

As bandas referentes aos modos vibracionais do ZnO não são observadas devido a sobreposição com as bandas referentes a celulose bacteriana no mesmo intervalo.⁹¹ Já para o espectro dos nanotubos de carbono (Fig.19 (e)) multiparede há

bandas de desdobramentos - OH (3339 cm^{-1}) que estão na superfície dos nanotubos devido às etapas de purificação e também a água adsorvida. A região entre $1750 - 1550\text{ cm}^{-1}$ estão associados a modos de vibração C=O e C=C. As bandas entre $1300 - 950\text{ cm}^{-1}$ mostra a presença de ligações C-O. A banda em 1575 cm^{-1} está relacionada a ligações aromáticas C=C e a banda em 1383 cm^{-1} relaciona-se a água adsorvida.⁹²

Figura 19 - FT-IR dos substratos (a) CB; (b) CB/ZnO; (c) CB/NTC/ZnO; (d) CB/NTC e (e) NTC.



Fonte: Próprio autor.

5.3.2 Espectroscopia de espalhamento Raman

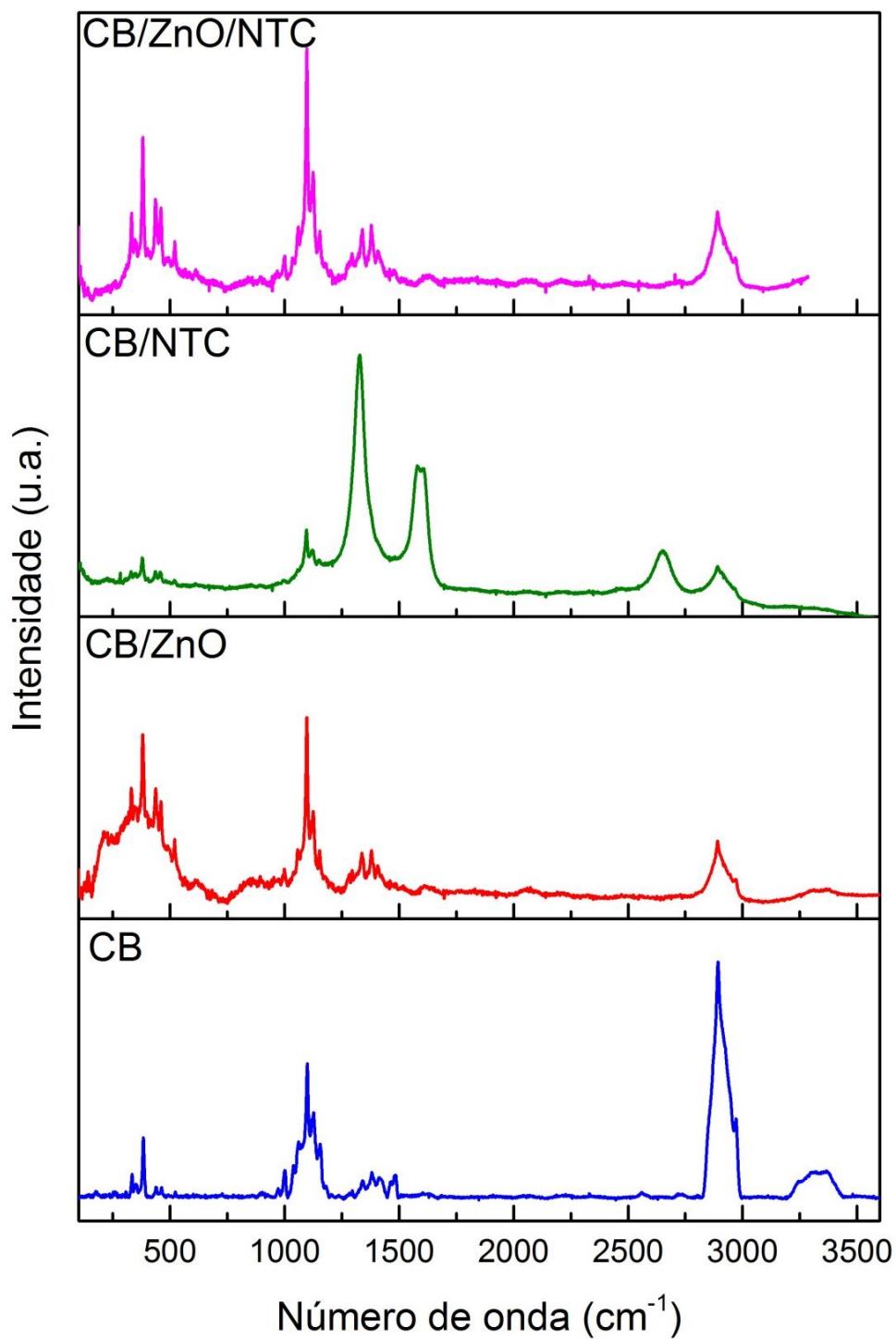
Os espectros de espalhamento Raman dos substratos CB, CB/ZnO, CB/ZnO/NTC e CB/NTC estão representados na figura 20. No espectro relativo à

celulose bacteriana pura bandas entre $250-550\text{ cm}^{-1}$ podem ser associadas às deformações C-C-C, C-O, C-O-C, C-C-O e O-C-O. A banda fraca em aproximadamente 900 cm^{-1} está relacionada ao estiramento C-H. Entre $950-1180\text{ cm}^{-1}$ mostram bandas relativas a modos C-C e C-O. Bandas C-O-C, C-O e C-C, e estiramentos H-C-C, H-C-O e C-O-H estão presentes na região entre $1180-1270\text{ cm}^{-1}$.

De 1270 a 1500 cm^{-1} modos referentes a C-C-H, O-C-H, C-O-H, H-C-H e CH_2 são observados. A região $1455-1479\text{ cm}^{-1}$ apresenta modos H-C-H e C-O-H. Entre $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ há dois picos relativos a vibrações de estiramento CH e CH_2 . Por fim na região $3200-3500\text{ cm}^{-1}$ há vibrações de estiramento OH.⁹³

As bandas relativas a modos do óxido de zinco se encontram na mesma região de bandas características da celulose bacteriana entre $300-600\text{ cm}^{-1}$, porém o espectro para os substratos CB/ZnO e CB/ZnO/NTC possuem as bandas relativas ao ZnO mais intensas permitindo assim, diferenciá-las. Para ambos os substratos CB/ZnO e CB/ZnO/NTC há cinco bandas características do ZnO: em 329 cm^{-1} , em 378 cm^{-1} uma banda indica alguma desordem estrutural do ZnO; a banda em 435 cm^{-1} é característica da fase wurtzita da estrutura; a banda em 525 cm^{-1} que está associada a deficiência de oxigênio responsável pelas propriedades de luminescência.⁹⁴

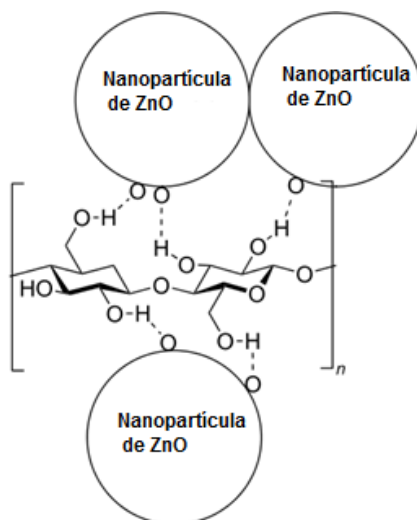
Figura 20 - Espectroscopia Raman para os substratos CB, CB/ZnO, CB/NTC e CB/ZnO/NTC.



Fonte: Próprio autor.

O espectro relativo ao substrato CB/ZnO mostra bandas características da celulose bacteriana, a banda relativa ao OH na região $3200-3500\text{ cm}^{-1}$ aparece com menor intensidade neste espectro devido as ligações de hidrogênio formadas entre o oxigênio do ZnO e o OH da celulose, como está representado na figura 21.⁹⁵

Figura 21 - Representação da interação entre a celulose e as nanopartículas de ZnO.



Fonte: Adaptada de Jaisai.⁹⁵

Para o substrato CB/NTC, (Fig. 20) o espectro Raman mostra bandas relativas à celulose como as bandas das regiões $250-550\text{ cm}^{-1}$, $1180-1270\text{ cm}^{-1}$ e $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ e bandas relativas aos nanotubos de carbono.

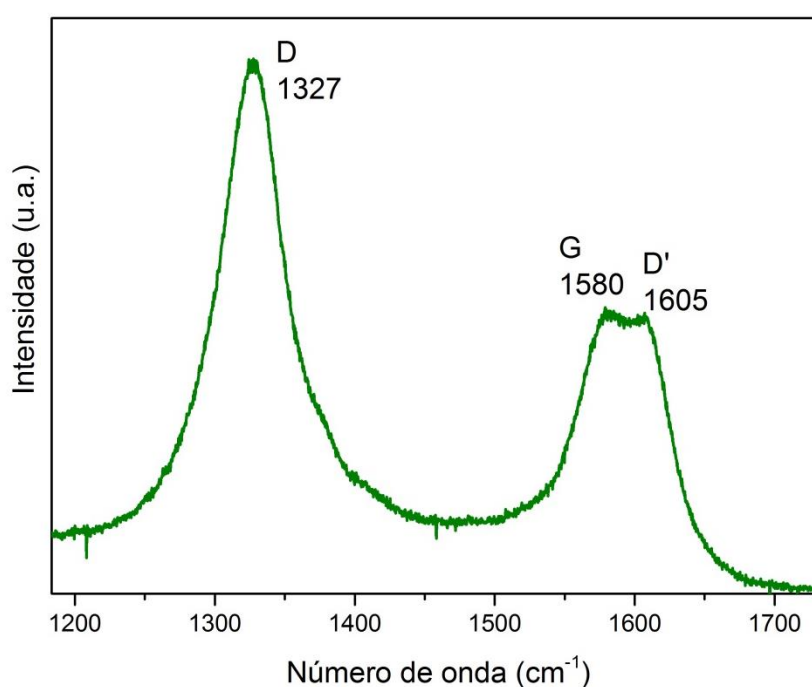
As espécies de carbono, como diamante, fulereno, grafite ou os nanotubos, apresentam distâncias, curvaturas e forças diferentes entre as ligações C-C, por isso o espectro Raman para cada espécie apresenta bandas relativas a estas diferenças.

Há três tipos de bandas principais para um espectro Raman de nanotubos de carbono: o modo tangencial G entre $1500-1600\text{ cm}^{-1}$, que origina da vibração tangencial da ligação entre os átomos de carbono com as paredes do tubo, os modos radiais de respiração (RBM) entre $100-400\text{ cm}^{-1}$, correspondentes as vibrações dos átomos de carbono na direção radial, e o modo D $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$, que é uma medida da desordem estrutural e de defeitos. Os nanotubos utilizados neste trabalho possuem múltiplas paredes. Para este tipo de nanotubos os sinais relativos aos modos RBMs não aparecem.⁹⁶

No espectro as bandas G, D e D' estão representadas na figura 22, na figura 20 também é possível observar a banda G' em 2646 cm^{-1} para o espectro CB/NTC.⁹⁷

No espectro de CB/ZnO/NTC as bandas relativas a celulose bacteriana predominam, e as bandas relativas aos nanotubos de carbono não aparecem.

Figura 20 - Detalhe do espectro Raman de CB/NTC mostrando as bandas relativas aos nanotubos de carbono em detalhes.



Fonte: Próprio autor.

5.4 Análise térmica

As curvas TG/DTG referentes à CB, CB/ZnO e CB/ZnO/NTC são mostradas na figura 23.

Para a celulose bacteriana, três eventos de perda de massa são evidentes. O primeiro é uma perda de massa de 5% entre 40 - 50°C, devido à volatilização da água adsorvida no material. Outro evento de perda de massa, de aproximadamente 50 %, ocorre na faixa de temperatura de 260 – 380 °C, que está relacionada à degradação da celulose em processos como a desidratação, despolimerização e

decomposição de unidades glicosídicas e formação de um resíduo carbonizado. Por último, entre aproximadamente 425°C – 460°C ocorre oxidação e quebra do resíduo carbonizado em gases de baixo peso molecular.⁹⁸

Na curva da amostra CB/ZnO, há uma perda de massa a 50°C de 2,5% relativo a perda de água adsorvida no material, um segundo evento de perda de massa (75%) ocorreu na faixa de temperatura de 260 – 380 °C, relacionado à degradação da celulose, devido à quebra de cadeias glicosídicas. Um terceiro evento de perda de massa ocorreu em 450°C, relativo à quebra dos resíduos carbonizados. O resíduo é equivalente ao óxido de zinco, e a porcentagem de óxido na massa total da celulose é de 45,0%.

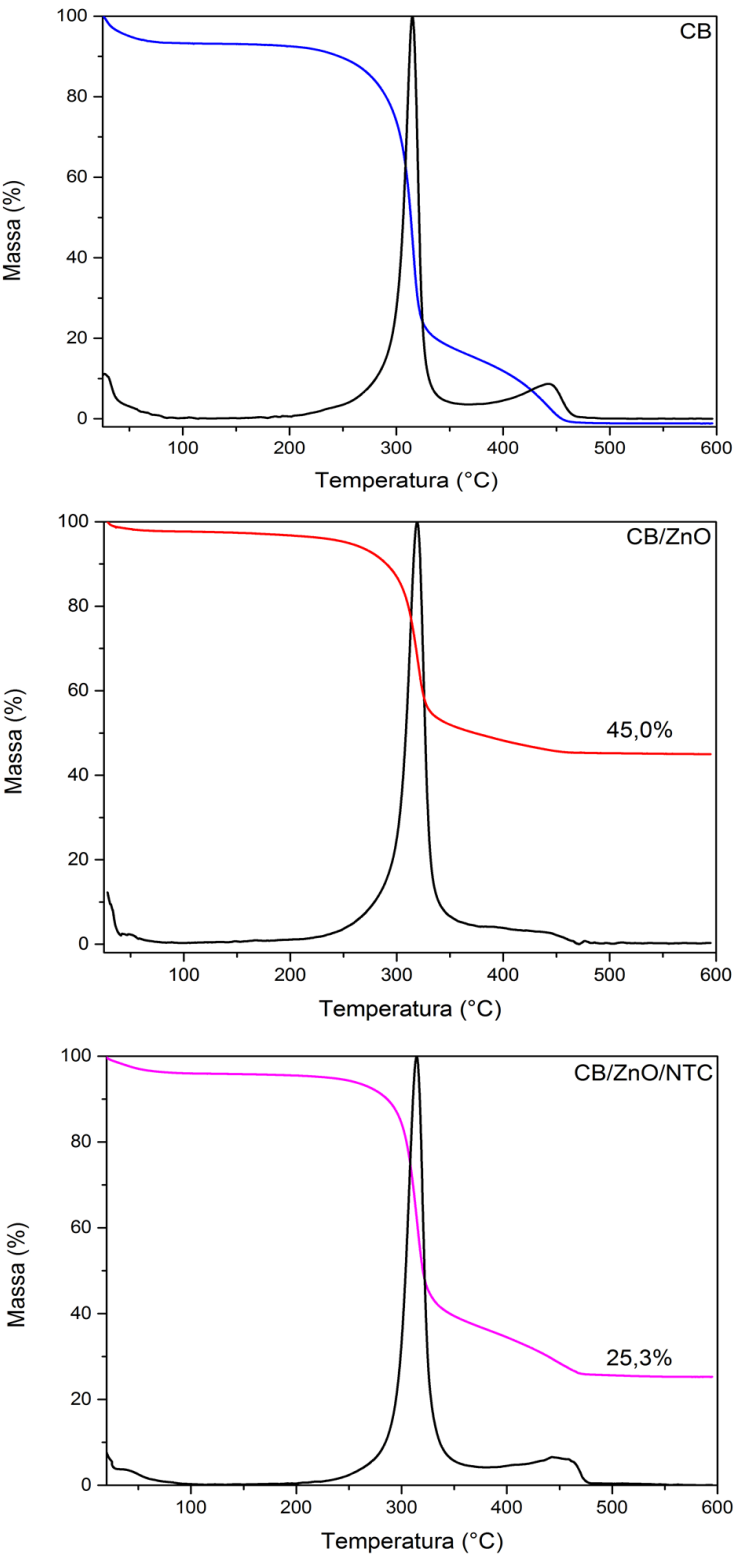
Para a curva referente à CB/ZnO/NTC a primeira perda, relacionada a água é de 5,5%, já a segunda perda relacionada à degradação, também na faixa de temperatura de 260-380 °C e é de 55% e a terceira perda também em 450°C gerando os gases de baixo peso molecular. A porcentagem de massa relativa ao óxido de zinco é de 25,3% de acordo com o resíduo da análise.

Os nanotubos de carbono multiparede oxidam totalmente em atmosfera de oxigênio e abaixo de 670°C degradam totalmente, portanto a massa final do compósito CB/ZnO/NTC será somente do óxido de zinco.⁹⁹

A estabilidade térmica da celulose bacteriana não foi influenciada pelos materiais aderidos na mesma, pois os eventos de perda de massa ocorrem na mesma faixa de temperatura para todas as amostras, como a perda de massa devido à degradação da celulose, que ocorre em 314 °C de acordo com a DTG.

Ao comparar a quantidade relativa de óxido de zinco presente nas duas amostras, vemos que a informação é completar aos dados obtidos com as imagens geradas por MEV, pois em CB/ZnO com 45% de ZnO, os nanofios tem comprimento maior do que em CB/ZnO NTC, com 25,3% em massa, levando-se em consideração que a quantidade de nanofios é similar, a espessura e o tamanho dos mesmos é um fator fundamental para a quantidade de ZnO de cada amostra.

Figura 21 - TG/DTG para as amostras CB/ZnO e CB/ZnO/NTC.



Fonte: Próprio autor.

5.5 Espectroscopia de fotoluminescência

Todos os espectros de emissão foram obtidos com excitação em 325 nm e estão representados na figura 24.

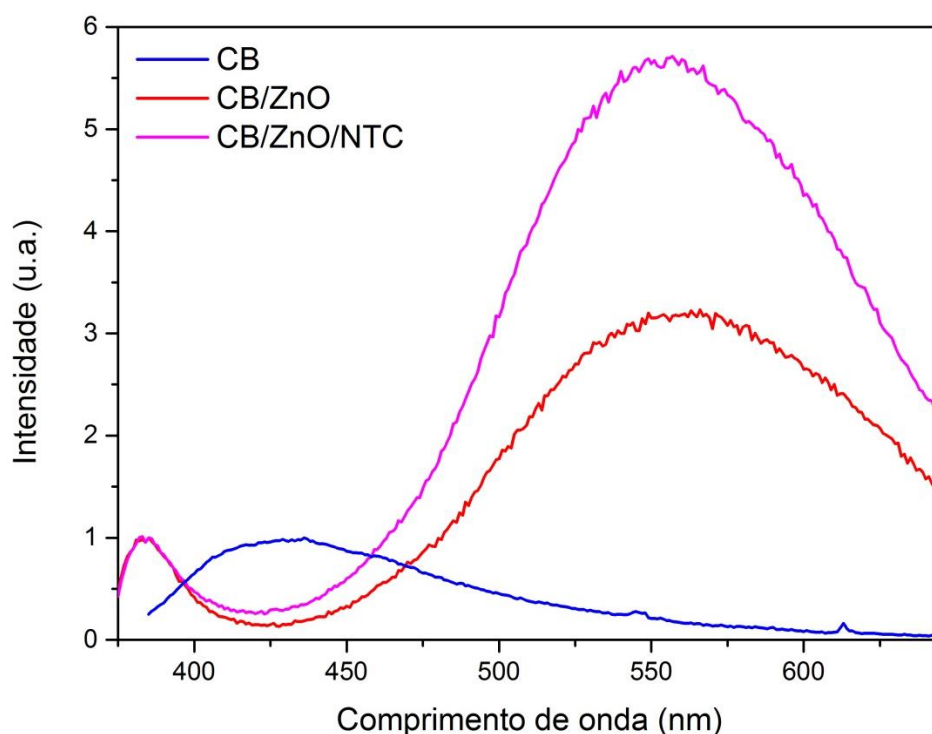
A celulose bacteriana apresenta um espectro de emissão com uma banda que tem seu máximo em 434 nm, porém nas amostras contendo ZnO e ZnO/NTC a banda não aparece, indicando o recobrimento de toda a superfície pelos materiais.

O espectro de emissão do substrato CB/ZnO mostra uma banda característica do óxido de zinco na região do ultravioleta em 384 nm e outra na região do visível (verde) em 560 nm. O substrato CB/ZnO/NTC mostra um espectro de emissão com uma banda de baixa intensidade em 384 nm e uma banda larga em 560 nm.

A origem da emissão do ZnO na região UV é explicada pela recombinação de elétrons da banda de condução com a banda de valência, devido ao bandgap de 3,37 eV. Já a emissão na região do visível é atribuída a vários defeitos pontuais como vacâncias de oxigênio, vacâncias de zinco e substituição de oxigênio nas posições do átomo de zinco. A intensidade das emissões depende do tamanho da nanoestrutura, quanto menor a partícula de ZnO maior a sua área superficial e, portanto maiores os defeitos de superfície, e ainda as sínteses hidrotérmicas contam com defeitos provindos da interface entre camada semente e os nanofios.¹⁰⁰

Ao comparar a intensidade de emissão da banda em 560 nm dos substratos CB/ZnO e CB/ZnO/NTC nota-se que a intensidade da banda no substrato contendo nanotubos de carbono é maior, de acordo com Gupta et al. é provável que este fenômeno esteja associado a grande área superficial dos nanotubos de carbono, que fazem com que durante a cristalização do ZnO uma concentração maior de defeitos seja gerada na superfície do cristal, aumentando assim a intensidade da luminescência.¹⁰¹

Figura 22 - Espectro de emissão para CB, CB/ZnO e CB/ZnO/NTC.



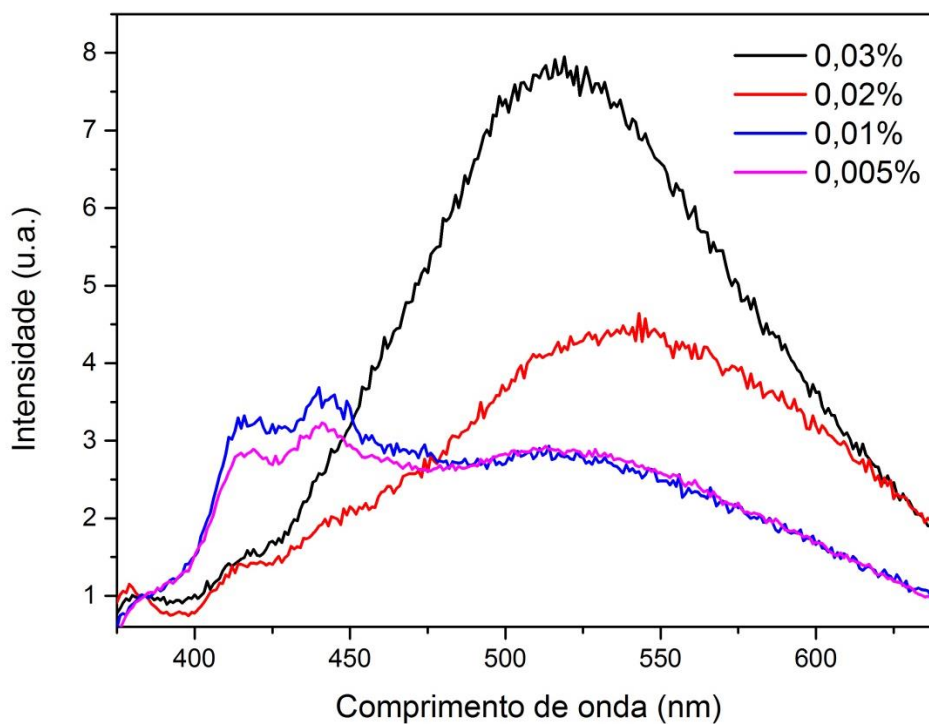
Fonte: Próprio autor

A fim de estudar a influência dos nanotubos de carbono na luminescência das nanoestruturas de ZnO variou-se a concentração de nanotubos dispersa na matriz de celulose bacteriana*.

As bandas de emissão estão em torno de 519 nm, variando de intensidade de acordo com a concentração de nanotubos de carbono do substrato (Fig.25). É observada uma linearidade em relação à intensidade da emissão, com o aumento de 0,005% para 0,03% de nanotubos dispersos na matriz há um aumento na emissão, o que confirma que os nanotubos aumentam a quantidade de defeitos estruturais¹⁰¹ durante o crescimento do ZnO. Os espectros com 0,005% e 0,01% apresentam praticamente a mesma intensidade das bandas de emissão em 519 nm e também apresentam bandas relativas à celulose bacteriana na região entre 400-450 nm.

* Os dados obtidos são qualitativos devido à dificuldade de se obter membranas perfeitamente iguais em espessura e homogeneidade

Figura 23 - Espectro de emissão para os substratos CB/ZnO/NTC com concentrações de nanotubos de carbono de 0,03%; 0,02%; 0,01% e 0,005%.



Fonte: Próprio autor.

5.6 Resistividade das membranas

Medidas de resistividade foram feitas para avaliar a influência dos nanofios de ZnO e dos nanotubos de carbono na condutividade da celulose bacteriana. Os valores obtidos estão listados na tabela 4:

Tabela 4: Condutividade das amostras CB/ZnO/NTC, CB/ZnO e CB/ZnO/sementes.

Amostra	Resistividade ($\Omega \cdot \text{cm}$)	
	4 pontas	2 pontas
CB	-	-
CB/ZnO	$8,13 \cdot 10^4$	$6,33 \cdot 10^3$
CB/NTC	$3,69 \cdot 10^2$	$7,03 \cdot 10^1$
CB/ZnO/NTC	$4,7 \cdot 10^5$	$7,4 \cdot 10^3$

A celulose bacteriana pura não é um condutor elétrico, quando se adicionou as nanoestruturas de ZnO em sua superfície observa-se condutividade, porém com um valor de resistividade alto quando comparado a outros materiais condutores como por exemplo, o ITO, com uma resistividade de $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ sobre a CB.²⁰

O substrato contendo nanotubos de carbono entre as fibras da celulose possui o menor valor de resistividade, portanto possui maior condução elétrica das membranas avaliadas e isso se dá devido às propriedades condutoras dos NTC.¹⁰²

Porém quando ocorre a união dos dois materiais (NTC e ZnO) ao invés de ocorre uma diminuição do valor de resistividade, o contrário ocorre. O ZnO diminui a condutividade gerada pelos nanotubos de carbono, isso possivelmente ocorre pois a inserção das nanoestruturas de ZnO sobre a superfície da rede de condução CB/NTC deve suprimir a ligação entre os nanotubos de carbono.

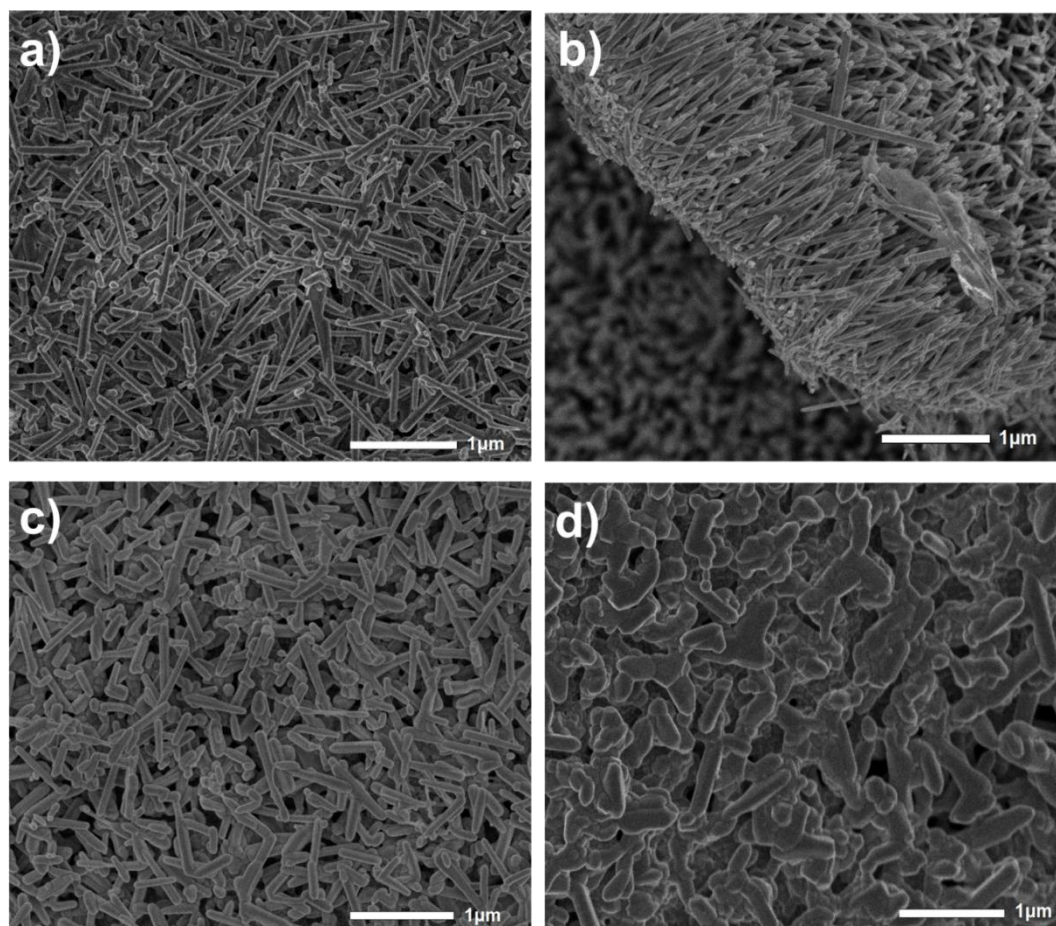
5.7 Aplicações dos materiais obtidos

5.7.1 Isolamento dos nanofios de óxido de zinco

Em um primeiro momento as membranas de biocelulose foram usadas como substrato no crescimento dos nanofios de ZnO. Levando em conta as dificuldades previamente citadas para a obtenção destas nanoestruturas isoladas, observou-se o potencial da CB como uma alternativa para a obtenção de nanofios de ZnO.

As membranas CB/ZnO foram submetidas a queima em forno a 600, 700 e 800 °C para a obtenção de nanofios de ZnO puros e os fios resultantes, isolados das membranas de celulose bacteriana são mostrados nas imagens de microscopia da figura 26:

Figura 24 - Microscopia eletrônica de varredura dos nanofios submetidas a queima a: a) 600°C superfície e b) 600 °C lateral; c) 700°C e d) 800°C.



Fonte: Próprio autor.

Após a queima a celulose foi removida e o ZnO resultante apresentou-se em pequenas folhas estruturadas que foram dispersas em álcool para a análise de sua estrutura através da microscopia eletrônica de varredura.

Os fios obtidos da queima a 600°C (Fig.26-a)) mantém a individualidade das estruturas estando bem definidas e variam entre 578 nm e 1,04 μm de comprimento, e diâmetro entre 40 -75 nm.

Na figura 26-b) é possível ver um fragmento do resíduo de queima a 600°C sem a prévia dispersão em solvente, sendo possível ver que a estrutura da rede de fios manteve-se alinhada mesmo sem a presença do substrato de celulose e que a forma hexagonal ainda é mantida.

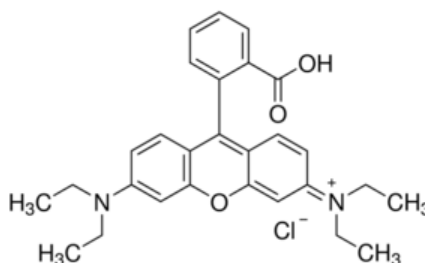
Após 700°C (Fig.26-c)) os nanofios perdem a forma com o comprimento variando entre 304 – 691 nm e o diâmetro entre 58 – 108 nm. Após 800 °C (Fig.26-d)) de queima as nanopartículas se fundiram em uma estrutura micrométrica e o comprimento e o diâmetro dos fios não puderam ser estimados.

Analisando as imagens, é possível concluir que o isolamento de nanofios de óxido de zinco através do processo de queima a da CB é um método efetivo para a obtenção de nanoestruturas. Para manter as características estruturais das nanopartículas a temperatura de queima ideal é de 600°C, o suficiente para remover celulose. O método se mostrou eficiente e simples quando comparado a métodos que utilizam catalisadores e altas temperaturas e pressão para a obtenção de fios de ZnO.⁷⁰

5.7.2 Fotocatálise (Fotodegradação de Rodamina B)

O corante Rodamina B (Fig. 27) é utilizado para diversas finalidades como marcadores de poluição, coletores solares e corantes para laser e papéis.¹⁰³ A Rodamina tem se tornado um poluente orgânico comum e alternativas para a sua eliminação do meio ambiente tornou-se foco de investigação. Este modelo de fotodegradação para a Rodamina B também pode ser aplicável a outros corantes orgânicos, pois a degradação é similar nos grupos cromóforos e funcionais.

Figura 25 - Estrutura química da Rodamina B.

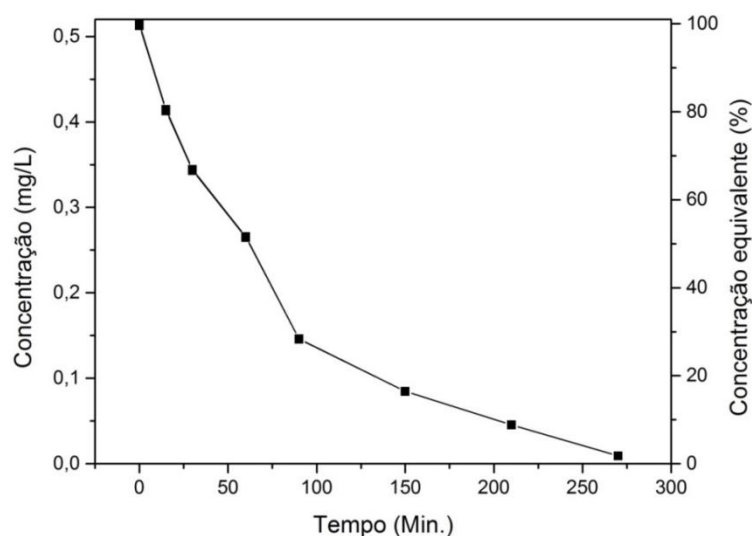


Fonte: Extraído de Rhodamine B.¹⁰⁴

A fim de investigar o potencial de fotodegradação dos nanofios de ZnO, um ensaio com Rodamina B como corante em uma matriz aquosa foi realizado, utilizando-se uma membrana CB/ZnO.

O resultado da concentração do corante ao longo de 270 minutos é mostrado na figura 28:

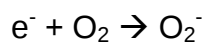
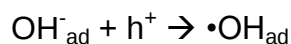
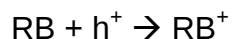
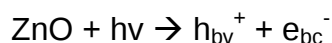
Figura 26 - Concentração e concentração equivalente de Rodamina B com o tempo.



Fonte: Próprio autor.

Após 1 hora a concentração de Rodamina B (RB) já está próxima da metade com 51% da concentração inicial. Após 270 minutos a concentração é de 1,8% e quase todo o corante foi degradado.

O mecanismo da fotodegradação da Rodamina B utilizando o ZnO se dá pelas reações:



Sob radiação da luz UV no óxido de zinco elétrons da banda de condução e buracos da banda de valência se formam. Então o buraco inicia um processo oxidativo e o elétron um processo de redução. O corante orgânico é degradado através da oxidação direta dos buracos e dos grupos hidroxila resultantes da decomposição da água.⁷⁵

No trabalho de Zeng et al. são sintetizados fios maiores de ZnO não suportados (750 nm de diâmetro e 80 µm de comprimento) e finos (200 nm de diâmetro e 100 µm de comprimento) que são utilizados na degradação do corante Rodamina B em solução aquosa. Após a irradiação de luz UV por 8 horas sobre o sistema, os fios mais grossos degradam 58% do corante. Já para os fios mais finos após 8 horas de irradiação a degradação foi de 83%. Para ambos os testes foram utilizados 60 mg de ZnO para degradar $7,5 \cdot 10^{-7}$ mols/L de RB. Os fios mais finos por possuírem um área superficial maior são mais eficientes.¹⁰⁵

Neste presente trabalho foram utilizados 7,89 mg de nanofios de ZnO suportados em uma área de 24,63 cm² de membrana de celulose bacteriana para degradar $2,71 \cdot 10^{-7}$ mols/L de RB e em 4,5 horas 98% do corante foi degradado. Sendo assim, ao se comparar com o trabalho apresentado por Zeng et al. os nanofios suportados são mais eficientes, provavelmente por possuir maior área superficial permitindo maior contato com o corante. As membranas utilizadas na degradação ainda oferecem a vantagem de poderem ser reutilizadas, pois não há danificação da camada de ZnO suportada em celulose e a o filme pode ser limpo com uma solução oxidante de H₂O₂. Os métodos convencionais de degradação envolvem a utilização de semicondutores em pó, que são adicionados à solução

contendo os corantes a serem degradados, o que gera a necessidade de filtração ou centrifugação da solução após o procedimento.⁷⁶

5.7.3 Sensor piezoelétrico

Para estudar as propriedades piezoelétricas dos nanofios de ZnO suportados na celulose bacteriana foi montado um dispositivo que pode ser utilizado como sensor piezoelétrico (Fig.29) e foi avaliada a sua capacidade de converter energia mecânica em sinal elétrico.

Após alinhar os momentos de dipolo do semicondutor aplicando uma carga de 9 amperes por 5 minutos, o sensor foi pressionado diversas vezes com as mãos e um sinal elétrico foi obtido em um osciloscópio. Ao variar a intensidade da pressão descobriu-se que o máximo de sinal obtido seria de 20 mV para uma área de 4 cm² de nanofios de ZnO alinhados. O material também foi submetido a perturbações sonoras e se mostrou sensível gerando sinal elétrico. Os mesmos testes foram feitos em um sistema com uma membrana pura de CB e não houve sinais elétricos.

Figura 27 - Sensor piezo elétrico montado.



Fonte: Próprio autor.

O sistema montado é flexível, propriedade esta que está sendo explorada em dispositivos piezoelétricos no uso de roupas inteligentes¹⁰⁶, geradores de energia acoplados a bicicletas¹⁰⁷ e monitores de respiração.¹⁰⁸

6 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados experimentais, pode-se ver que a agregação dos nanotubos de carbono na matriz de celulose bacteriana bem como o crescimento de fios de óxido de zinco em tamanho nanométrico foi possível através da utilização dos métodos propostos de síntese por sol gel.

O método de síntese dos nanofios de óxido de zinco através de semeadura e crescimento hidrotérmico se mostrou um método fácil e rápido de se obter nanoestruturas de ZnO, podendo-se variar o diâmetro e espessura dos mesmos controlando a espessura da camada semente e o tempo de síntese. A estrutura cristalina dos fios é wurtzita hexagonal.

A interação química entre o óxido de zinco e a celulose bacteriana foi confirmada através das técnicas de espectroscopia Raman e Infravermelho, provando que o óxido está aderido a superfície através de ligações de hidrogênio, propriedade desejável para a estabilidade física e química do material.

Das medidas Raman também foi possível confirmar que os nanotubos de carbono utilizados são de multiparedes.

A análise térmica permitiu quantificar em porcentagem de massa quanto de óxido de zinco foi cristalizado em cada amostra. Para o substrato de celulose bacteriana pura cresceu uma quantidade de 45% de ZnO e para o substrato contendo nanotubos de carbono dispersos na matriz de celulose, um quantidade de 25,3% foi formada.

Observou-se que nanotubos de carbono promovem um aumento na intensidade da emissão do ZnO na região do verde (560 nm) devido a um aumento nos defeitos estruturais do cristal.

A membrana de CB/ZnO mostrou-se efetiva quando empregada na degradação do corante Rodamina B.

O sensor piezoelétrico montado responde a vibrações sonoras e pressão mecânica.

A CB mostrou-se um substrato de fácil remoção na obtenção de nanofios de ZnO não suportados.

REFERÊNCIAS

- 1 NAÇÕES UNIDAS DO BRASIL. **Centro Rio+ mostra que sustentabilidade é um bom negócio**. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/centro-rio-mostra-que-sustentabilidade-e-um-bom-negocio/>>. Acesso em: 25 jan. 2016.
- 2 MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, n. 1/2, p. 19-26, 2002.
- 3 ZARDETTO, V. et al. Substrates for flexible electronics: a practical investigation on the electrical, film flexibility, optical, temperature, and solvent resistance properties. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 49, n. 9, p. 638-648, 2011.
- 4 UMMARTYOTIN, S. et al. Development of transparent bacterial cellulose nanocomposite film as substrate for flexible organic light emitting diode (OLED) display. **Industrial Crops and Products**, v. 35, n. 1, p. 92-97, 2012.
- 5 FERNANDES, S. C. M. et al. Novel transparent nanocomposite films based on chitosan and bacterial cellulose. **Green Chemistry**, v. 11, n. 12, p. 2023-2029, 2009.
- 6 GOMEZ, E. F. et al. DNA bases thymine and adenine in bio-organic light emitting diodes. **Scientific Reports**, v. 4, 2014. doi:10.1038/srep07105.
- 7 ZHOU, Y. et al. Recyclable organic solar cells on cellulose nanocrystal substrates. **Scientific Reports**, v. 3, 2013. doi:10.1038/srep01536.
- 8 HE, J.; KUNITAKE, T.; NAKAO, A. Facile in situ synthesis of noble metal nanoparticles in porous cellulose fibers. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 23, p. 4401-4406, 2003.
- 9 BARUD, H. S. et al. Bacterial cellulose–silica organic–inorganic hybrids. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 46, n. 3, p. 363-367, 2008.
- 10 KESHK, S.; SAMESHIMA, K. Influence of lignosulfonate on crystal structure and productivity of bacterial cellulose in a static culture. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 40, n. 1, p. 4-8, 2006.
- 11 BIOQUÍMICA/POLISSACARÍDEOS. In: WIKILIVROS: livros abertos por um mundo aberto. Disponível em: <<https://pt.wikibooks.org/wiki/Bioqu%C3%ADmica/Polissacar%C3%ADdeos>>. Acesso em: 8 mar. 2016.
- 12 SCHRAMM, M.; HESTRIN, S. Factors affecting production of cellulose at the air/liquid interface of a culture of *acetobacter xylinum*. **Journal of General Microbiology**, v. 11, n. 1, p. 123-129, 1954.

- 13 WILLIAMS, W. S. et al. Alternative environmental roles for cellulose produced by *Acetobacter xylinum*. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 55, n. 10, p. 2448-2452, 1989.
- 14 IGUCHI, M.; YAMANAKA, S.; BUDHIONO, A. Bacterial cellulose - a masterpiece of nature's arts. **Journal of Materials Science**, v. 35, n. 2, p. 261-270, 2000.
- 15 KLEMM, D. et al. Bacterial synthesized cellulose - artificial blood vessels for microsurgery. **Progress in Polymer Science**, v. 26, n. 9, p. 1561-1603, 2001.
- 16 SHODA, M.; SUGANO, Y. Recent advances in bacterial cellulose production. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 10, n. 1, p. 1-8, 2005.
- 17 NGUYEN, V. T. et al. Characterization of cellulose production by a *Gluconacetobacter xylinus* strain from kombucha. **Current microbiology**, v. 57, n. 5, p. 449-453, 2008.
- 18 BODIN, A. et al. Bacterial cellulose as a potential meniscus implant. **Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine**, v. 1, n. 5, p. 406-408, 2007.
- 19 MAHADEVA, S. K.; WALUS, K.; STOEBER, B. Piezoelectric paper fabricated via nanostructured barium titanate functionalization of wood cellulose fibers. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 10, p. 7547-7553, 2014.
- 20 LEGNANI, C. et al. Bacterial cellulose membrane as flexible substrate for organic light emitting devices. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 3, p. 1016-1020, 2008.
- 21 O-RAK, K. et al. Covalently grafted carbon nanotube on bacterial cellulose composite for flexible touch screen application. **Materials Letters**, v. 107, p. 247-250, 2013.
- 22 BARUD, H. S. et al. Antimicrobial bacterial cellulose-silver nanoparticles composite membranes. **Journal of Nanomaterials**, v. 2011, 2011. doi:10.1155/2011/721631.
- 23 SHAH, N. et al. Overview of bacterial cellulose composites: a multipurpose advanced material. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n. 2, p. 1585-1598, 2013.
- 24 KIM, J. et al. Preparation and characterization of a bacterial cellulose/chitosan composite for potential biomedical application. **Journal of Polymer Research**, v. 18, n. 4, p. 739-744, 2011.
- 25 WAN, Y. Z. et al. Mechanical, moisture absorption, and biodegradation behaviours of bacterial cellulose fibre-reinforced starch biocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 69, n. 7/8, p. 1212-1217, 2009.
- 26 SHI, Z. et al. In situ nano-assembly of bacterial cellulose–polyaniline composites. **RSC Advances**, v. 2, n. 3, p. 1040-1046, 2012.

- 27 BARUD, H. S. et al. Transparent bacterial cellulose-boehmite-epoxi-siloxane nanocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n. 6, p. 973-977, 2012.
- 28 JUNG, R. et al. Electrically conductive transparent papers using multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 46, n. 12, p. 1235-1242, 2008.
- 29 MÜLLER, D. et al. Electrically conducting nanocomposites: preparation and properties of polyaniline (PAni)-coated bacterial cellulose nanofibers (BC). **Cellulose**, v. 19, n. 5, p. 1645-1654, 2012.
- 30 YANG, X.-N. et al. Improvement of antimicrobial activity of graphene oxide/bacterial cellulose nanocomposites through the electrostatic modification. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 1152-1160, 2016.
- 31 ZHANG, T. et al. Biotemplated synthesis of cold nanoparticle-bacteria cellulose nanofiber nanocomposites and their application in biosensing. **Advanced Functional Materials**, v. 20, n. 7, p. 1152-1160, 2010.
- 32 SURATAGO, T. et al. Development of bacterial cellulose/alginate nanocomposite membrane for separation of ethanol–water mixtures. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 32, p. 305-312, 2015.
- 33 DESHPANDE, V. A note on ancient zinc-smelting in India and China. **Indian Journal of History of Science**, v. 31 , n. 3, p. 275-279,1996.
- 34 FREDERICKSON, C. J.; KOH, J.-Y.; BUSH, A. I. The neurobiology of zinc in health and disease. **Nature Reviews Neuroscience**, v. 6, n. 6, p. 449-462, 2005.
- 35 MOEZZI, A.; McDONAGH, A. M.; CORTIE, M. B. Zinc oxide particles: synthesis, properties and applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 185/186, p. 1-22, 2012.
- 36 KLINGSHIRN, C. F. et al. Zinc oxide: from basics towards applications. **Physics Status Solidi B**, v. 244, p. 3027-3073, 2007.
- 37 WANG, Z. L. Nanostructures of zinc oxide. **Materials Today**, v. 7, n. 6, p. 26-33, 2004.
- 38 YE, C. et al. Zinc oxide nanostructures: morphology derivation and evolution. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 42, p. 19758-19765, 2005.
- 39 SUGUNAN, A. et al. Zinc oxide nanowires in chemical bath on seeded substrates: role of hexamine. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 39, n. 1, p. 49-56, 2006.

- 40 PENG, Y. et al. Polymer-controlled crystallization of zinc oxide hexagonal nanorings and disks. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 7, p. 2988-2993, 2006.
- 41 WANG, R. M. et al. Fabrication and microstructure analysis on zinc oxide nanotubes. **New Journal of Physics**, v. 5, n. 1, 2003. doi:10.1088/1367-2630/5/1/115.
- 42 BOTELLO-MÉNDEZ, A. R. et al. Magnetic behavior in zinc oxide zigzag nanoribbons. **Nano Letters**, v. 8, n. 6, p. 1562-1565, 2008.
- 43 KONG, X. Y.; WANG, Z. L. Spontaneous polarization-induced nanohelices, nanosprings, and nanorings of piezoelectric nanobelts. **Nano Letters**, v. 3, n. 12, p. 1625-1631, 2003.
- 44 AHMAD, R.; TRIPATHY, N.; HAHN, Y. B. Highly stable urea sensor based on ZnO nanorods directly grown on Ag/glass electrodes. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 194, p. 290-295, 2014.
- 45 LEE, J. et al. The control of cell adhesion and viability by zinc oxide nanorods. **Biomaterials**, v. 29, n. 27, p. 3743-3749, 2008.
- 46 YUHAS, B. D.; YANG, P. Nanowire-based all-oxide solar cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 10, p. 3756-3761, 2009.
- 47 MOHAN, R.; KIM, S.-J.; KARTHIKEYAN, K. Application of ZnO nanowires for the photodegradation of resazurin. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPUTERS, NETWORKS, SYSTEMS AND INDUSTRIAL ENGINEERING, 1., 2011, Jeju Island. **Anais...** Jeju Island: IEEE, 2011. v. 1, p. 45-48.
- 48 WANG, Z. L.; SONG, J. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays. **Science**, v. 312, n. 5771, p. 242-246, 2006.
- 49 DJURIĆ, A. B.; NG, A. M. C.; CHEN, X. Y. ZnO nanostructures for optoelectronics: material properties and device applications. **Progress in Quantum Electronics**, v. 34, n. 4, p. 191-259, 2010.
- 50 JIANG, X. et al. Aluminum-doped zinc oxide films as transparent conductive electrode for organic light-emitting devices. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 9, p. 1875-1877, 2003.
- 51 RAO, C. N. R.; GOVINDARAJ, A. **Nanotubes and nanowires**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2011. 542 p.
- 52 HUANG, M. H. et al. Catalytic growth of zinc oxide nanowires by vapor transport. **Advanced Materials**, v. 13, n. 2, p. 113-116, 2001.
- 53 TAMURA, S. et al. Catalytic growth of b-Ga₂O₃ nanowires by arc discharge. **Advanced Materials**, v. 12, n. 10, p. 746-750, 2000.

54 ZHANG, Y. F. et al. Silicon nanowires prepared by laser ablation at high temperature. **Applied Physics Letters**, v. 72, n. 15, p. 1835-1837, 1998.

55 VAYSSIERES, L. et al. Purpose-built anisotropic metal oxide material : 3D highly oriented microrod array of ZnO. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 17, p. 3350-3352, 2001.

56 AMIN, G. **White LEDs printed on paper—a Doctoral Thesis—part I**. 2012. Disponível em: <<http://www.edn.com/Home/PrintView?contentItemId=4391796>>. Acesso em: 8 mar. 2016.

57 RODRÍGUEZ, J. et al. The role of seeding in the morphology and wettability of ZnO nanorods films on different substrates. **Applied Surface Science**, v. 279, p. 197-203, 2013.

58 SHIM, J. B.; CHANG, H.; KIM, S.-O. Rapid hydrothermal synthesis of zinc oxide nanowires by annealing methods on seed layers. **Journal of Nanomaterials**, v. 2011, 2011. doi:10.1115/2011/582764.

59 KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A.; JESIONOWSKI, T. Zinc oxide—from synthesis to application: a review. **Materials**, v. 7, n. 4, p. 2833-2881, 2014.

60 HAASE, M.; WELLER, H.; HENGLEIN, A. Photochemistry and radiation chemistry of colloidal semiconductors. Electron storage on zinc oxide particles and size quantization. **Journal of Physical Chemistry**, v. 92, n. 2, p. 482-487, 1988.

61 HU, Z.; OSKAM, G.; SEARSON, P. C. Influence of solvent on the growth of ZnO nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 263, n. 2, p. 454-460, 2003.

62 KIM, K. H. et al. Growth of zinc oxide nanorods using various seed layer annealing temperatures and substrate materials. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 9, p. 2080-2089, 2014.

63 WU, C. et al. A novel chemical route to prepare ZnO nanoparticles. **Materials Letters**, v. 60, n. 3, p. 1828-1832, 2006.

64 YI, G.-C.; WANG, C.; PARK, W. IL. ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications. **Semiconductor Science and Technology**, v. 20, n. 4, p. S22-S34, 2005.

65 ZHENG, M. et al. Fabrication and optical properties of large-scale uniform zinc oxide nanowire arrays by one-step electrochemical deposition technique. **Chemical Physics Letters**, v. 363, n. 1/2, p. 123-128, 2002.

66 LIU, C. H. et al. Electrical properties of zinc oxide nanowires and intramolecular p-n junctions. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 15, p. 3168-3170, 2003.

- 67 LIU, J. et al. Ultrathin seed-layer for tuning density of ZnO nanowire arrays and their field emission characteristics. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 31, p. 11685-11690, 2008.
- 68 KIND, H. et al. Nanowire ultraviolet photodetectors and optical switches. **Advanced Materials**, v. 14, n. 2, p. 158-160, 2002.
- 69 KO, S. H. et al. Nanoforest of hydrothermally grown hierarchical ZnO nanowires for a high efficiency dye-sensitized solar cell. **Nano Letters**, v. 11, n. 2, p. 666-671, 2011.
- 70 BANERJEE, D. et al. Large-quantity free-standing ZnO nanowires. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 10, p. 2061-2063, 2003.
- 71 ALI, M. E. et al. Heterogeneous metal catalysts for oxidation reactions. **Journal of Nanomaterials**, v. 2014, 2014. doi: 10.1155/2014/192038.
- 72 KANT, R. Textile dyeing industry an environmental hazard. **Natural Science**, v. 4, n. 1, p. 22-26, 2012.
- 73 BRINDLEY, L. New solution for dye wastewater pollution. **Chemistry World**, july 2009. Disponível em:
<<http://www.rsc.org/chemistryworld/News/2009/July/08070901.asp>>. Acesso em:
3 mar. 2016.
- 74 SOBCZYŃSKI, A.; DOBOSZ, A. Water purification by photocatalysis on semiconductors. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 10, n. 4, p. 195-205, 2001.
- 75 YU, D.; CAI, R.; LIU, Z. Studies on the photodegradation of rhodamine dyes on nanometer-sized zinc oxide. **Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 60, n. 7, p. 1617-1624, 2004.
- 76 KANSAL, S. K.; SINGH, M.; SUD, D. Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n. 3, p. 581-590, 2007.
- 77 MONTANEZ, J.P. et al. TiO₂ supported on HZSM-11 zeolite as efficient catalyst for the photodegradation of chlorobenzoic acids. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 6, p. 1191-1200, 2015.
- 78 TICHÝ, J. et al. **Fundamentals of piezoelectric sensorics**: mechanical, dielectric, and thermodynamical properties of piezoelectric materials. Berlin: Springer, 2010. 207 p.
- 79 MASON, W. P. Piezoelectricity, its history and applications. **The Journal of the Acoustical Society of America**, v. 70, n. 6, p. 1561-1566, 1981.

80 KHADILKAR, D. Energy-harvesting street tiles generate power from pavement pounder. **Scientific American**, Apr. 2013. Disponível em: <<http://www.scientificamerican.com/article/pavement-pounders-at-paris-marathon-generate-power/>>. Acesso em: 4 mar. 2016.

81 JOHNSON, R. C. Startup's piezoelectric MEMS mics may take over. **News & Analysis**, Sept. 2014. Disponível em: <http://www.eetimes.com/document.asp?doc_id=1324014>. Acesso em: 4 mar. 2016.

82 HU, C. J. et al. ZnO-coated carbon nanotubes: flexible piezoelectric generators. **Advanced Materials**, v. 23, n. 26, p. 2941-2945, 2011.

83 LI, X. et al. Paper-based piezoelectric touch pads with hydrothermally grown zinc oxide nanowires. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 24, p. 22004-22012, 2014.

84 LEE, M. et al. A hybrid piezoelectric structure for wearable nanogenerators. **Advanced Materials**, v. 24, n. 13, p. 1759-1764, 2012.

85 KENANAKIS, G. et al. Growth of c-axis oriented ZnO nanowires from aqueous solution: the decisive role of a seed layer for controlling the wires' diameter. **Journal of Crystal Growth**, v. 311, n. 23/24, p. 4799-4804, 2009.

86 BARUD, H. S. **Novos materiais multifuncionais baseados em celulose bacteriana**. 2010. 172 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

87 SEGAL, L. et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786-794, 1959.

88 WANG, H. et al. Dispersing single-walled carbon nanotubes with surfactants: a small angle neutron scattering study. **Nano Letters**, v. 4, n. 9, p. 1789-1793, 2004.

89 YAN, Z. et al. Biosynthesis of bacterial cellulose/multi-walled carbon nanotubes in agitated culture. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, n. 3, p. 659-665, 2008.

90 TSENG, Y. K. et al. Characterization and field-emission properties of needle-like zinc oxide nanowires grown vertically on conductive zinc oxide films. **Advanced Functional Materials**, v. 13, n. 10, p. 811-814, 2003.

91 NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. Part A: theory and applications in inorganic chemistry. 6th ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009. 419 p.

- 92 STOBINSKI, L. et al. Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 501, n. 1, p. 77-84, 2010.
- 93 SALVI, D. T. B. de et al. Self-supported bacterial cellulose/boehmite organic-inorganic hybrid films. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 63, n. 2, p. 211-218, 2012.
- 94 MOURA, A. P. de et al. ZnO architectures synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method and their photoluminescence properties. **Solid State Ionics**, v. 181, n. 15/16, p. 775-780, 2010.
- 95 JAISAI, M.; BARUAH, S.; DUTTA, J. Paper modified with ZnO nanorods - antimicrobial studies. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 3, n. 1, p. 684-691, 2012.
- 96 DRESSELHAUS, M. S. et al. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. **Physics Reports**, v. 409, n. 2, p. 47-99, 2005.
- 97 OSSWALD, S.; HAVEL, M.; GOGOTSI, Y. Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 38, n. 6, p. 728-736, 2007.
- 98 ROMAN, M.; WINTER, W. T. Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. **Biomacromolecules**, v. 5, n. 5, p. 1671-1677, 2004.
- 99 MAHAJAN, A. et al. Studies on the thermal decomposition of multiwall carbon nanotubes under different atmospheres. **Materials Letters**, v. 90, p. 165-168, 2013.
- 100 MOUSAVI, S. H. et al. Light-emitting devices – luminescence from low-dimensional nanostructures. In: DAS, N. (Ed.). **Advances in optical communication**. Rijeka: InTech, 2014. Chap. 3, p. 67-85.
- 101 GUPTA, B. K. et al. Highly efficient luminescence from hybrid structures of ZnO/multi-walled carbon nanotubes for high performance display applications. **Nanotechnology**, v. 21, n. 47, 2010. doi:10.1088/0957-4484/21/47/475701.
- 102 YOON, S. H. et al. Electrically conductive polymeric membranes by incorporation of carbon nanotubes. **Biomacromolecules**, v. 7, p. 1280-1284, 2006.
- 103 HINCKLEY, D. A.; SEYBOLD, P. G. A spectroscopic/thermodynamic study of the rhodamine B lactone $\rightleftharpoons$ zwitterion equilibrium. **Spectrochimica Acta, Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 44, n. 10, p. 1053-1059, 1988.
- 104 SIGMA-ALDRICH. **Rhodamine B**. Disponível em:
<<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/r6626?lang=pt®ion=BR>>.
Acesso em: 8 mar. 2016.

105 ZENG, J. H.; JIN, B. B.; WANG, Y. F. Facet enhanced photocatalytic effect with uniform single-crystalline zinc oxide nanodisks. **Chemical Physics Letters**, v. 472, n. 1/3, p. 90-95, 2009.

106 STOPPA, M.; CHIOLERIO, A. Wearable electronics and smart textiles: a critical review. **Sensors**, v. 14, n. 7, p. 11957-11992, 2014.

107 MINAZARA, E.; VASIC, D.; COSTA, F. Piezoelectric generator harvesting bike vibrations energy to supply portable devices. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON RENEWABLE ENERGIES AND POWER QUALITY, 2008, Santander. **Papers....** [S.l.]: ICRPQ, 2008. Disponível em: <<http://www.icrepq.com/icrepq-08/344-minazara.pdf>>. Acesso em: 05 abr. 2016.

108 ONO, Y.; MOHAMED, D. Piezoelectric membrane sensor and technique for breathing monitoring. In: INTERNATIONAL ULTRASONICS SYMPOSIUM PROCEEDINGS, 2008, Beijing. **Anais...** Beijing: IEEE, 2008. v. 2, p. 795-798.