

RESSALVA

Atendendo solicitação do autor, o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 10/08/2020.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

Guilherme Schiavão Padovani

**Propriedades fotocatalíticas de fibras de PVDF/TiO₂-Ag
produzidas pela técnica de fiação por sopro em solução**

Ilha Solteira

2018

Guilherme Schiavão Padovani

**Propriedades fotocatalíticas de fibras de PVDF/TiO₂-Ag
produzidas pela técnica de fiação por sopro em solução**

Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia – UNESP - Campus de Ilha
Solteira, como requisito para a obtenção do
título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Prof. Dr. Fernando R. de Paula
Orientador

Ilha Solteira

2018

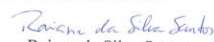
FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

P124p Padovani, Guilherme Schiavão.
Propriedades fotocatalíticas de fibras de PVDF/TiO₂-Ag produzidas pela
técnica de fiação por sopro em solução / Guilherme Schiavão Padovani. -- Ilha
Solteira: [s.n.], 2018
81 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de
Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química dos Materiais 2018

Orientador: Fernando Rogerio de Paula
Inclui bibliografia

1. Fiação por sopro em solução. 2. Fibras PVDF/TiO₂-Ag. 3. Fotocatálise.


Raiane da Silva Santos

Supervisora Técnica de Seção
Seção Técnica de Referência, Atendimento ao usuário e Documentação
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação
CRB/8 - 9999

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Propriedades fotocatalíticas de fibras de PVDF/TiO₂-Ag produzidas pela técnica de fiação por sopro em solução

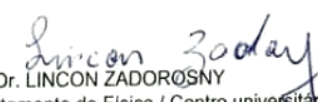
AUTOR: GUILHERME SCHIAVÃO PADOVANI

ORIENTADOR: FERNANDO ROGERIO DE PAULA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: QUÍMICA DOS MATERIAIS pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. FERNANDO ROGERIO DE PAULA
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Profa. Dra. MARCIA REGINA DE MOURA AOUADA
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. LINCON ZADOROSNY
Departamento de Física / Centro universitário de Santa Fé do Sul

Ilha Solteira, 10 de agosto de 2018

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço aos meus pais (Estevam e Márcia) e ao meu irmão (Giovani) por todo carinho, educação e suporte, graças a eles sou capaz de correr atrás dos meus sonhos.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Fernando Rogério de Paula que possibilitou a realização deste trabalho através de suas ideias e apoio, substanciais para minha formação acadêmica e pessoal.

Aos professores colaboradores do Gpol (Prof. Dr. José Antonio Malmonge e Prof. Dr. Luís Francisco Malmonge) pelos aconselhamentos e ideias, a Profa. Dra. Márcia pelas contribuições e explicações.

A todos os professores e funcionários do DFQ que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Agradeço aos meus colegas de laboratório do grupo de polímeros (Tiago, Maykon, Samuel, Éder, Danilo, Eliraldrin, Alex, Karla, Maique, Josiane, José Vilches e Eliza) pelo companheirismo, discussões e pelas horas de distração.

A minha namorada Isabela que tem me auxiliado nos momentos difíceis e é alguém com quem sempre posso contar.

Por fim, as agências de financiamento CAPES e CNPq, que tornaram a pesquisa viável.

**Ninguém é tão sábio que não tenha algo para
aprender e nem tão tolo que não tenha algo para ensinar**

(Blaise Pascal)

RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo das propriedades morfológicas e fotocatalíticas de fibras de PVDF/TiO₂ sem e com adsorções de partículas de prata na superfície das fibras. Os resultados demonstraram que os parâmetros: taxa de injeção de 76 µl/min, distância de trabalho de 25 cm, velocidade do coletor 400 rpm e pressão de 0,26 MPa foram os parâmetros ideais para produção de fibras de PVDF/TiO₂. As mantas obtidas com essa pressão apresentaram fibras dispersas com baixa rugosidade e diâmetros próximos a 600 nm. Estas fibras apresentaram a melhor propriedade fotocatalítica, sendo a incorporação de 0,50 g de TiO₂ a que apresentou maior eficiência degradando 91% do corante em 40 minutos. A difratometria de raios-X das fibras de PVDF/TiO₂ identificou picos característicos da fase cristalográfica anatase e rutilo referente ao TiO₂ e a fase β correspondente ao PVDF. Visando melhorar a eficiência fotocatalítica das fibras de PVDF/TiO₂ foram incorporadas nas superfícies das mesmas, partículas de prata. A deposição promoveu um aumento na atividade fotocatalítica, a manta que sofreu um banho na solução de AgNO₃ com concentração 58,9 mmol/L degradou 95 % do corante em 20 minutos, apresentando uma melhora significativa quando comparada com a mesma manta sem incorporação de prata que degradou 50 % no mesmo período de tempo. A presença de partículas de prata, nas superfícies das fibras, foi comprovada por difratometria de raios-X e EDS.

ABSTRACT

In this work a study of the morphological and photocatalytic properties of PVDF/TiO₂ fibers with and without adsorptions of silver particles on the surface of the fibers was carried out. The results showed which the parameters: injection rate of 76 $\mu\text{l}/\text{min}$, work distance of 25 cm, collector speed 400 rpm and pressure of 0.26 MPa were the ideal parameters for the production of PVDF/TiO₂ fibers. The blankets obtained with this pressure presented dispersed fibers with low roughness and diameters close to 600 nm. These fibers had the best photocatalytic properties, being the incorporation of 0.50 g of TiO₂, which presented higher efficiency, degrading 91% of the dye in 40 minutes. The X-ray diffraction of PVDF/TiO₂ fibers identified characteristic peaks of the anatase and rutile crystallographic phase related to TiO₂ and the β phase corresponding to PVDF. In order to improve the photocatalytic efficiency of the PVDF/TiO₂ fibers, silver particles were incorporated into the surfaces thereof. The deposition promoted an increase in the photocatalytic activity, the blanket that was bathed in the AgNO₃ solution with a concentration of 58.9 mmol / L degraded 95% of the dye in 20 minutes, presenting a significant improvement when compared to the same blanket without incorporation of silver degraded 50% over the same period. The presence of silver particles on the surfaces of the fibers was confirmed by X-ray diffraction and EDS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Trabalhos publicados na área de nanofibras.	21
Figura 2- Possíveis utilizações de nanofibras poliméricas.	22
Figura 3- Representação esquemática de um aparelho de eletrofiação.	23
Figura 4- Aparato da técnica de fiação por sopro em solução.....	25
Figura 5- Representação do bico concêntrico de ejeção da solução.	26
Figura 6- Diferentes maneiras utilizadas para coleta de nanofibras.	27
Figura 7- Representação das moléculas de (a) polietileno; (b) polipropileno (c) policloreto de vinila.....	27
Figura 8- Representação Esquemática de um Homopolímero e Copolímeros.	28
Figura 9- Monômero VDF e unidade repetitiva do PVDF.	29
Figura 10- Estrutura esferulítica do PVDF.	30
Figura 11- Representação esquemática da fase α	31
Figura 12- Representação esquemática da fase β	32
Figura 13- Representação da fase γ do PVDF e sua célula unitária.	33

Figura 14- Representação esquemática da célula unitária da fase δ .	33
Figura 15- Estruturas cristalinas do TiO_2 .	34
Figura 16- Forças repulsivas afastando partículas de prata com borohidreto adsorvido.	36
Figura 17- Representação dos níveis de energia de um semicondutor. BV: Banda de valência; BC: Banda de condução.	37
Figura 18- Ilustração esquemática da transferência eletrônica do TiO_2 para a Prata.	39
Figura 19- Estrutura molecular do corante RhB.	40
Figura 20- Possível mecanismo de degradação fotocatalítica da molécula de RhB.	41
Figura 21- Aparato experimental utilizado para a técnica FSS.	45
Figura 22- Adsorção de prata nas fibras de PVDF/ TiO_2 de prata. (a) Fibras de PVDF/ TiO_2 e (b) fibras PVDF/ TiO_2 -Ag.	46
Figura 23- Caixa utilizada para ensaios fotocatalíticos.	48
Figura 24- Micrografia obtida por MEV referente à manta de PVDF com ampliação de 10000 vezes.	50

Figura 25- Micrografias obtidas por MEV referente às mantas de PVDF/TiO₂, utilizando uma pressão de 0,26 MPa, contendo incorporações de (a) 0,05 g de TiO₂ e (b) 0,10 g de TiO₂, ampliação de 5000 vezes. 52

Figura 26- Micrografias obtidas por MEV referente às mantas de PVDF/TiO₂, utilizando uma pressão de 0,26 MPa, contendo incorporações de (a) 0,20 g de TiO₂ e (b) 0,30 g de TiO₂, ampliação de 5000 vezes. 52

Figura 27- Micrografias obtidas por MEV referente às mantas de PVDF/TiO₂, utilizando uma pressão de 0,26 MPa, contendo incorporações de (a) 0,40 g de TiO₂ e (b) 0,50 g de TiO₂, ampliação de 5000 vezes. 53

Figura 28- Micrografia obtida por MEV referente às mantas de PVDF/TiO₂, utilizando uma pressão de 0,26 MPa, contendo incorporações 0,60 g de TiO₂, ampliação de 5000 vezes..... 53

Figura 29- Diâmetro médio das fibras de PVDF/TiO₂ utilizando a pressão de 0,26 MPa..... 54

Figura 30- Micrografias obtidas por MEV referente às mantas de PVDF/TiO₂, contendo incorporações de 0,05 g de TiO₂, utilizando uma pressão de (a) 0,13 MPa e (b) 0,40 MPa, ampliação de 5000 vezes..... 55

Figura 31- Micrografias obtidas por MEV referente às mantas de PVDF/TiO₂, contendo incorporações de 0,10 g de TiO₂, utilizando uma pressão de (a) 0,13 MPa e (b) 0,40 MPa, ampliação de 5000 vezes..... 55

Figura 32- Micrografias obtidas por MEV referente às mantas de PVDF/TiO₂, contendo incorporações de 0,20 g de TiO₂, utilizando uma pressão de (a) 0,13 MPa e (b) 0,40 MPa, ampliação de 5000 vezes..... 56

Figura 33- Micrografias obtidas por MEV referente às mantas de PVDF/TiO₂, contendo incorporações de 0,30 g de TiO₂, utilizando uma pressão de (a) 0,13 MPa e (b) 0,40 MPa, ampliação de 5000 vezes..... 56

Figura 34- Micrografias obtidas por MEV referente às mantas de PVDF/TiO₂, contendo incorporações de 0,40 g de TiO₂, utilizando uma pressão de (a) 0,13 MPa e (b) 0,40 MPa, ampliação de 5000 vezes..... 56

Figura 35- Micrografias obtidas por MEV referente às mantas de PVDF/TiO₂, contendo incorporações de 0,50 g de TiO₂, utilizando uma pressão de (a) 0,13 MPa e (b) 0,40 MPa, ampliação de 5000 vezes..... 57

Figura 36- Micrografia obtida por MEV referente às mantas de PVDF/TiO₂, utilizando uma pressão de 0,13 MPa, contendo incorporações 0,60 g de TiO₂, ampliação de 5000 vezes..... 57

Figura 37 - Difratoograma de raios-X da amostra PVDF/TiO₂ e PVDF puro 58

Figura 38- Degradação da RhB em função do tempo de exposição à radiação ultravioleta em mantas obtidas com as pressões 0,13; 0,26 e 0,40 MPa com incorporações de (a) 0,05 g (b) 0,10 g de TiO₂. 58

Figura 39- Degradação da RhB em função do tempo de exposição à radiação ultravioleta em mantas obtidas com as pressões 0,13; 0,26 e 0,40 MPa com incorporações de (a) 0,20 g (b) 0,30 g (c) 0,40 g (d) 0,50 g (e) 0,60 g de TiO₂. 59

Figura 40- Comparação da degradação fotocatalítica da RhB em função do tempo para as mantas obtidas em diferentes concentrações de TiO₂. 60

Figura 41- Constantes de degradação da RhB para as amostras com diferentes incorporações de TiO₂..... 62

Figura 42- Micrografia das fibras de PVDF/ TiO₂ após banho na solução contendo 5,9 mmol/L de AgNO₃ e já reduzido com NaBH₄. Ampliação de (a) 30000 e (b) de 5000 vezes..... 64

Figura 43- Micrografia das fibras de PVDF/ TiO₂ após banho na solução contendo 14,7mmol/L de AgNO₃ e já reduzido com NaBH₄. Ampliação de (a) 30000 e (b) de 5000 vezes..... 64

Figura 44- Micrografia das fibras de PVDF/ TiO₂ após banho na solução contendo 29,4 mmol/L de AgNO₃ e já reduzido com NaBH₄. Ampliação de (a) 30000 e (b) de 5000 vezes..... 64

Figura 45- Micrografia das fibras de PVDF/ TiO₂ após banho na solução contendo 44,2 mmol/L de AgNO₃ e já reduzido com NaBH₄. Ampliação de (a) 30000 e (b) de 5000 vezes..... 65

Figura 46- Micrografia das fibras de PVDF/ TiO₂ após banho na solução contendo 58,9 mmol/L de AgNO₃ e já reduzido com NaBH₄. Ampliação de (a) 30000 e (b) de 5000 vezes..... 65

Figura 47- Micrografia das fibras de PVDF/ TiO₂ após banho na solução contendo 88,3 mmol/L de AgNO₃ e já reduzido com NaBH₄. Ampliação de (a) 30000 e (b) de 5000 vezes..... 65

Figura 48- Micrografia das fibras de PVDF/ TiO₂ após banho na solução contendo 117,8 mmol/L de AgNO₃ e já reduzido com NaBH₄. Ampliação de (a) 30000 e (b) de 5000 vezes..... 66

Figura 49- Difractometria de raios-X das fibras de PVDF/TiO ₂ com diferentes concentrações de AgNO ₃ .	67
Figura 50- Análise dos picos cristalográficos referentes a amostra de PVDF/TiO ₂ tratada com 117,8 mmol/L de AgNO ₃ .	68
Figura 51- Espectroscopia de energia dispersiva das amostras de PVDF/TiO ₂ com as concentrações (a) 5,9 mmol/L; (b) 44,2 mmol/L (c) 117,8 mmol/L; de AgNO ₃ .	68
Figura 52 - Degradação da RhB em função de diferentes concentrações de AgNO ₃ utilizadas mantas de PVDF/TiO ₂ .	69
Figura 53- Constante de degradação da RhB para as amostras de PVDF/TiO ₂ tratadas com diferentes concentrações de AgNO ₃ .	70
Figura 54- Análise térmica das amostras de PVDF puro, PVDF/TiO ₂ e PVDF/TiO ₂ -Ag.	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Efeito dos parâmetros da solução polimérica no processo de eletrofiação.....	24
Tabela 2- Concentrações dos sais AgNO_3 e NaBH_4 que foram utilizados para obter partículas de prata	46
Tabela 3- Parâmetros utilizados para formação de fibras de PVDF pela técnica FSS.....	50
Tabela 4- Parâmetros utilizados para a produção de nanofibras de PVDF/ TiO_2	51
Tabela 5- Parâmetros utilizados para produção das fibras.	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

PVDF	Poli (fluoreto de vinilideno)
TiO ₂	Dióxido de titânio
e ⁻	Elétron
h ⁺	Buraco
OH [•]	Radical hidroxila
HO ₂ [•]	Radical hidroperoxilo
OH ⁻	Íon hidroxila
O ₂ ^{•-}	Super óxido
RhB	Rodamina-B
CO ₂	Dióxido de carbono
MEV	Microscopia de varredura eletrônica
Ag	Prata
FSS	Fiação por sopro em solução
UV	Ultravioleta
AgNO ₃	Nitrato de prata
NaBH ₄	Borohidreto de sódio
NaNO ₃	Nitrato de sódio
DMF	Dimetilformamida
DMAc	Dimetilacetamida
BV	Banda de valência
BC	Banda de condução

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1 Objetivo geral.....	20
1.1.1 Objetivo específico.....	20
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 Nanofibras.....	21
2.1.1 Eletrofiação.....	22
2.1.2 Fiação por sopro em solução (FSS).....	24
2.2 Polímeros	27
2.3 Poli (fluoreto de vinilideno) PVDF	29
2.3.1 Polimorfismo do PVDF.....	31
2.4 Dióxido de titânio (TiO ₂).....	34
2.4.1 Partículas de prata.....	35
2.4.2 Atividade fotocatalítica	36
2.4.3 Compósitos de Ag/TiO ₂	38
2.5 Rodaminha B	40
2.5.1 Modelo de pseudo-primeira ordem	42
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	44
3.1 Materiais.....	44
3.2 Métodos.....	44
3.2.1 Obtenção de fibras puras de PVDF	44
3.2.2 Obtenção de fibras PVDF/TiO ₂	44
3.2.3 Incorporação de Prata.....	45
3.3 Técnicas de Caracterização.....	47
3.3.1 Difração de raios-X.....	47
3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	47
3.3.3 Espectroscopia de Uv-vis	47
3.3.4 Ensaios Fotocatalíticos.....	47
3.3.5 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	48
3.3.6 Análise Termogravimétrica (TGA)	49
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
4.1 Obtenção de fibras de PVDF.....	50
4.1.1 Influência da pressão e aumento da incorporação de TiO ₂ nas mantas de PVDF	51
4.2 Influência das concentrações de prata nas mantas de PVDF/TiO ₂	63
5. CONCLUSÃO	73
6. REFERÊNCIAS	75

1. INTRODUÇÃO

A humanidade sempre buscou o desenvolvimento tecnológico e por inovações que pudessem suprir e melhorar a qualidade de vida. Uma das conquistas alcançadas, que trouxe grande mudança, foi o desenvolvimento de materiais em escala nanométrica¹. Esta redução na escala almejou, principalmente, atender as necessidades da indústria de tecnologia e farmacêutica. Como efeito, houve um grande crescimento nas pesquisas que pudessem suprir a crescente necessidade de novos materiais nanométricos. Dentre estes materiais as nanofibras poliméricas têm recebido atenção cada vez maior por apresentarem características de interesse, dentre essas é importante destacar a elevada área superficial, porosidade e ótimo desempenho mecânico².

Existem várias técnicas para o desenvolvimento de nanofibras, tais como automontagem^{3,4} síntese de molde^{5,6}, desenho⁷, separação de fases⁸, eletrofiação,^{9,10} etc. Dentre essas técnicas a eletrofiação é a que melhor se adapta a diferentes tipos de polímeros, mas possui como maior desvantagem a necessidade de altas tensões para produção de fibras⁹.

Para contornar algumas das desvantagens presentes na eletrofiação, em 1999 foi desenvolvida uma nova técnica denominada fiação por sopro em solução, (FSS) ou *solution blow spinning*. Esta técnica utiliza alguns conceitos da eletrofiação, como bomba injetora, coletor, bocal, polímero em solução, etc., no entanto, sem a utilização de altas tensões e sem a necessidade de uma superfície de coleta condutora¹¹, esta técnica possui ainda uma alta taxa de produção.

O elemento fundamental na produção de fibras utilizando o processo de FSS é o polímero. Este material orgânico, presente na maioria dos produtos que utilizamos, é definido como uma macromolécula composta por dezenas de milhares de unidades de repetição denominadas meros, ligados covalentemente¹². As moléculas dos polímeros são longas e enoveladas em estruturas complexas, que persistem, em grande parte, mesmo em solução.

Dentre vários polímeros utilizados para produção de fibras o poli (fluoreto de vinilideno) – PVDF, destaca-se devido à elevada permissividade relativa (muito superior aos demais polímeros), inerte quimicamente e possuir propriedades mecânicas de interesse, dependendo das aplicações¹³.

Uma das características importantes da produção de fibras poliméricas é a possibilidade de incorporações na matriz polimérica de diferentes materiais, tais como óxidos e metais. Considerando os vários óxidos semicondutores conhecidos, o dióxido de titânio (TiO_2), tem se mostrado o mais adequado para aplicações ambientais. Este semicondutor óxido é biologicamente e quimicamente inerte, resistente à corrosão luminosa e química e não é tóxico

O TiO_2 apresenta como uma de suas principais características a propriedade fotocatalítica, que ocorre por meio da absorção de radiação UV, que excita os elétrons da banda de valência e gera a formação de pares elétron/buraco, esta reação leva a formação de sítios oxidantes e redutores que podem, por exemplo, degradar matéria orgânica, por um processo conhecido como fotocatalise¹⁴. Os mecanismos que determinam a eficiência deste processo estão relacionados a características como, área superficial, adsorção superficial, e as fases presentes, em especial a anatase¹⁵.

A obtenção de fibras poliméricas de dimensões micro e/ou nanométrica com propriedades fotocatalíticas é de grande interesse, uma vez que a utilização na forma de partículas inviabiliza sua recuperação e por consequência reutilização. A utilização de fibras também permite, além da propriedade fotocatalítica, a utilização como filtro.

Embora o TiO_2 possua propriedades fotocatalíticas relevantes ele ainda apresenta algumas limitações, como por exemplo, alta taxa de recombinação de elétrons/buracos fotogerados que reduzem a eficiência fotocatalítica. Este problema pode ser minimizado pela deposição de alguns metais na superfície do fotocatalisador, como é o caso da prata. Além de estender o tempo de vida dos pares elétron/buraco, o que leva a uma melhora na atividade fotocatalítica, a adsorção da prata possui também a propriedade biocida¹⁶.

1.1 Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo produzir fibras fotocatalíticas de PVDF/TiO₂ por meio da técnica FSS. Para isso, diversos parâmetros foram utilizados e variados, como a pressão do sistema e a incorporação de partículas de TiO₂. A fim de melhorar o desempenho fotocatalítico das mantas, foram adsorvidas partículas de prata na superfície das fibras através da redução de AgNO₃.

1.1.1 Objetivo específico

- Analisar a morfologia de fibras puras de PVDF.
- Produzir compósito de fibras PVDF/TiO₂.
- Estudar a atividade fotocatalítica e a influência da morfologia na atividade fotocatalítica das fibras de PVDF/TiO₂.
- Produzir partículas de prata nas mantas de PVDF/TiO₂.
- Estudar atividade fotocatalítica das fibras PVDF/TiO₂-Ag.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram obtidas fibras de PVDF com adição de nanopartículas de TiO_2 utilizando a técnica FSS e também com partículas de prata adsorvidas sobre a superfície das fibras poliméricas.

As mantas de PVDF puro obtidas utilizando a técnica FSS apresentaram fibras lisas, baixa rugosidade, sem contas e aleatoriamente dispersas. O diâmetro médio das fibras foi de aproximadamente 412 nm. Já as micrografias obtidas das fibras com adição de TiO_2 foi possível observar que dentre as 3 pressões utilizadas na técnica FSS, a pressão 0,26 MPa apresentou as melhores morfologias: fibras homogêneas com poucas contas e sem aglomerados. No entanto, diferente das fibras obtidas com a pressão de 0,26 MPa, as obtidas com as pressões de 0,13 e 0,40 MPa apresentaram aglomerados e um número maior de contas.

A variação da concentração de TiO_2 nas fibras influenciou na morfologia e no diâmetro das fibras. Com o aumento da incorporação de nanopartículas de TiO_2 houve aumento na viscosidade, que contribuiu com aumento no diâmetro médio das fibras, a incorporação de 0,05 g de TiO_2 apresentou um diâmetro médio de 419 nm, já a incorporação de 0,60 g o diâmetro médio foi de 1835 nm.

Os resultados da degradação do corante RhB mostraram que as mantas obtidas com a pressão de 0,26 MPa apresentaram as melhores atividades fotocatalíticas quando comparadas as demais incorporações, indicando que a morfologia das fibras tem um papel importante na atividade fotocatalítica. Dentre as mantas de PVDF/ TiO_2 obtidas com a pressão de 0,26 MPa a incorporação que apresentou melhor atividade fotocatalítica foi 0,50 g de TiO_2 .

A presença do TiO_2 nas fibras foi comprovada pela técnica de difratometria de raios-X realizados nas mantas de PVDF/ TiO_2 . A mesma técnica também mostrou a presença da fase β polar do PVDF.

Outro aspecto analisado no trabalho foi a adsorção de prata nas fibras de PVDF/ TiO_2 através da redução de AgNO_3 por NaBH_4 . Nas micrografias das amostras de PVDF/ TiO_2 -Ag obtidas com concentrações de 58,9 e 88,3 mmol/L de AgNO_3 , foi possível observar partículas de prata dispersas ao longo das fibras comprovando a eficácia do método empregado para produção de partículas de prata diretamente nas fibras. Os ensaios fotocatalíticos mostraram que as fibras

obtidas com a incorporação de prata utilizando a solução com 58,87 mmol/L de AgNO_3 apresentaram a melhor atividade fotocatalítica degradando 95% do corante RhB em 20 minutos.

Difratogramas de raios-X feitos nas mantas com prata, identificaram os picos da fase β do PVDF e as fases anatase e rutilo referentes ao TiO_2 . No entanto, somente nas fibras tratadas com a concentração de 117,8 mmol/L de AgNO_3 foi possível observar os picos referentes a prata metálica. Diferente dos resultados obtidos com a difratometria de raios-X, com a espectroscopia de EDS, foi possível identificar prata nas fibras com as concentrações de 5,9; 44,2 e 117,8 mmol/L de AgNO_3 além de oxigênio e titânio devido ao TiO_2 incorporado na matriz polimérica.

Em suma, neste trabalho fibras de PVDF/ TiO_2 foram obtidas por meio da técnica FSS, foi observado que os parâmetros utilizados influenciam na morfologia das fibras e consequentemente na atividade fotocatalítica das mesmas. As mantas com prata apresentaram melhora na atividade fotocatalítica, degradando o corante RhB em menor tempo, demonstrando a eficácia dos métodos utilizados.

As fibras puras de PVDF obtidas podem ser aplicadas como filtros e revestimentos, e com a incorporação de TiO_2 as fibras adquirem propriedades fotocatalíticas que podem ser utilizadas das mais diferentes formas como degradação de contaminantes. As mantas com TiO_2 -Ag além de possuírem atividade fotocatalítica melhorada também podem ser aplicadas em áreas contaminadas com substâncias orgânicas, degradando contaminantes e também funcionando com uma ação biocida para diminuir a população de bactérias e micróbios presentes.

6. REFERÊNCIAS

-
- [1] NAVARRO, Rômulo Feitosa. A Evolução dos Materiais. Parte1: da Pré-história ao Início da Era Moderna. **Revista eletrônica de materiais e processos**, v. 1, n. 1, p. 01-11, 2006.
- [2] CHRONAKIS, Ioannis S. Novel nanocomposites and nanoceramics based on polymer nanofibers using electrospinning process—a review. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 167, n. 2, p. 283-293, 2005.
- [3] LINDSEY, Jonathan S. Self-assembly in synthetic routes to molecular devices. Biological principles and chemical perspectives: a review. **New Journal Chemistry**, v. 15, n. 2-3, p. 153-179, 1991.
- [4] LIU, Guojun et al. Polystyrene-block-poly (2-cinnamoyl ethyl methacrylate) Nanofibers—Preparation, Characterization, and Liquid Crystalline Properties. **Chemistry-A European Journal**, v. 5, n. 9, p. 2740-2749, 1999.
- [5] FENG, Lin et al. Super-hydrophobic surface of aligned polyacrylonitrile nanofibers. **Angewandte Chemie**, v. 114, n. 7, p. 1269-1271, 2002.
- [6] MARTIN, Charles R. Membrane-based synthesis of nanomaterials. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 8, p. 1739-1746, 1996.
- [7] ONDARCUHU, T.; JOACHIM, C. Drawing a single nanofibre over hundreds of microns. **EPL (Europhysics Letters)**, v. 42, n. 2, p. 215, 1998.
- [8] MA, Peter X.; ZHANG, Ruiyun. Synthetic nano-scale fibrous extracellular matrix. **Journal Of Biomedical Materials Research Part A**, v. 46, n. 1, p.60-72, 1999.
- [9] FONG, Hao et al. Generation of electrospun fibers of nylon 6 and nylon 6-montmorillonite nanocomposite. **Polymer**, v. 43, n. 3, p. 775-780, 2002.
- [10] DEITZEL, J. M. et al. Controlled deposition of electrospun poly (ethylene oxide) fibers. **Polymer**, v. 42, n. 19, p. 8163-8170, 2001.
- [11] MEDEIROS, Eliton S. et al. Solution blow spinning: A new method to produce micro-and nanofibers from polymer solutions. **Journal of applied polymer science**, v. 113, n. 4, p. 2322-2330, 2009.
- [12] CANEVAROLO JR, Sebastião V. **Ciência dos polímeros**. Artiber editora, São Paulo, 2002
- [13] LIU, Fu et al. Progress in the production and modification of PVDF membranes. **Journal of membrane science**, v. 375, n. 1, p. 1-27, 2011.

[14] PRIYA, M. H.; MADRAS, Giridhar. Kinetics of TiO₂-catalyzed ultrasonic degradation of rhodamine dyes. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 45, n. 3, p. 913-921, 2006.

[15] LINSEBIGLER, Amy L.; LU, Guangquan; YATES JR, John T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. **Chemical reviews**, v. 95, n. 3, p. 735-758, 1995.

[16] LIU, Yang et al. Excellent antimicrobial properties of mesoporous anatase TiO₂ and Ag/TiO₂ composite films. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 114, n. 1, p. 431-439, 2008.

[17] SCIENCE DIRECT. **nanofibers**. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/search?q=nanofiber%2A&origin=home&zone=qSearch&lastSelectedFacet=years>> Acessado em: 18 de março de 2018.

[18] HUANG, Zheng-Ming et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. **Composites science and technology**, v. 63, n. 15, p. 2223-2253, 2003.

[19] OLIVEIRA, Juliano E. et al. Structural and Morphological Characterization of Micro and Nanofibers Produced by Electrospinning and Solution Blow Spinning: A Comparative Study. **Advances In Materials Science And Engineering**, v. 2013, p.1-14, 2013.

[20] KATTAMURI, N. et al. Development and surface characterization of positively charged filters. **Journal of Materials Science**, v. 40, n. 17, p. 4531-4539, 2005.

[21] CHOI, Sung Won et al. An electrospun poly (vinylidene fluoride) nanofibrous membrane and its battery applications. **Advanced Materials**, v. 15, n. 23, p. 2027-2032, 2003.

[22] BAJI, Avinash et al. Electrospinning of polymer nanofibers: effects on oriented morphology, structures and tensile properties. **Composites science and technology**, v. 70, n. 5, p. 703-718, 2010.

[23] YE, Peng et al. Chitosan-tethered poly (acrylonitrile-co-maleic acid) hollow fiber membrane for lipase immobilization. **Biomaterials**, v. 26, n. 32, p. 6394-6403, 2005.

[24] GIBSON, Phillip; SCHREUDER-GIBSON, Heidi; RIVIN, Donald. Transport properties of porous membranes based on electrospun nanofibers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 187, p. 469-481, 2001.

[25] CANCEDDA, Ranieri et al. Tissue engineering and cell therapy of cartilage and bone. **Matrix Biology**, v. 22, n. 1, p. 81-91, 2003.

[26] RAYLEIGH, Lord. On the dynamics of revolving fluids. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, v. 93, n. 648, p. 148-154, 1917.

[27] ZELENY, John. The Electrical Discharge from Liquid Points, and a Hydrostatic Method of Measuring the Electric Intensity at Their Surfaces. **Physical Review**, v. 3, n. 2, p.69-91, 1 fev. 1914.

[28] TAYLOR, G. Electrically Driven Jets. **Proceedings Of The Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 313, n. 1515, p.453-475, 2 dez. 1969.

[29] DOSHI, Jayesh; RENEKER, Darrell H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. **Journal Of Electrostatics**, v. 35, n. 2-3, p.151-160, ago. 1995. Elsevier BV.

[30] RENEKER, Darrell H.; CHUN, Iksoo. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. **Nanotechnology**, v. 7, n. 3, p. 216, 1996.

[31] BURGER, Christian; HSIAO, Benjamin S.; CHU, Benjamin. Nanofibrous materials and their applications. **Annual Review Of Materials Research**, v. 36, p. 333-368, 2006.

[32] BHARDWAJ, Nandana; KUNDU, Subhas C. Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. **Biotechnology advances**, v. 28, n. 3, p. 325-347, 2010

[33] PHAM, Quynh P.; SHARMA, Upma; MIKOS, Antonios G. Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: a review. **Tissue engineering**, v. 12, n. 5, p. 1197-1211, 2006.

[34] OLIVEIRA, Juliano E. et al. Structural and morphological characterization of micro and nanofibers produced by electrospinning and solution blow spinning: a comparative study. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2013, 2013.

[35] BEHRENS, Adam M. et al. In situ deposition of PLGA nanofibers via solution blow spinning. **ACS Macro Letters**, v. 3, n. 3, p. 249-254, 2014.

[36] OLIVEIRA, Juliano E. et al. Nano and submicrometric fibers of poly (D, L-lactide) obtained by solution blow spinning: **Process and solution variables. Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, n. 5, p. 3396-3405, 2011.

[37] MANO, Eloisa Biasotto; MENDES, Luís Cláudio. **Introdução a polímeros**. 2. ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1999.

[38] SAHEB, D. Nabi et al. Natural fiber polymer composites: a review. **Advances in polymer technology**, v. 18, n. 4, p. 351-363, 1999.

-
- [39] KANG, Guo-dong; CAO, Yi-ming. Application and modification of poly (vinylidene fluoride)(PVDF) membranes—A review. **Journal of Membrane Science**, v. 463, p. 145-165, 2014.
- [40] UEBERSCHLAG, Pierre. PVDF piezoelectric polymer. **Sensor Review**, v. 21, n. 2, p. 118-126, 2001.
- [41] GALLANTREE, H. R. Review of transducer applications of polyvinylidene fluoride. **IEE Proceedings I-Solid-State and Electron Devices**, v. 130, n. 5, p. 219-224, 1983.
- [42] TIAN, Li-ying; HUANG, Xiao-bin; TANG, Xiao-zhen. Study on morphology behavior of PVDF-based electrolytes. **Journal of applied polymer science**, v. 92, n. 6, p. 3839-3842, 2004.
- [43] EBNESAJJAD, Sina. **Introduction to fluoropolymers: materials, technology and applications**. William Andrew, 2013.
- [44] CHENG, Joy J.; POLAK, Maria A.; PENLIDIS, Alexander. Influence of micromolecular structure on environmental stress cracking resistance of high density polyethylene. **Tunnelling and Underground Space Technology**, v. 26, n. 4, p. 582-593, 2011.
- [45] DAVIS, G. T. et al. Electric-field-induced phase changes in poly (vinylidene fluoride). **Journal of Applied Physics**, v. 49, n. 10, p. 4998-5002, 1978.
- [46] SENCADAS, V. **Influência das condições de processamento na morfologia e fases cristalinas do PVDF e nas transições de fase do copolímero P (VDF-TrFE)**. 2005. Tese de Doutorado.
- [47] GREGORIO, R.; CAPITAO, R. C. Morphology and phase transition of high melt temperature crystallized poly (vinylidene fluoride). **Journal of materials science**, v. 35, n. 2, p. 299-306, 2000.
- [48] NI, Meng et al. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 3, p. 401-425, 2007.
- [49] NOGUEIRA, Raquel Fernandes Pupo et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química nova**, p. 400-408, 2007.
- [50] NI, Meng et al. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 3, p. 401-425, 2007.
- [51] NOGUEIRA, Raquel Fernandes Pupo et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química nova**, p. 400-408, 2007.

-
- [52] GUPTA, Shipra Mital; TRIPATHI, Manoj. A review of TiO₂ nanoparticles. **Chinese Science Bulletin**, v. 56, n. 16, p. 1639, 2011.
- [53] DAGHRIR, Rimeh; DROGUI, Patrick; ROBERT, Didier. Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: a review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 10, p. 3581-3599, 2013.
- [54] ANTON, L. B.; BRAGA, N. A. Nanopartículas de TiO₂: síntese pelo método sol-gel e técnicas de caracterização. **Scientia Amazonia**, v. 4, n. 2, p. 36-59, 2015.
- [55] YU, Changlin et al. Enhancing the photocatalytic performance of commercial TiO₂ crystals by coupling with trace narrow-band-gap Ag₂CO₃. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 14, p. 5759-5766, 2014
- [56] SONG, Ki Chang et al. Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 1, p. 153-155, 2009.
- [57] EVANOFF, David D.; CHUMANOV, George. Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays. **Chemical Physics and Physical Chemistry**, v. 6, n. 7, p. 1221-1231, 2005.
- [58] GARCIA, Marcus Vinicius Dias et al. **Síntese, caracterização e estabilização de nanopartículas de prata para aplicações bactericidas em têxteis**. 2011. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2011.
- [59] SONG, Ki Chang et al. Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 1, p. 153-155, 2009.
- [60] KATO, S.-i; MASUO, F. Titanium dioxide-photocatalyzed oxidation. I. **Titanium dioxide photocatalyzed liquid phase oxidation of tetralin**, *Kogyo Kagaku Zasshi*, v. 67, p. 1136-1140, 1964.
- [61] MCLINTOCK, Iain S.; RITCHIE, Mowbray. Reactions on titanium dioxide; photo-adsorption and oxidation of ethylene and propylene. **Transactions of the Faraday Society**, v. 61, p. 1007-1016, 1965.
- [62] FUJISHIMA, Akira; HONDA, Kenichi. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972.
- [63] VITTADINI, Andrea; CASARIN, Maurizio; SELLONI, Annabella. Chemistry of and on TiO₂-anatase surfaces by DFT calculations: a partial review. *Theoretical Chemistry Accounts*, v. 117, n. 5-6, p. 663-671, 2007.
- [64] HANAOR, Dorian AH; SORRELL, Charles C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials science**, v. 46, n. 4, p. 855-874, 2011.

[65] HERRMANN, Jean-Marie. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis today**, v. 53, n. 1, p. 115-129, 1999.

[66] WANG, Yan et al. Photocatalytic behavior and photo-corrosion of visible-light-active silver carbonate/titanium dioxide. **Materials Letters**, v. 115, p. 85-88, 2014.

[67] CHO, Youngmin; CHOI, Wonyong. Visible light-induced reactions of humic acids on TiO₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 148, n. 1, p. 129-135, 2002.

[68] HUSSAIN, Muhammad et al. Ag TiO₂ nanocomposite for environmental and sensing applications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 181, p. 194-203, 2016.

[69] LI, X. Z.; LI, F. B. Study of Au/Au³⁺-TiO₂ photocatalysts toward visible photooxidation for water and wastewater treatment. **Environmental science & technology**, v. 35, n. 11, p. 2381-2387, 2001.

[70] SUBRAMANIAN, Vaidyanathan; WOLF, Eduardo; KAMAT, Prashant V. Semiconductor– Metal Composite Nanostructures. To What Extent Do Metal Nanoparticles Improve the Photocatalytic Activity of TiO₂ Films. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 46, p. 11439-11446, 2001.

[71] BIAN, Zhenfeng et al. Superior electron transport and photocatalytic abilities of metal-nanoparticle-loaded TiO₂ superstructures. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 48, p. 25444-25453, 2012

[72] SOYLAK, Mustafa et al. Determination of rhodamine B in soft drink, waste water and lipstick samples after solid phase extraction. **Food and chemical toxicology**, v. 49, n. 8, p. 1796-1799, 2011.

[73] NATARAJAN, Thillai Sivakumar et al. Study on UV-LED/TiO₂ process for degradation of Rhodamine B dye. **Chemical Engineering Journal**, v. 169, n. 1-3, p. 126-134, 2011.

[74] ZADOROSNY, Lincon. **Produção e caracterização de micro e nanofibras de Poli (fluoreto de vinilideno)-PVDF obtidos pela técnica de fiação por sopro em solução**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, SP, 2013.

[75] CHOI, Sung Kyu et al. Photocatalytic comparison of TiO₂ nanoparticles and electrospun TiO₂ nanofibers: effects of mesoporosity and interparticle charge transfer. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 39, p. 16475-16480, 2010.

[76] WILHELM, Patrick; STEPHAN, Dietmar. Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via SiO₂ @ TiO₂ nano-spheres. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 185, n. 1, p. 19-25, 2007.

[77] QU, Ping et al. TiO₂-assisted photodegradation of dyes: A study of two competitive primary processes in the degradation of RB in an aqueous TiO₂ colloidal solution. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 129, n. 2-3, p. 257-268, 1998.

[78] ZULFIQAR, S. et al. Study of the thermal degradation of polychlorotrifluoroethylene, poly (vinylidene fluoride) and copolymers of chlorotrifluoroethylene and vinylidene fluoride. **Polymer Degradation and Stability**, v. 43, n. 3, p. 423-430, 1994.