

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

**TIAGO CESAR GIMENES**

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS  
PROCESSADOS PELA TÉCNICA DE FIAÇÃO POR SOPRO EM  
SOLUÇÃO**

Ilha Solteira

2019

**TIAGO CESAR GIMENES**

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS  
PROCESSADOS PELA TÉCNICA DE FIAÇÃO POR SOPRO EM  
SOLUÇÃO**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia – UNESP - Campus de Ilha Solteira, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais com ênfase em Física da Matéria Condensada.

Prof. Dr. Fernando R. de Paula  
Orientador

Ilha Solteira  
2019

FICHA CATALOGRÁFICA  
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

G491d      Gimenes, Tiago Cesar.  
Desenvolvimentos de materiais nanoestruturados processados pela técnica de fiação por sopro em solução / Tiago Cesar Gimenes . – Ilha Solteira: [s.n.], 2020  
185 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2020

Orientador: Fernando Rogério de Paula  
Inclui bibliografia

1. Fiação por sopro em solução. 2. Membranas de PVDF/TiO<sub>2</sub>. 3. Membranas de PVDF/Ni. 4. Membranas de PVDF/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>. 5. Fibras de TiO<sub>2</sub>. 6. Fibras de TiO<sub>2</sub>/Ag.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Desenvolvimento de materiais nanoestruturados processados pela técnica de fiação por sopro em solução

AUTOR: TIAGO CESAR GIMENES

ORIENTADOR: FERNANDO ROGERIO DE PAULA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: Física da Matéria Condensada pela Comissão Examinadora:

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

Prof. Dr. RENATO GRILLO  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Prof. Dr. MICHAEL JONES DA SILVA  
Departamento de Engenharia de Energia / Câmpus Experimental de Rosana - UNESP

Prof. Dr. FERNANDO HENRIQUE CRISTOVAN  
Unidade Especial de Ciências Exatas e Tecnologia / Universidade Federal de Goiás, Regional Jataí

Prof. Dr. LINCON ZADOROSNY  
Departamento de Física / Centro Universitário de Santa Fé do Sul - UNIFUNEC

Ilha Solteira, 13 de dezembro de 2019



**Dedico esse trabalho aos meus pais, pois sem dúvida nenhuma, se  
estou onde estou e aonde chegarei, foi e será sempre devido a eles:**

**Valdecir Adão Gimenes**

**e**

**Inês Alves da Silva Gimenes**

## **Agradecimentos**

Agradeço a Deus pelas oportunidades concebidas em minha vida e pelo fato de ter fé e esperança de que amanhã vai ser melhor do que hoje. Acredito que os ingredientes fé e esperança levam a motivação, que na resultante se transforma em energia, com intensidades indetermináveis!

Agradeço ao Prof. Dr. Fernando Rogério de Paula, por me dar um voto de confiança e por me orientar durante esses seis anos entre mestrado e doutorado. Sou grato pela sua dedicação, atenção e paciência durante todo esse percurso. Também sou grato pela troca de sabedoria e companheirismo.

Agradeço a minha família (Valdecir, Inês e Leandro), por sempre estarem ao meu lado. Também agradeço a minha namorada Valéria, por sempre me apoiar e entender (mesmo que contra vontade), os sacrifícios feitos para chegar ao final dessa fase.

Agradeço a todos os professores do departamento que tenham contribuído de maneira direta ou indireta em meu trabalho e em minha formação. Também agradeço a todos meus amigos feitos no Dfq e os de longa data, por me ajudar com coisas relacionadas ao trabalho e pelas conversas de distração. Para não esquecer de alguém, optei por não citar nomes, entretanto, cada um de vocês tem um espaço especial em minha vida.

Agradeço a Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” “UNESP”, a CAPES, INEO, Departamento de Física e Química “DFQ” e ao Programa de Pós-Graduação de Ciência dos Materiais “PPG.CM” por contribuírem em minha formação profissional, pessoal e pelos auxílios financeiros concedidos.

**“EU SOU UM UNIVERSO DE ÁTOMOS,  
E AINDA ASSIM,  
UM ÁTOMO NO UNIVERSO”**

**(Richard Feynman)**

## RESUMO

A técnica de fiação por sopro em solução foi utilizada neste trabalho para produção de fibras de PVDF/TiO<sub>2</sub>, PVDF/Ni, PVDF/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/Ag e fibras puras de TiO<sub>2</sub>. Inicialmente, foi realizado um estudo sobre a influência da concentração das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> no compósito PVDF/TiO<sub>2</sub>, analisando as alterações morfológicas, estrutura cristalina, propriedades térmicas e propriedades fotocatalíticas, sendo a melhor eficiência fotocatalítica das fibras contendo a incorporação 0,20 g de TiO<sub>2</sub>, degradando 92% do corante em 60 minutos. As fibras puras de TiO<sub>2</sub> e fibras de TiO<sub>2</sub>/Ag também foram estudadas em termos de suas morfologias, estruturas cristalinas, propriedades térmicas e propriedades fotocatalíticas. Essas nanofibras apresentaram uma eficiência fotocatalítica mais elevada quando comparado ao compósito de PVDF/TiO<sub>2</sub>. As fibras puras de TiO<sub>2</sub> degradaram 100 % do corante em 40 minutos de exposição a irradiação ultravioleta e o compósito TiO<sub>2</sub>/Ag degradou 100 % do corante em 30 minutos de exposição à radiação. Para obtenção de fibras com propriedades magnéticas, foram produzidas mantas fibrosas contendo Ni e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>, com a matriz polimérica de PVDF. Os compósitos magnéticos produzidos foram estudados e analisados em termos de suas morfologias, estruturas cristalinas, propriedades térmicas e propriedades magnéticas. O compósito PVDF/Ni apresentou comportamento ferromagnético para curvas *MvsH* e comportamento superparamagnético para curvas de *MvsT*. O compósito de PVDF/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> exibiu comportamento ferrimagnético para curvas *MvsH* e comportamento superparamagnético à temperatura ambiente para curvas *MvsT*. Os compósitos produzidos e as fibras puras possuem várias aplicações devido às suas propriedades fotocatalíticas, magnéticas e poliméricas. A combinação dessas propriedades magnéticas com as poliméricas, permitem que esses compósitos atuem nas mais diversas áreas de aplicações, como em medicina, biologia, química ambiental, geoquímica, ciência do solo, geologia e mineralogia.

**Palavras Chaves:** Fiação por sopro em solução. Membranas de PVDF/TiO<sub>2</sub>. Membranas de PVDF/Ni. Membranas de PVDF/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>. Fibras de TiO<sub>2</sub>. Fibras de TiO<sub>2</sub>/Ag.

## Abstract

A solution blow spinning technique was used in this work to produce PVDF/TiO<sub>2</sub>, PVDF/Ni, PVDF/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> fibers and TiO<sub>2</sub>/Ag pure fibers. Firstly, it was realized a study of the influence of TiO<sub>2</sub> nanoparticle concentration on the morphology, crystal structure, thermal properties and photocatalytic properties of PVDF/TiO<sub>2</sub> composite. The better photocatalytic fiber was the incorporation containing 0,20 g of TiO<sub>2</sub> which had 92% degradation of the dye in 60 minutes. TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/Ag pure fibers were also produced and the morphology, crystal structure, thermal properties and photocatalytic properties was studied. Showing a better photocatalytic efficiency when compared to PVDF/TiO<sub>2</sub> composite. Pure TiO<sub>2</sub> fibers degraded 100% of the dye in 40 minutes under ultraviolet irradiation and the TiO<sub>2</sub>/Ag composite degraded 100% of the dye in 30 minutes. In order to obtain fibers with magnetic properties, fibrous blanket of Ni and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> were produced keeping the PVDF polymer matrix. The magnetic composites produced were studied and analyzed their morphology, crystal structures, thermal properties and magnetic properties. The PVDF/Ni composite showed ferromagnetic behavior for MvsH curves and superparamagnetic behavior for MvsT curves, and the PVDF/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> composite exhibited a ferrimagnetic behavior for MvsH curves and superparamagnetic behavior at room temperature for MvsT curves. The composites produced and the pure fibers have several applications due to their photocatalytic, magnetic and polymeric properties. The combination of magnetic and polymeric properties allows these composites to act in a wide range of applications, such as medicine, biology, environmental chemistry, geochemistry, soil science, geology and mineralogy.

**Keywords:** Solution blow spinning. PVDF/TiO<sub>2</sub> Membranes. PVDF/Ni Membranes. PVDF/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> Membranes. TiO<sub>2</sub> Fibers. TiO<sub>2</sub>/Ag Fibers.

## LISTA DE FIGURAS:

|                                                                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1:</b> Estimativa da população brasileira até 2060. ....                                                                               | 25 |
| <b>Figura 2:</b> Aplicações relacionadas com nanofibras poliméricas.....                                                                         | 27 |
| <b>Figura 3:</b> Processo de Eletrofiação .....                                                                                                  | 32 |
| <b>Figura 4:</b> Variações do jato polimérico à medida que se aumenta o potencial elétrico do sistema.....                                       | 33 |
| <b>Figura 5:</b> Aparato experimental da técnica de FSS.....                                                                                     | 35 |
| <b>Figura 6:</b> Funcionamento do bico concêntrico da técnica de FSS. ....                                                                       | 36 |
| <b>Figura 7:</b> (a) Técnica de FSS e (b) Técnica de eletrofiação. ....                                                                          | 38 |
| <b>Figura 8:</b> Monômero VDF e a unidade repetitiva do PVDF.....                                                                                | 40 |
| <b>Figura 9:</b> Estrutura semicristalina do PVDF. ....                                                                                          | 41 |
| <b>Figura 10:</b> (a) Representação da célula unitária da fase $\alpha$ e (b) Representação esquemática da cadeia do PVDF (fase $\alpha$ ). .... | 43 |
| <b>Figura 11:</b> (a) Representação da célula unitária da fase $\beta$ . (b) Configuração da cadeia do PVDF na fase $\beta$ . ....               | 44 |
| <b>Figura 12:</b> (a) Representação da célula unitária da fase $\gamma$ – PVDF. (b) Célula unitária da fase $\gamma$ . ....                      | 45 |
| <b>Figura 13:</b> Representação da célula unitária da fase $\delta$ . ....                                                                       | 46 |
| <b>Figura 14:</b> Síntese do PEO. ....                                                                                                           | 47 |
| <b>Figura 15:</b> Estrutura cristalina das fases do $\text{TiO}_2$ : (a) Bruquita, (b) Anatase e (c) Rutilo.....                                 | 50 |
| <b>Figura 16:</b> Efeito do tratamento térmico na cristalinidade e área superficial do $\text{TiO}_2$ .....                                      | 51 |
| <b>Figura 17:</b> Esquema representativo da partícula de um semicondutor: Banda de valência “BV” e Banda de condução “BC”.....                   | 54 |
| <b>Figura 18:</b> Representação esquemática da recombinação do par elétron/buraco nos materiais com gap direto e indireto. ....                  | 57 |
| <b>Figura 19:</b> Ilustração esquemática da heterojunção entre as fases anatase e rutilo. ....                                                   | 58 |
| <b>Figura 20:</b> Transferência de elétron do $\text{TiO}_2$ para o metal. ....                                                                  | 61 |
| <b>Figura 21:</b> Áreas de aplicações para as nanopartículas de óxido de ferro. ....                                                             | 62 |

|                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 22:</b> Estrutura cúbica de face centrada: <b>(a)</b> Célula unitária de esfera rígida e <b>(b)</b> célula unitária de esfera reduzida.....                                                                             | 63 |
| <b>Figura 23:</b> Estrutura cristalina da magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ): em vermelho átomos de $\text{O}^{2-}$ , em castanho átomos de $\text{Fe}^{3+}$ e em verde átomos de $\text{Fe}^{2+}$ .....                       | 65 |
| <b>Figura 24:</b> representação da unidade tetraédrica do ( $\text{SiO}_4$ ): Esquema da estrutura de sílica.....                                                                                                                 | 66 |
| <b>Figura 25:</b> representação ilustrativa das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ recobertas com $\text{SiO}_2$ .....                                                                                                     | 67 |
| <b>Figura 26:</b> Diagrama esquemático para a obtenção das membranas fibrosas de PVDF/ $\text{TiO}_2$ .....                                                                                                                       | 69 |
| <b>Figura 27:</b> Diagrama esquemático para a obtenção de fibras puras de $\text{TiO}_2$ .<br>.....                                                                                                                               | 70 |
| <b>Figura 28:</b> Diagrama esquemático para o preparo das soluções para o processo de Fiação das fibras de $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ .....                                                                                         | 72 |
| <b>Figura 29:</b> Diagrama esquemático para o preparo das soluções para o processo de Fiação das membranas fibrosas de PVDF/ $\text{Ni}$ .....                                                                                    | 73 |
| <b>Figura 30:</b> Diagrama esquemático para o preparo das soluções para o processo de fiação das membranas fibrosas de PVDF/ $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2$ .....                                                          | 74 |
| <b>Figura 31:</b> Reator fotocatalítico: <b>(a)</b> Região externa do reator. <b>(b)</b> Região interna do reator. <b>(c)</b> Solução utilizada para o ensaio fotocatalítico. <b>(d)</b> Solução da RhB obtida a cada 10 min..... | 78 |
| <b>Figura 32:</b> Micrografias da manta de PVDF puro. Ampliações: <b>(a)</b> 10.000 vezes e <b>(b)</b> 400 vezes.....                                                                                                             | 81 |
| <b>Figura 33:</b> Micrografias da manta de PVDF contendo a incorporação de 0,01 g de nanopartículas de $\text{TiO}_2$ . Ampliações: <b>(a)</b> 10.000 vezes e <b>(b)</b> 400 vezes. ....                                          | 82 |
| <b>Figura 34:</b> Micrografias da manta de PVDF contendo a incorporação de 0,05 g de nanopartículas de $\text{TiO}_2$ . Ampliações: <b>(a)</b> 10.000 vezes e <b>(b)</b> 400 vezes. ....                                          | 83 |
| <b>Figura 35:</b> Micrografias da manta de PVDF contendo a incorporação de 0,10 g de nanopartículas de $\text{TiO}_2$ . Ampliações: <b>(a)</b> 10.000 vezes e <b>(b)</b> 400 vezes. ....                                          | 83 |

|                                                                                                                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figuras 36:</b> Micrografias da manta de PVDF contendo a incorporação de 0,20 g de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> . Ampliações: <b>(a)</b> 10.000 vezes e <b>(b)</b> 400 vezes. .... | 84 |
| <b>Figura 37:</b> Micrografias da manta de PVDF contendo a incorporação de 0,30 g de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> . Ampliações: <b>(a)</b> 10.000 vezes e <b>(b)</b> 400 vezes. ....  | 84 |
| <b>Figura 38:</b> Difratoograma de Raios X das fibras de PVDF puro e dos compósitos de PVDF/TiO <sub>2</sub> . ....                                                                         | 85 |
| <b>Figura 39:</b> Curvas termogravimétricas do PVDF puro e dos compósitos de PVDF/TiO <sub>2</sub> . ....                                                                                   | 87 |
| <b>Figura 40:</b> Análise termogravimétrica diferencial para manta de PVDF puro e para os compósitos de TiO <sub>2</sub> . ....                                                             | 88 |
| <b>Figura 41:</b> Curvas de degradação do corante RhB em função das fibras de PVDF com diferentes concentrações de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> . ....                                | 91 |
| <b>Figura 42:</b> Cinética de degradação da RhB das fibras de PVDF com incorporações de TiO <sub>2</sub> . ....                                                                             | 91 |
| <b>Figura 43:</b> Constantes de degradação da RhB para as fibras de PVDF contendo diferentes incorporações de TiO <sub>2</sub> . ....                                                       | 92 |
| <b>Figura 44:</b> Micrografias das fibras de TiO <sub>2</sub> obtidas com distância de trabalho de 5 cm: <b>(a)</b> Sem tratamento térmico e <b>(b)</b> tratada termicamente. ....          | 95 |
| <b>Figura 45:</b> Micrografias das fibras de TiO <sub>2</sub> obtidas com distância de trabalho de 10 cm: <b>(a)</b> Sem tratamento térmico e <b>(b)</b> tratada termicamente. ....         | 95 |
| <b>Figura 46:</b> Micrografias das fibras de TiO <sub>2</sub> obtidas com distância de trabalho de 15 cm: <b>(a)</b> Sem tratamento térmico e <b>(b)</b> tratada termicamente. ....         | 96 |
| <b>Figura 47:</b> Micrografias das fibras de TiO <sub>2</sub> obtidas com distância de trabalho de 25 cm: <b>(a)</b> Sem tratamento térmico e <b>(b)</b> tratada termicamente. ....         | 96 |
| <b>Figura 48:</b> Micrografias das fibras de TiO <sub>2</sub> obtidas com distância de trabalho de 35 cm: <b>(a)</b> Sem tratamento térmico e <b>(b)</b> tratada termicamente. ....         | 96 |



|                                                                                                                                                                                          |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 49:</b> Degradação fotocatalítica das fibras de TiO <sub>2</sub> obtidas com diferentes distâncias de trabalho. ....                                                           | 98  |
| <b>Figura 50:</b> Cinética de degradação da RhB das fibras de TiO <sub>2</sub> obtidas com diferentes distâncias de trabalho. ....                                                       | 99  |
| <b>Figura 51:</b> Constantes de degradação da RhB para as fibras de TiO <sub>2</sub> obtidas com diferentes distâncias de trabalho. ....                                                 | 100 |
| <b>Figura 52:</b> Micrografias das fibras de TiO <sub>2</sub> processadas com taxa de Injeção de 53 µL/min: <b>(a)</b> Sem tratamento térmico e <b>(b)</b> tratada termicamente. ....    | 101 |
| <b>Figura 53:</b> Micrografias das fibras de TiO <sub>2</sub> processadas com taxa de Injeção de ..... 101                                                                               | 101 |
| <b>Figura 54:</b> Micrografias das fibras de TiO <sub>2</sub> processadas com taxa de Injeção de 89 µL/min: <b>(a)</b> Sem tratamento térmico e <b>(b)</b> tratada termicamente. ....    | 101 |
| <b>Figura 55:</b> Micrografias das fibras de TiO <sub>2</sub> processadas com taxa de Injeção de 107 µL/min: <b>(a)</b> Sem tratamento térmico e <b>(b)</b> tratada termicamente. ....   | 102 |
| <b>Figura 56:</b> Micrografias das fibras de TiO <sub>2</sub> processadas com taxa de Injeção de 125 µL/min: <b>(a)</b> Sem tratamento térmico e <b>(b)</b> tratada termicamente. ....   | 102 |
| <b>Figura 57:</b> Degradação fotocatalítica das fibras de TiO <sub>2</sub> processadas com diferentes Taxas de Injeção. ....                                                             | 103 |
| <b>Figura 58:</b> Cinética de degradação da RhB das fibras de TiO <sub>2</sub> processadas com diferentes Taxas de Injeção. ....                                                         | 104 |
| <b>Figura 59:</b> Constantes de degradação da RhB para as fibras de TiO <sub>2</sub> processadas com diferentes Taxas de Injeção. ....                                                   | 105 |
| <b>Figura 60:</b> Micrografias das fibras de TiO <sub>2</sub> processadas com rotação do coletor em 40 rpm: <b>(a)</b> Sem tratamento térmico e <b>(b)</b> tratadas termicamente. ....   | 106 |
| <b>Figura 61:</b> Micrografias das fibras de TiO <sub>2</sub> processadas com a rotação do coletor em 60 rpm: <b>(a)</b> Sem tratamento térmico e <b>(b)</b> tratadas termicamente. .... | 107 |

|                                                                                                                                                                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 62:</b> Micrografias das fibras de TiO <sub>2</sub> processadas com a rotação do coletor em 80 rpm: <b>(a)</b> Sem tratamento térmico e <b>(b)</b> tratadas termicamente.                                        | 107 |
| <b>Figura 63:</b> Micrografias das fibras de TiO <sub>2</sub> processadas com a rotação do coletor em 100 rpm: <b>(a)</b> Sem tratamento térmico e <b>(b)</b> tratadas termicamente.                                       | 107 |
| <b>Figura 64:</b> Micrografias das fibras de TiO <sub>2</sub> processadas com a rotação do coletor em 120 rpm: <b>(a)</b> Sem tratamento térmico e <b>(b)</b> tratadas termicamente.                                       | 108 |
| <b>Figura 65:</b> Degradação fotocatalítica das fibras de TiO <sub>2</sub> processadas com diferentes velocidades de Rotação do Coletor.                                                                                   | 109 |
| <b>Figura 66:</b> Cinética de degradação da RhB das fibras de TiO <sub>2</sub> processadas com diferentes rotações do coletor.                                                                                             | 110 |
| <b>Figura 67:</b> Constantes de degradação da RhB para as fibras de TiO <sub>2</sub> processadas com diferentes rotações do coletor.                                                                                       | 111 |
| <b>Figura 68:</b> Micrografias das fibras puras de TiO <sub>2</sub> obtidas após o tratamento térmico: <b>(a)</b> 500 °C, <b>(b)</b> 600 °C, <b>(c)</b> 700 °C, <b>(d)</b> 800 °C, <b>(e)</b> 900 °C e <b>(f)</b> 1000 °C. | 113 |
| <b>Figura 69:</b> Diagrama de raios X das fibras de TiO <sub>2</sub> submetidas a diferentes tratamentos térmicos.                                                                                                         | 114 |
| <b>Figura 70:</b> Degradação fotocatalítica das fibras de TiO <sub>2</sub> tratadas termicamente sobre diferentes temperaturas.                                                                                            | 117 |
| <b>Figura 71:</b> Cinética de degradação da RhB das fibras de TiO <sub>2</sub> tratadas termicamente sobre diferentes temperaturas.                                                                                        | 118 |
| <b>Figura 72:</b> Constantes de degradação da RhB para as fibras de TiO <sub>2</sub> tratadas termicamente sobre diferentes temperaturas.                                                                                  | 119 |
| <b>Figura 73:</b> Curvas de TG do PEO puro e do compósito PEO/TiP.                                                                                                                                                         | 121 |
| <b>Figura 74:</b> Curvas de DSC do PEO puro e do compósito PEO/TiP.                                                                                                                                                        | 122 |
| <b>Figura 75:</b> Micrografias das fibras de TiO <sub>2</sub> contendo incorporação de 0,005 g de Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> : <b>(a)</b> Sem tratamento térmico e <b>(b)</b> tratadas termicamente.                  | 123 |
| <b>Figura 76:</b> Micrografias das fibras de TiO <sub>2</sub> contendo incorporação de 0,010 g de Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> : <b>(a)</b> Sem tratamento térmico e <b>(b)</b> tratadas termicamente.                  | 124 |
| <b>Figura 77:</b> Micrografias das fibras de TiO <sub>2</sub> contendo incorporação de 0,050 g de Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> : <b>(a)</b> Sem tratamento térmico e <b>(b)</b> tratadas termicamente.                  | 124 |

|                                                                                                                                                                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 78:</b> Micrografias das fibras de $\text{TiO}_2$ contendo incorporação de 0,250 g de $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ : <b>(a)</b> Sem tratamento térmico e <b>(b)</b> tratadas termicamente.                | 124 |
| <b>Figura 79:</b> Micrografias das fibras de $\text{TiO}_2$ contendo incorporação de 0,500 g de $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ : <b>(a)</b> Sem tratamento térmico e <b>(b)</b> tratadas termicamente.                | 125 |
| <b>Figura 80:</b> Difratoograma de raios X dos compósitos de $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ contendo diferentes incorporações de nanopartículas de $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .                                         | 126 |
| <b>Figura 81:</b> Degradação fotocatalítica do compósito de $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ contendo diferentes incorporações de $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .                                                            | 128 |
| <b>Figura 82:</b> Cinética de degradação da RhB das fibras de $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ contendo diferentes incorporações de $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .                                                          | 129 |
| <b>Figura 83:</b> Constantes de degradação das fibras de $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ contendo diferentes incorporações de $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .                                                               | 130 |
| <b>Figura 84:</b> Curvas de TG obtidas a partir dos compósitos de PEO/TiP e PEO/TiP/ $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .                                                                                                 | 131 |
| <b>Figura 85:</b> Curvas de DSC obtidas para os compósitos de PEO/TiP e PEO/TiP/ $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .                                                                                                     | 133 |
| <b>Figura 86:</b> Micrografias da manta de PVDF contendo incorporação de 0,01 g de nanopartículas de Ni. Ampliações: (a) 10.000 vezes e (b) 400 vezes.                                                          | 135 |
| <b>Figura 87:</b> Micrografias da manta de PVDF contendo incorporação de 0,10 g de nanopartículas de Ni. Ampliações: (a) 10.000 vezes e (b) 400 vezes.                                                          | 135 |
| <b>Figura 88:</b> Difratoograma das fibras de PVDF e dos compósitos PVDF/Ni contendo diferentes concentrações de Ni.                                                                                            | 136 |
| <b>Figura 89:</b> Análises de TG para a manta de PVDF puro e para os compósitos PVDF/Ni contendo diferentes incorporações de nanopartículas de Ni.                                                              | 137 |
| <b>Figura 90:</b> Análises de DTG para a manta de PVDF puro e para os compósitos de PVDF contendo diferentes incorporações de nanopartículas de Ni.                                                             | 139 |
| <b>Figura 91:</b> <b>(a)</b> Medidas de $M_{\text{vsH}}$ sobre as temperaturas de 10 K e 300 K, para a amostra de PVDF/Ni contendo 0,01 g de Ni. <b>(b)</b> Ampliação da região menor campo magnético aplicado. | 140 |

|                                                                                                                                                                                                                   |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 92:</b> (a) Medidas de $M_{vsH}$ sobre as temperaturas de 10 K e 300 K, para a amostra de PVDF/Ni contendo 0,10 g de Ni. (b) Ampliação da região menor campo magnético aplicado. ....                   | 140 |
| <b>Figura 93:</b> Curvas de ZFC e FC obtidas do compósito contendo 0,01 g de Ni, com aplicação do campo magnético externo em (a) 40 Oe e (b) 1000 Oe. ....                                                        | 141 |
| <b>Figura 94:</b> Curvas de ZFC e FC obtidas do compósito contendo 0,10 g de Ni, com aplicação do campo magnético externo em (a) 40 Oe e (b) 1000 Oe. ....                                                        | 142 |
| <b>Figura 95:</b> Micrografia das partículas de magnetita revestida com sílica utilizadas nas incorporações das fibras de PVDF. Ampliação de 20.000 vezes. ....                                                   | 143 |
| <b>Figura 96:</b> Micrografias da manta de PVDF contendo 0,010 g de partículas de $Fe_2O_3@SiO_2$ . Ampliações: (a) 10.000 vezes e (b) 400 vezes. ....                                                            | 144 |
| <b>Figura 97:</b> Micrografias da manta de PVDF contendo 0,050 g de partículas de $Fe_2O_3@SiO_2$ . Ampliações: (a) 10.000 vezes e (b) 400 vezes. ....                                                            | 144 |
| <b>Figura 98:</b> Difratoograma das fibras de PVDF puro e dos compósitos PVDF/ $Fe_2O_3@SiO_2$ . ....                                                                                                             | 145 |
| <b>Figura 99:</b> Curvas DTG para a manta de PVDF e para os compósitos de PVDF/ $Fe_2O_3@SiO_2$ . ....                                                                                                            | 147 |
| <b>Figura 100:</b> Curvas de DTG para a manta de PVDF e para os compósitos de PVDF/ $Fe_2O_3@SiO_2$ . ....                                                                                                        | 148 |
| <b>Figura 101:</b> (a) Medidas de $M_{vsH}$ sobre as temperaturas de 10 k e 300 k, para a amostra de PVDF/MgSi contendo 0,010 g de $Fe_2O_3@SiO_2$ . (b) Ampliação da região menor campo magnético aplicado. .... | 149 |
| <b>Figura 102:</b> (a) Medidas de $M_{vsH}$ sobre as temperaturas de 10 k e 300 k, para a amostra de PVDF/ $Fe_2O_3@SiO_2$ contendo 0,050 g de MgSi. (b) Ampliação da região menor campo magnético aplicado. .... | 150 |
| <b>Figura 103:</b> Curvas de ZFC e FC do compósito PVDF/ $Fe_2O_3@SiO_2$ contendo 0,010 g de $Fe_2O_3@SiO_2$ , com aplicação do campo magnético externo em (a) 40 Oe e (b) 1000 Oe. ....                          | 151 |
| <b>Figura 104:</b> Curvas de ZFC e FC do compósito PVDF/MgSi contendo 0,050 g de $Fe_2O_3@SiO_2$ , com aplicação do campo magnético externo em (a) 40 Oe e (b) 1000 Oe. ....                                      | 152 |

|                                                                                                                                                                                                                                           |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 105:</b> Campo coercivo em função do tamanho das nanopartículas.<br>.....                                                                                                                                                       | 157 |
| <b>Figura 106:</b> Dependência do inverso da suscetibilidade ( $1/\chi$ ) com a temperatura de um material diamagnético.....                                                                                                              | 159 |
| <b>Figura 107:</b> Dependência do inverso da suscetibilidade ( $1/\chi$ ) com a temperatura de um material paramagnético (Lei de Curie) e de um material ferromagnético acima da temperatura de ordem magnética (lei de Curie-Weiss)..... | 159 |
| <b>Figura 108:</b> Ciclo de histerese típico de um material ferromagnético, contendo magnetização de saturação $M_s$ , magnetização remanente $M_r$ e campo coercivo $H_c$ . ....                                                         | 161 |
| <b>Figura 109:</b> Curva de magnetização inicial ou virgem (OABC) e curva de magnetização (CDEFG). A curva BD'E' é seguida se H desce de um ponto abaixo da saturação (correspondente ao ponto C) .....                                   | 162 |
| <b>Figura 110:</b> Diminuição das linhas de campo ao dividir um material em domínios magnéticos. ....                                                                                                                                     | 164 |
| <b>Figura 111:</b> Momentos magnéticos no interior de uma parede de domínio de $180^\circ$ (parede de Bloch). ....                                                                                                                        | 164 |
| <b>Figura 112:</b> Dependência angular da barreira de energia para campo externo igual a zero (linha contínua) e para um campo externo diferente de zero (linha tracejada). ....                                                          | 166 |

## LISTA DE ABREVIações

|                                 |                                        |
|---------------------------------|----------------------------------------|
| AcNi                            | Acetato de níquel (II) tetra-hidratado |
| Ag                              | Prata                                  |
| Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | Carbonato de prata                     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | Dióxido de alumínio                    |
| Au                              | Ouro                                   |
| BC                              | Banda de condução                      |
| BV                              | Banda de valência                      |
| C                               | Carbono                                |
| CO                              | Monóxido de carbono                    |
| Co                              | Cobalto                                |
| Cu                              | Cobre                                  |
| CuO                             | Óxido de cobre                         |
| D                               | Distância de trabalho                  |
| DMA                             | Dimetilacetamida                       |
| DMF                             | Dimetilformamida                       |
| DSC                             | Calorimetria Exploratória Diferencial  |
| DTG                             | Análise Termogravimétrica Diferencial  |
| e <sup>-</sup>                  | Elétrons                               |
| E. coli                         | Escherichia Coli                       |
| F                               | Flúor                                  |
| FC                              | Field Cooled                           |
| Fe                              | Ferro                                  |
| FSS                             | Fiação por Sopro em Solução            |
| Fe <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> | Cloreto Férrico                        |
| H                               | Hidrogênio                             |
| h <sup>+</sup>                  | Buracos                                |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>   | Peróxido de hidrogênio                 |
| H <sub>c</sub>                  | Campo coercivo                         |
| Hc                              | Coercividade                           |
| HC                              | Hidrocarbonetos                        |
| HF                              | Fluoreto de hidrogênio                 |

|                                                  |                                                                     |
|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Hs                                               | Campo de saturação                                                  |
| IBGE                                             | Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística                     |
| MEV                                              | Microscopia Eletrônica de Varredura                                 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @SiO <sub>2</sub> | Magnetita revestida com sílica e funcionalizada com NH <sub>2</sub> |
| Mn                                               | Manganês                                                            |
| Mr                                               | Magnetização remanescente                                           |
| Ms                                               | Magnetização de saturação                                           |
| Ni                                               | Níquel                                                              |
| (NH <sub>4</sub> OH)                             | Hidróxido de amônio                                                 |
| NiO                                              | Óxido de níquel                                                     |
| NO <sub>2</sub>                                  | Dióxido de nitrogênio                                               |
| O <sub>3</sub>                                   | Ozônio                                                              |
| OH•                                              | Radical hidroxila                                                   |
| OMS                                              | Organização Mundial da Saúde                                        |
| ONU                                              | Organização das Nações Unidas                                       |
| P <sub>s</sub>                                   | Pressão do sistema                                                  |
| P. aeruginosa                                    | Pseudomonas aeruginosa                                              |
| Pd                                               | Paládio                                                             |
| PEG                                              | Poli(óxido de etileno glicol)                                       |
| PEO                                              | Poli(óxido de etileno)                                              |
| POAs                                             | Processos Oxidativos Avançados                                      |
| PVA                                              | Álcool polivinílico                                                 |
| PVC                                              | Poli(cloreto de vinila)                                             |
| PVDF                                             | Poli(fluoreto de vinilideno)                                        |
| PVP                                              | Poli(vinil pirrolidona)                                             |
| RhB                                              | Rodamina-B                                                          |
| SBS                                              | Solution Blow Spinning                                              |
| (Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> )               | Sulfito de Sódio                                                    |
| S. pyogenes                                      | Streptococcus pyogenes                                              |
| S.aureus                                         | Staphylococcus aureus                                               |
| SiO <sub>2</sub>                                 | Dióxido de silício                                                  |
| SO <sub>2</sub>                                  | Dióxido de enxofre                                                  |
| TG                                               | Análise Termogravimétrica                                           |
| THF                                              | Tetrahidrofurano                                                    |

|                  |                                     |
|------------------|-------------------------------------|
| TiO <sub>2</sub> | Dióxido de titânio                  |
| TiP              | Isopropóxido de titânio             |
| VDF              | Fluoreto de vinilideno              |
| ZFC              | Zero Field Cooled                   |
| ZrO <sub>2</sub> | Dióxido de zircônio                 |
| β                | Taxa da injeção da solução ou vazão |
| ω                | Rotação do coletor                  |



## SUMÁRIO:

|                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------|----|
| 1. INTRODUÇÃO.....                                            | 25 |
| 2. OBJETIVOS.....                                             | 30 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL .....                                      | 30 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....                               | 30 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....                                 | 31 |
| 3.1 ELETROFIAÇÃO.....                                         | 31 |
| 3.2 FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO (FSS) .....                   | 34 |
| 3.3 FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO vs ELETROFIAÇÃO .....         | 38 |
| 3.4 POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) (PVDF) .....                 | 40 |
| 3.4.1 FASE $\alpha$ .....                                     | 42 |
| 3.4.2 FASE $\beta$ .....                                      | 43 |
| 3.4.3 FASE $\gamma$ .....                                     | 44 |
| 3.4.4 FASE $\delta$ .....                                     | 45 |
| 3.5 POLI(ÓXIDO DE ETILENO) (PEO) .....                        | 46 |
| 3.6 DIÓXIDO DE TITÂNIO .....                                  | 49 |
| 3.7 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs).....                | 52 |
| 3.8 FOTOCATÁLISE .....                                        | 53 |
| 3.9 PRATA (Ag).....                                           | 59 |
| 3.10 FIBRAS MAGNÉTICAS.....                                   | 61 |
| 3.10.1 NÍQUEL (Ni) .....                                      | 62 |
| 3.10.2 NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA REVESTIDA COM SÍLICA ..... | 64 |
| 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....                            | 68 |
| 4.1. MATERIAIS .....                                          | 68 |
| 4.2. MÉTODOS .....                                            | 68 |
| 4.2.1. FIBRAS DE PVDF/TiO <sub>2</sub> .....                  | 68 |

|                                                                                             |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.2.2. FIBRAS DE $\text{TiO}_2$ .....                                                       | 69  |
| 4.2.3. FIBRAS DE $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ .....                                             | 72  |
| 4.2.4. FIBRAS DE PVDF/Ni .....                                                              | 73  |
| 4.2.5. FIBRAS DE PVDF/ $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2$ .....                          | 74  |
| 4.2.5.1. PARTÍCULAS DE $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2$ .....                          | 75  |
| 4.3. CARACTERIZAÇÃO .....                                                                   | 76  |
| 4.3.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X .....                                                       | 76  |
| 4.3.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....                                            | 76  |
| 4.3.3. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA.....                                                          | 77  |
| 4.3.4. ENSAIO FOTOCATALÍTICO .....                                                          | 77  |
| 4.3.6. MEDIDAS MAGNÉTICAS .....                                                             | 78  |
| 5. RESUTADOS E DISCUSSÃO .....                                                              | 79  |
| 5.1 FIBRAS DE PVDF/ $\text{TiO}_2$ .....                                                    | 80  |
| 5.1.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....                                             | 80  |
| 5.1.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X .....                                                        | 84  |
| 5.1.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E ANÁLISE<br>TERMOGRAVIMÉTRICA DIFERENCIAL (DTG)..... | 86  |
| 5.1.4. ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DAS FIBRAS DE PVDF/ $\text{TiO}_2$<br>.....                 | 89  |
| 5.2 FIBRAS DE $\text{TiO}_2$ .....                                                          | 93  |
| 5.2.1 EFEITO DA DISTÂNCIA TRABALHO NA FORMAÇÃO DAS<br>FIBRAS.....                           | 94  |
| 5.2.1.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) ....                                      | 94  |
| 5.2.1.2 PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS .....                                                  | 97  |
| 5.2.2 EFEITO DA TAXA DE INJEÇÃO NA FORMAÇÃO DAS FIBRAS<br>.....                             | 100 |
| 5.2.2.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) ..                                        | 100 |
| 5.2.2.2 PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS .....                                                  | 103 |

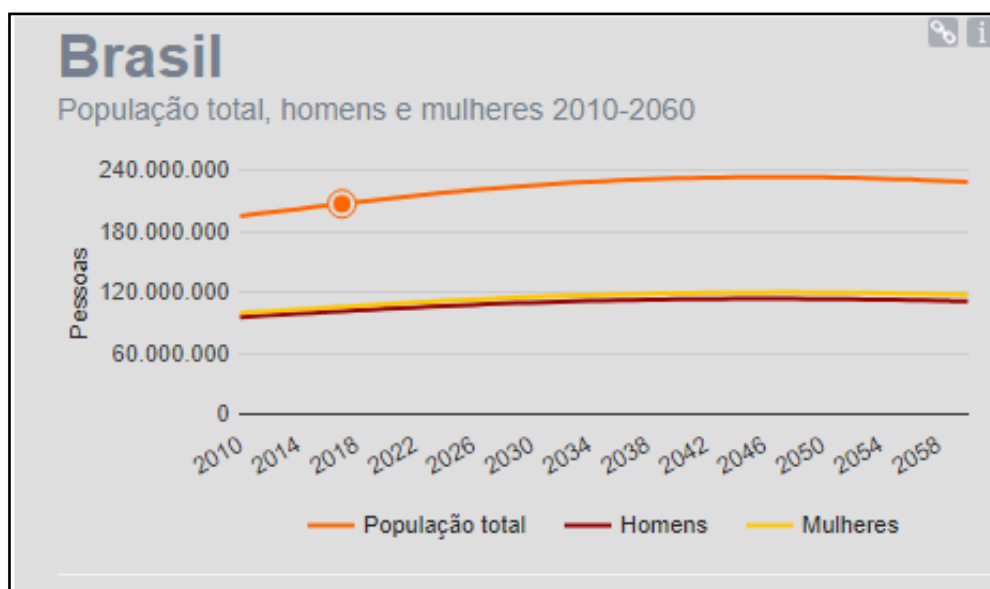
|                                                                                               |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.2.3 EFEITO DA ROTAÇÃO DO COLETOR NA FORMAÇÃO DAS FIBRAS.....                                | 106 |
| 5.2.3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) ..                                          | 106 |
| 5.2.3.2 PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS .....                                                    | 108 |
| 5.2.4 EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NA FORMAÇÃO DAS FIBRAS.....                                | 112 |
| 5.2.4.1 MICROSCPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....                                        | 112 |
| 5.2.4.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X .....                                                        | 113 |
| 5.2.4.3 PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS .....                                                    | 116 |
| 5.2.4.5. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRIA (TG) E CALORIMETRIA EXPLOATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....      | 120 |
| 5.3 FIBRAS DE TiO <sub>2</sub> /Ag .....                                                      | 122 |
| 5.3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....                                         | 123 |
| 5.3.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X .....                                                          | 125 |
| 5.3.3 PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS .....                                                      | 127 |
| 5.3.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) .....      | 130 |
| 6. FIBRAS COM PROPRIEDADES MAGNÉTICAS .....                                                   | 134 |
| 6.1 FIBRAS DE PVDF COM INCORPORAÇÃO DE Ni .....                                               | 134 |
| 6.1.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....                                               | 134 |
| 6.1.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X .....                                                          | 136 |
| 6.1.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DIFERENCIAL (DTG) .....      | 137 |
| 6.1.4 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS.....                                                            | 139 |
| 6.2 FIBRAS DE PVDF COM INCORPORAÇÃO DE Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @SiO <sub>2</sub> ..... | 142 |
| 6.2.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....                                         | 142 |
| 6.2.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X .....                                                          | 145 |

|                                                                                         |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.2.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DIFERENCIAL (DTG)..... | 146 |
| 6.2.4 Propriedades Magnéticas .....                                                     | 148 |
| 7. CONCLUSÃO .....                                                                      | 153 |
| APÊNDICE A.....                                                                         | 156 |
| A.1 NANOPARTÍULAS MAGNÉTICAS E SUAS PROPRIEDADES...                                     | 156 |
| A.1.1 PARAMAGNETISMO E DIAMAGNETISMO .....                                              | 158 |
| A.1.2 FERROMAGNETISMO .....                                                             | 160 |
| A.1.3 CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO.....                                                       | 161 |
| A.1.4 DOMÍNIOS MAGNÉTICOS .....                                                         | 163 |
| A.1.5 SUPERPARAMAGNETISMO.....                                                          | 165 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....                                                      | 168 |

## 1. INTRODUÇÃO

De acordo com as projeções demográficas da Organização das Nações Unidas (ONU), estima-se que a população mundial chegará a 8,6 bilhões de pessoas em 2030, com projeção para 11,2 bilhões até 2100<sup>1</sup>. Atualmente, segundo estimativas do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), o Brasil se encontra com aproximadamente 209 milhões de habitantes. Com crescimento em média de um indivíduo a cada 19 s, a população brasileira poderá atingir 233 milhões de habitantes em 2060<sup>2</sup>, Figura 1.

**Figura 1:** Estimativa da população brasileira até 2060.



Fonte: IBGE<sup>2</sup> (2019).

O crescimento populacional mundial contribui significativamente com o aumento da poluição e dos problemas ambientais, afetando a sociedade de maneira direta e indireta. A demanda por alimentos e produtos para satisfazer tal crescimento, fez com que a sociedade evoluísse e passasse a utilizar máquinas em função da produtividade. Esses avanços estão deixando para as gerações futuras, consequências incorrigíveis como poluições do ar, terra e água.

Os grandes centros urbanos junto com suas demandas para manter em movimento setores como os industriais, energéticos e de transporte, estão entre

os primeiros quando o assunto é poluição. Esses setores são mantidos principalmente pela queima de combustíveis fósseis, geralmente derivados de petróleo e carvão mineral. Tais queimas são responsáveis pela liberação de gases poluentes como dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), hidrocarbonetos (HC), monóxido de carbono (CO) e dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>)<sup>3</sup>. Os efeitos dessas poluições custam caro para a saúde humana, de acordo com a Organização Mundial da Saúde - (OMS), nove em cada dez pessoas respiram ar poluído e como consequência aproximadamente 7 milhões de pessoas morrem por ano. Um terço das mortes no mundo causadas por acidente vascular cerebral, câncer de pulmão e doenças cardíacas estão relacionados com a poluição do ar<sup>4</sup>.

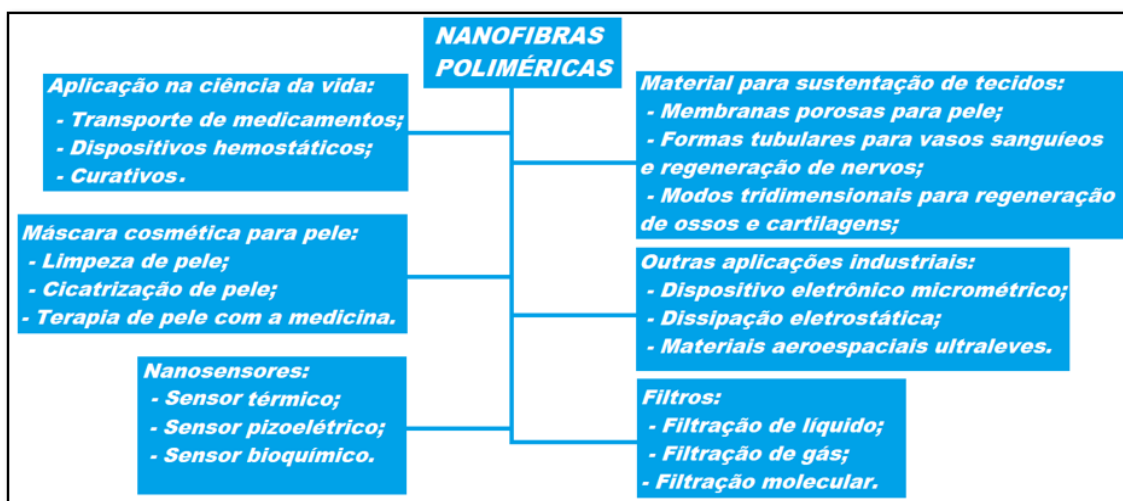
Atualmente, como um dos inúmeros exemplos de desastres ambientais e poluições terrestres, o Brasil passa por momentos difíceis. Três barragens da empresa Vale S.A, uma das maiores empresas de mineração do mundo, conhecida por “Companhia vale do Rio Doce” até 2007, se romperam na cidade de Brumadinho no estado de Minas Gerais. Foram registrados 236 mortos e outras 34 pessoas continuam desaparecidas, segundo a Defesa Civil do estado de Minas<sup>5</sup>. Tal evento é considerado como um dos maiores acidentes de trabalho já registrado no país e seus danos são de naturezas irreversíveis tanto para os familiares, quanto para o meio ambiente.

Em relação a contaminação de água, um dos exemplos existentes é o descarte de efluentes domésticos e industriais (sem tratamento prévio adequado) em rios, lagos e córregos<sup>6</sup>. Esses descartes causam desequilíbrio no ecossistema aquático, além de transmitir doenças através de água contaminada. Como exemplo dessa prática, as indústrias têxteis utilizam 150 litros de água, em média, para a produção de um quilograma de tecido. Desse volume, cerca de 88 % é descartado no meio ambiente, muitas vezes contendo diversos corantes que são utilizados para os tingimentos de tecidos<sup>7</sup>.

Portanto, diante de tais problemas a ciência está sempre estudando, pesquisando e aprimorando novas tecnologias, com o objetivo de diminuir esses impactos ambientais. Tais estudos, pesquisas e tecnologias começaram a avançar com o desenvolvimento da nanotecnologia. A partir desse domínio foi possível criar novas propriedades e compreender novos fenômenos, aplicando-os em escalas macroscópica e microscópica.

O estudo da nanotecnologia se refere ao desenvolvimento de materiais com escalas nano, como exemplo nanofibras poliméricas. As nanofibras ganharam notoriedade devido as diversas propriedades dos materiais nessa escala, como alto desempenho mecânico, elevada área superficial, porosidade e isolamento térmico e acústico. Diante de tais propriedades esses materiais estão sendo utilizados nas mais diversas aplicações como em filtros<sup>8</sup>, nanosensores<sup>9</sup>, máscara cosmética para pele, ciência da vida, nanosensores, material para sustentação de tecidos (aplicações em pele, vasos sanguíneos e ossos) e aplicações industriais<sup>10</sup>, Figura 2.

**Figura 2:** Aplicações relacionadas com nanofibras poliméricas.



**Fonte:** Adaptado de Huang<sup>10</sup> (2003).

Como as nanofibras começaram a ganhar atenção em função de suas propriedades e aplicações, as técnicas utilizadas para sua produção também passaram a ser pesquisadas. Diferentes técnicas foram desenvolvidas com esta finalidade, tais como síntese de molde, automontagem e separação de fases<sup>10</sup>. Dentre as técnicas mais utilizadas a eletrofiação ganha destaque devido a obtenção de fibras a partir de polímero fundido ou em solução polimérica<sup>11</sup>. No entanto, esta técnica faz uso da alta tensão como força motriz, dificultando a eletrofiação de materiais com constantes dielétricas altas e sensíveis a temperatura. Diante de tais limitações uma nova técnica de fiação foi desenvolvida. Denominada de Fiação por Sopro em Solução (FSS), esta técnica utiliza conceitos da eletrofiação e fiação convencional, obtendo fibras a partir do

polímero no estado fundido ou em solução sem o uso de altas voltagens. Se comparada com a técnica de eletrofiação, a FSS processa de forma mais eficiente micro e nanofibras com igual qualidade, dependendo do material, pode apresentar processamentos de até 100 vezes mais rápido<sup>12</sup>.

No processo de fiação e eletrofiação diversos polímeros podem ser utilizados como matrizes poliméricas, como o Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), Poli(óxido de etileno) (PEO), Poli(cloreto de vinila) (PVC) e Poli(vinil pirrolidona) (PVP). Dentre esses, os polímeros PVDF e PEO estão sendo extensivamente estudados nos últimos anos<sup>13</sup>.

O PVDF é um polímero muito utilizado em extração e distribuição de petróleo, produção farmacêutica, sistemas de transporte de fluídos, dispositivos nanoeletrônicos e sensores<sup>9,14</sup>. Já o PEO é um polímero utilizado na produção de membranas biodegradáveis (com a finalidade de liberação de drogas) em curativos, embalagens e purificação de ar<sup>15</sup>. A utilização desses polímeros como matrizes poliméricas permitem incorporações de diversos tipos de nanopartículas, tais como os óxidos e metais. Dentre as nanopartículas mais utilizadas encontra-se as de Níquel (Ni), Magnetita e Dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>)<sup>16</sup>.

Diante de tais possibilidades, este trabalho teve como objetivo estudar os parâmetros de obtenção de membranas fibrosas a partir de matrizes poliméricas, obtidas via técnica de FSS. Inicialmente foram processadas, membranas de PVDF com incorporações de partículas de TiO<sub>2</sub>, Ni e Magnetita revestida com sílica e funcionalizada com NH<sub>2</sub> (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>). Também é apresentado uma nova síntese para a obtenção de fibras puras de TiO<sub>2</sub>, obtidas através de tratamento térmico das fibras de PEO/Isopropóxido de titânio (TiP) e fibras puras de TiO<sub>2</sub> com incorporação de prata (Ag), obtidas após tratamento térmico das fibras de PEO/TiP/Carbonato de prata (Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

As membranas obtidas neste trabalho apresentam propriedades tanto da matriz polimérica quanto das nanopartículas incorporadas, o que as viabiliza nas mais diversas aplicações. Como exemplo, as fibras de PVDF/TiO<sub>2</sub> podem ser aplicadas na área de filtração devido a propriedade hidrofóbica do PVDF<sup>14</sup>. No entanto, devido a estabilidade térmica e a propriedade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub>, esses compósitos fibrosos também podem ser utilizados em purificação de água e ar<sup>17,18</sup>.



A obtenção de membranas fibrosas com propriedades magnéticas permite, as mais diversas aplicações como, medicinais<sup>19</sup>, tecnológicas, geoquímicas e ambientais<sup>20</sup>. Em relação a aplicações ambientais os compósitos de PVDF/Ni e PVDF/  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  podem ser aplicados na área de filtração. Os filtros com propriedades magnéticas podem ser efetivamente usados na purificação de águas, por exemplo, em águas residuais descartadas por indústrias que contêm impurezas de dimensões micro e nano como, Fe e seus vários compostos<sup>21</sup>.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

O presente trabalho teve como objetivo geral a produção de membranas fibrosas de PVDF com a incorporação de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , Ni e  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ . Também foi obtido fibras puras de  $\text{TiO}_2$  e fibras de  $\text{TiO}_2$  com a incorporação de nanopartículas de Ag.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Produzir membranas fibrosas e fibras puras pela técnica de FSS;
- Avaliar a influência da taxa de injeção, rotação do coletor e distância trabalho na formação das fibras;
- Produzir membranas fibrosas com propriedades fotocatalíticas e magnéticas;
- Estudar as propriedades morfológicas, térmicas, estruturais, fotocatalíticas e magnéticas dos compósitos fibrosos e das fibras puras;

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 ELETROFIAÇÃO

A técnica de eletrofiação foi registrada em 1902 com a patente titulada “Aparelho para dispersar eletricamente as fibras”, por J.F Cooley<sup>22</sup>, Estados Unidos, Figura 3. Porém, a eletrofiação só foi reconhecida como uma técnica viável para a produção de fibras no início de 1930, ganhando destaque somente em 1934, quando os Formhals produziram filamentos artificiais, utilizando cargas elétricas. A produção desses filamentos só foi possível devido a superação de algumas dificuldades encontradas na eletrofiação, como secagem e coleta de fibras<sup>22,23,24</sup>.

A utilização da técnica de eletrofiação para a produção de fibras atraiu as mais diversas atenções. A primeira contribuição matemática para a eletrofiação estava relacionada com o comportamento de gotas nas extremidades dos capilares metálicos, registrado por John Zeleny, doze anos após as contribuições de Cooley. Em 1960, outro desenvolvimento matemático de grande importância foi registrado, Sir Geoffrey Ingram Taylor, modelou matematicamente o cone formado pela gota do fluido sobre o efeito da ação de um campo elétrico, conhecido hoje por cone de Taylor<sup>22,24</sup>.

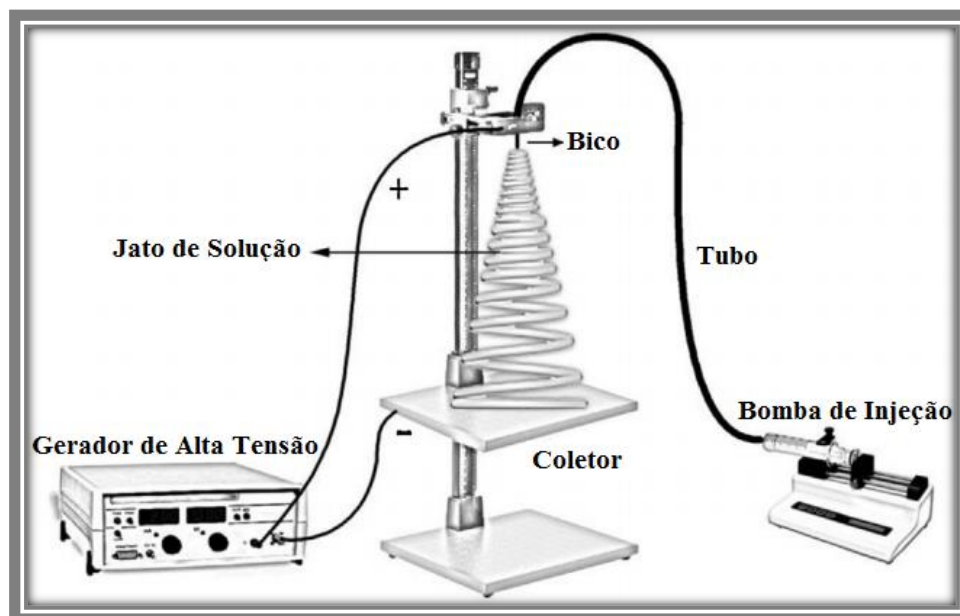
Nos anos subsequentes, os estudos relacionados com a técnica de eletrofiação se voltaram para a morfologia estrutural das fibras. Os pesquisadores começaram a estudar as relações existentes entre os parâmetros de processamento e as características estruturais das fibras obtidas<sup>24</sup>.

A obtenção de fibras em escala micro através da técnica de eletrofiação foi relatada em 1971 por Baumgarten. Assim, produziram-se microfibras acrílicas com diâmetros na ordem de 500 a 1100 nm. Larrondo e Mandley demonstraram a importância da tensão aplicada nas características finais das fibras. Eles estudaram a relação entre o aumento da temperatura de fusão com a diminuição do diâmetro das fibras, relatando uma diminuição do diâmetro em até 50 % para o dobro da tensão aplicada inicialmente<sup>24</sup>.

A técnica de eletrofiação passou a ser utilizada para a obtenção de materiais nanoestruturados somente na década de 90, obtendo fibras com

diâmetros na escala manométrica em 1995 com Doshi e Reneker. O aparato típico desta técnica contém uma fonte de alta tensão, um coletor, uma seringa, uma bomba de injeção e um bico metálico<sup>22</sup>, Figura 3.

**Figura 3:** Processo de Eletrofiação



Fonte: Almuhamed<sup>25</sup> (2016).

O processamento da técnica de eletrofiação é constituído por dois eletrodos, um é conectado no tubo capilar e outro no coletor, criando-se uma diferença de potencial<sup>23</sup>. Aumentado a diferença de potencial, a tensão elétrica do sistema torna-se mais elevada que a tensão superficial da solução e como consequência tem-se a emissão do jato de solução polimérica<sup>26</sup>.

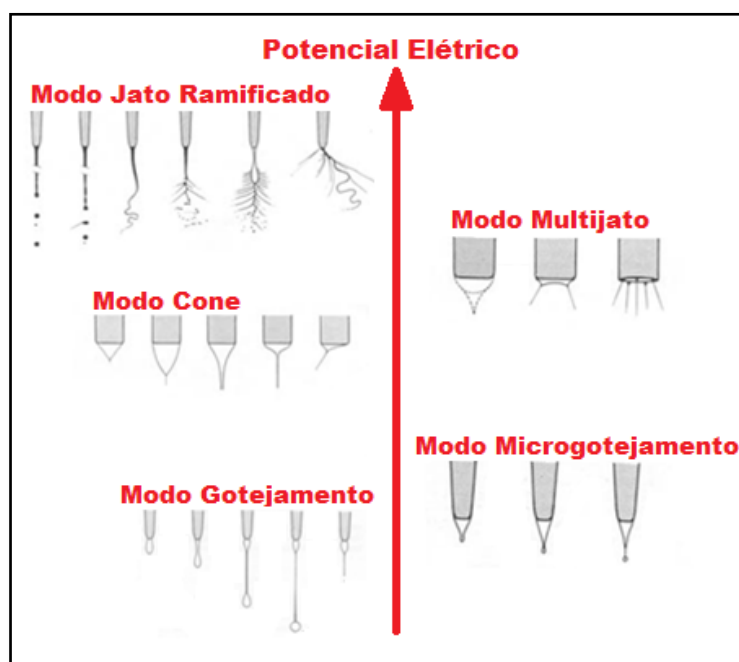
A emissão do jato polimérico só é possível devido ao campo elétrico criado pela alta tensão, este é responsável por interagir com as cargas elétricas que surgem na superfície livre do fluido, localizado na ponta do capilar. O jato de solução emitido assume um perfil cônico (denominado cone de Taylor), durante o processo de aceleração entre a ponta do capilar até a placa coletora. A distância capilar-placa coletora é denominada de distância de trabalho<sup>26</sup>.

Durante o período que o jato percorre a distância de trabalho, o mesmo torna-se cada vez mais fino até começar a se alongar. Nesse processo, devido à instabilidade durante o voo, o jato adota movimentos circulares que aumentam de diâmetro à medida que a instabilidade aumenta<sup>27,28</sup>. Conforme o jato é

acelerado durante o percurso de distância trabalho, cargas de repulsão radiais são aplicadas sobre o mesmo, ocasionando divisões em múltiplos e minúsculos filamentos, que após evaporação do solvente resulta-se em nanofibras<sup>29</sup>.

A eficácia do processo de eletrofiação depende do desempenho do jato polimérico. Entretanto, o desempenho do jato depende do seu formato, que por sua vez depende da diferença de potencial. À medida que o potencial elétrico do sistema aumenta, o jato de solução pode apresentar no mínimo cinco variações, Figura 4. A primeira variação é denominada de gotejamento, este modo se dá na ausência de um campo elétrico e a solução polimérica flui gota a gota<sup>30</sup>.

**Figura 4:** Variações do jato polimérico à medida que se aumenta o potencial elétrico do sistema.



**Fonte:** Adaptado de Cloupeau<sup>30</sup> (1990).

A segunda variação do jato polimérico em função do aumento da diferença de potencial é denominada de microgotejamento, sendo caracterizada pelo aumento do gotejamento em função da diminuição do tamanho da gota. A terceira variação é denominada de modo cone, neste modo a gota sofre deformações em função do campo elétrico, assumindo um formato cônico. O quarto e o quinto modo ocorrem em potenciais maiores, denominados de

multijato e ramificado, nesses modos encontra-se as maiores instabilidades do jato polimérico<sup>30</sup>.

O desempenho da técnica de eletrofiação depende de um conjunto de parâmetros, dividido em três classes: parâmetros da solução, parâmetros de processamento e parâmetros ambientais. O parâmetro da solução, estuda as propriedades das soluções que serão utilizadas como matéria prima. Para as soluções selecionadas, são estudadas as propriedades como concentração, constante dielétrica, condutividade, volatilidade e tensão superficial<sup>22</sup>.

Os parâmetros de processamento estão associados com o design, a geometria e o funcionamento do aparelho de eletrofiação. As variáveis típicas desse parâmetro são o potencial elétrico, distância trabalho e taxa de injeção da solução. Por fim, para os parâmetros ambientais divide-se entre as condições de processamentos locais e o meio atmosférico no qual o aparato está inserido<sup>22</sup>.

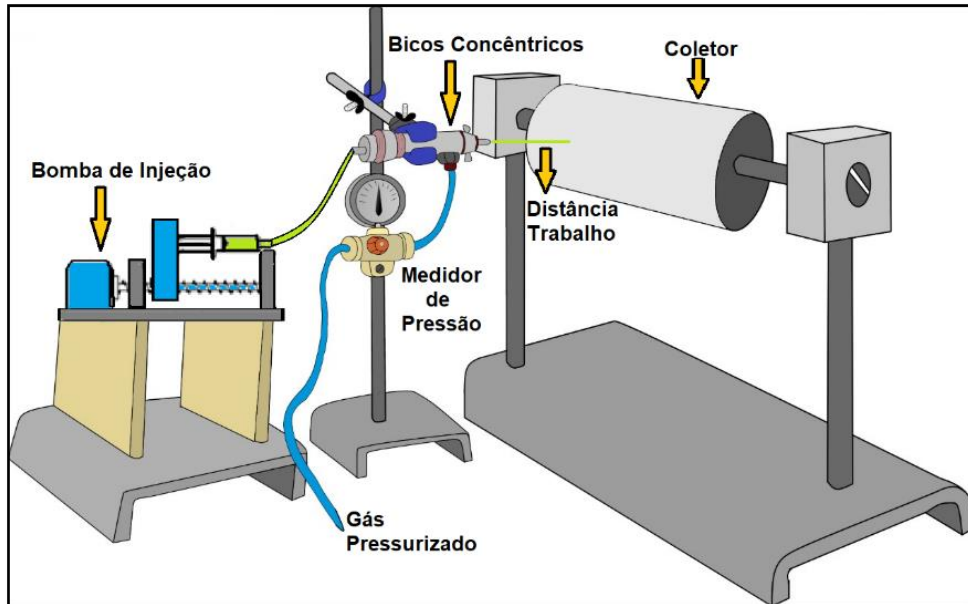
### **3.2 FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO (FSS)**

A técnica de FSS ou “solution blow Spinning” (SBS), foi inicialmente reportada por Medeiros et.al em 2008<sup>31</sup>. Esta técnica descreve um novo processo de extrusão por sopro de soluções poliméricas, sem o uso de altas tensões, porém, com capacidade de produzir micro e nanofibras com diâmetros semelhantes as fibras produzidas pela técnica de eletrofiação. A técnica de FSS é constituída por uma fonte de gás comprimido (nitrogênio, argônio ou ar), medidor de pressão, bocal, seringa hipodérmica, sistema de injeção automatizada, coletor de velocidade controlável e um aparelho de pulverização contendo bicos concêntricos<sup>31,32</sup>, Figura 5.

Para o processo de FSS, a geometria concêntrica do bico é extremamente importante no desempenho da fiação, criando uma região de baixa pressão ao redor do bico interno e favorecendo o perfil cônico adotado pela solução. As gotas de solução polimérica presentes na ponta do bico injetor são deformadas e estiradas pela força de arraste, formando um jato de solução. As forças de arraste são originadas pelas diferenças de pressão, causada pelo fluxo de ar entre o bico interno e o bico externo, ambos do bico concêntrico. A solução é injetada pelo bico interno e carregada pela força de arraste por toda distância de

trabalho, neste percurso o solvente é evaporado e o polímero é estirado, acarretando na formação de fibras<sup>31</sup>.

**Figura 5:** Aparato experimental da técnica de FSS.



**Fonte:** Adaptado de Medeiros<sup>31</sup> (2009).

O formato concêntrico dos bicos causa a diferença de pressão ao redor do bico, criando forças de arraste. As diferenças de pressão podem ser explicadas baseando-se no princípio de Bernoulli para escoamento de fluidos (Equação 1). Na equação 1, a velocidade do fluido é representada pela letra  $v$ , a altura por  $h$ , a aceleração da gravidade por  $g$ , a densidade do fluido por  $\rho$  e a pressão por  $P$ . A mudança de pressão do sistema resulta em energia cinética do fluido em escoamento<sup>33</sup>, Figura 6.

$$P + \rho gh + \frac{1}{2}\rho v^2 = \text{cte} \quad (1)$$

Podemos relacionar o sistema FSS (Figura 6) com a Equação 1 definindo a pressão ( $P_1$ ) para região interna do bico externo e a pressão ( $P_2$ ) para a região externa do bico externo. A pressão ( $P_2$ ) representa a pressão atmosférica do sistema.

Reescrevendo a Equação 1, obtém-se:

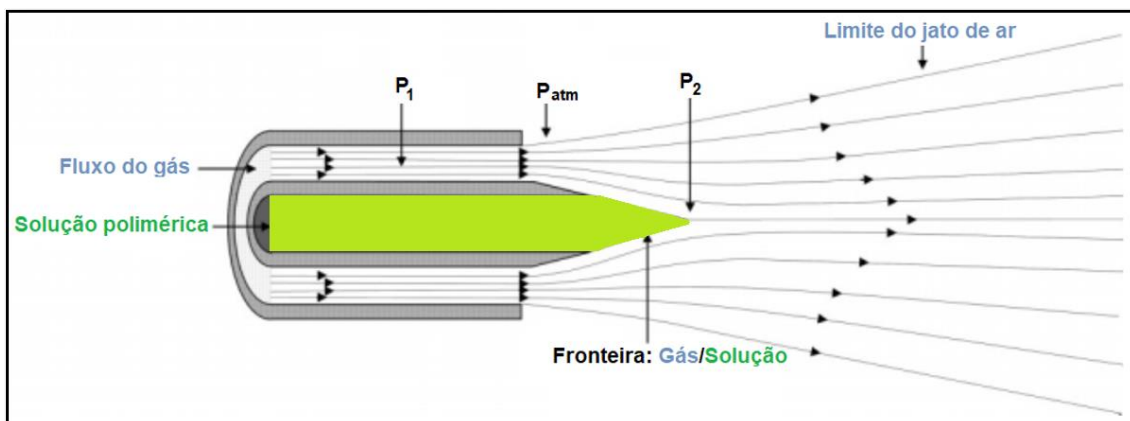
$$P_1 + \rho gh_1 + \frac{1}{2} \rho v_1^2 = P_2 + \rho gh_2 + \frac{1}{2} \rho v_2^2 \quad (2)$$

Considerando que a altura do sistema é fixa ( $h_1 = h_2$ ) pode-se reescrever a Equação (2) como:

$$P_1 + \frac{1}{2} \rho v_1^2 = P_2 + \frac{1}{2} \rho v_2^2 \quad (3)$$

A Equação 3 descreve o funcionamento do bico injetor, como ilustrado pela Figura 6. Nota-se que o gás a alta pressão  $P_1$ , sofre uma queda de pressão ao deixar o bico externo, caindo para  $P_{atm}$ , essa diferença de pressão resulta em um aumento na velocidade do gás pressurizado. Com aumento na velocidade do gás ( $P_{atm}$ ), diminui-se a pressão no centro do jato  $P_2$ , originando-se forças de arraste. Como já mencionado, as forças de arraste transporta a solução polimérica durante o percurso (distância de trabalho), neste trajeto a solução é acelerada e o solvente é evaporado, resultando em nanofibras poliméricas<sup>31</sup>.

**Figura 6:** Funcionamento do bico concêntrico da técnica de FSS.



Fonte: Medeiros<sup>31</sup> (2009).

A técnica de FSS possui um conjunto de parâmetros experimentais essenciais para seu desempenho. Tal conjunto de parâmetros é constituído pela taxa de injeção polimérica, distância de trabalho, pressão do gás, tipo de polímero e a concentração da solução<sup>34</sup>.



A taxa de injeção utilizada durante o processamento da técnica de FSS pode influenciar no diâmetro da fibra, quando utilizada em valores ideais tendem a reduzir o diâmetro da fibra. No entanto, para taxa de injeção muito alta, pode-se ocasionar a solidificação do polímero na ponta do bico injetor e para uma taxa de injeção muito baixa, tem-se a instabilidade do jato de solução durante o processamento de fiação.<sup>31,34</sup>.

Em relação ao diâmetro das fibras, a distância de trabalho não apresenta influência significativa, entretanto, podem ocorrer alterações na morfologia final das fibras. Isso se deve ao tempo de voo do jato de solução; para distâncias relativamente curtas, o solvente não evapora totalmente e as fibras acabam aderindo-se umas às outras. Para tempos de voos maiores tem-se a possibilidade do jato polimérico não atingir o coletor<sup>34</sup>.

A pressão do sistema é um parâmetro que também influencia na espessura das fibras, para pressões muito baixa tem-se fibras mais espessas, devido a uma força de arraste com baixa intensidade. Entretanto, pressões altas resultam em fibras com diâmetros menores, devido a maiores forças de arrastes, o que acarreta uma maior evaporação do solvente durante o percurso da distância de trabalho<sup>34</sup>.

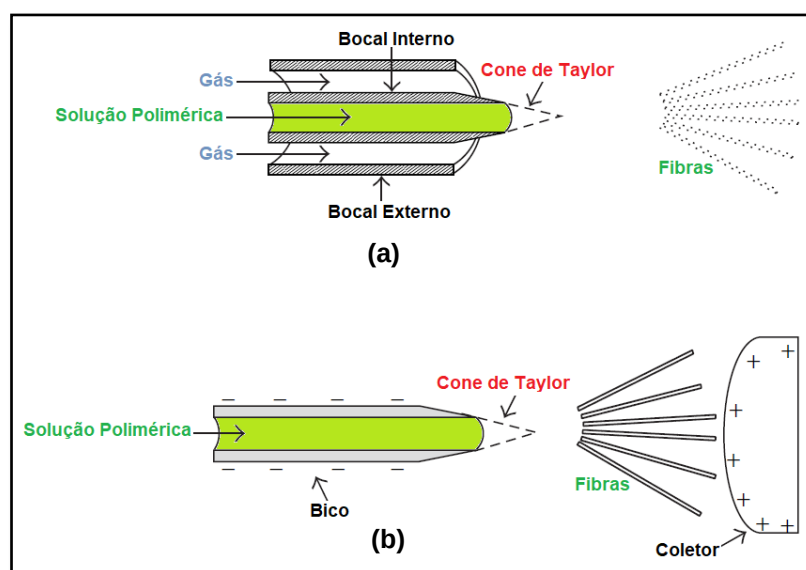
Um dos parâmetros mais importantes para o processo de fiação é a concentração da solução, esta variável altera de forma direta as características morfológicas das fibras devido a interação do soluto-solvente. Para concentrações relativamente altas tem-se fibras mais espessas e para concentrações mais baixas tem-se fibras mais finas e não homogêneas<sup>34</sup>. Outro parâmetro relacionado com a concentração é a viscosidade da solução. À medida que a viscosidade aumenta são obtidas fibras com diâmetros maiores, redução do número de contas e formação de fibras com um número maior de ramificações. Para viscosidades baixas, tem-se a formação de pequenas fibras e o aparecimento significativo de contas<sup>31,34</sup>.

### 3.3 FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO vs ELETROFIAÇÃO

Atualmente, as técnicas de eletrofiação e fiação estão entre os procedimentos mais utilizados para a produção de nanofibras, mesmo possuindo características diferentes, suas nanofibras atinge os mais diversos campos de aplicações. A técnica de eletrofiação tem como característica principal a utilização de força eletrostática para gerar fibras com diâmetros na escala nano, Figura 7 (a). As nanofibras processadas por eletrofiação possuem um amplo campo de aplicações, como em mantas refratárias, sensores, fibras supercondutoras, purificadores de água e materiais compósitos<sup>35</sup>.

Devido as diversas aplicações da técnica de eletrofiação, está passou a ser utilizada nas mais diversas áreas comerciais, como na área biomédica, engenharia de tecidos, área de filtração e na absorção de óleo para a higienização de regiões contaminadas. No entanto, essa técnica também possui desvantagens como a utilização de altas voltagens, o que limita seu uso em materiais poliméricos que apresentem uma constante dielétrica elevada e materiais sensíveis ao calor e a tensão elétrica. Outra desvantagem apresentada por esta técnica é a dificuldade em se controlar a instabilidade do jato polimérico durante o processo de eletrofiação, o que acaba resultando em uma deposição aleatória das fibras no coletor<sup>12,35</sup>.

**Figura 7: (a) Técnica de FSS e (b) Técnica de eletrofiação.**



Fonte: Oliveira<sup>36</sup> (2013).

Algumas limitações existentes na técnica de eletrofiação não estão presentes na técnica de FSS, Figura 7(b). A técnica de FSS tem apresentado resultados excelentes para obtenção de nanofibras com diâmetros em escalas que variam de nanômetros até micrômetros<sup>31,37</sup>. A característica principal desta técnica é a utilização de gás comprimido, em vez de altas tensões como a eletrofiação. A utilização de gás comprimido como força motriz faz com que a técnica FSS não se limita à materiais poliméricos com constantes dielétricas elevadas, sensíveis a calor e a tensão elétrica<sup>31,37</sup>.

Como mencionado, conhecer as propriedades das soluções é fundamental para ambas técnicas, para que se tenha melhores processamentos e compreensões da morfologia das nanofibras obtidas. Para a técnica de FSS, um dos parâmetros mais importantes em seu processamento é a viscosidade, por outro lado, para a técnica de eletrofiação, o processamento das fibras depende mais da tensão superficial da solução, devido ao estiramento do jato polimérico ser realizado por forças elétricas<sup>12,31</sup>.

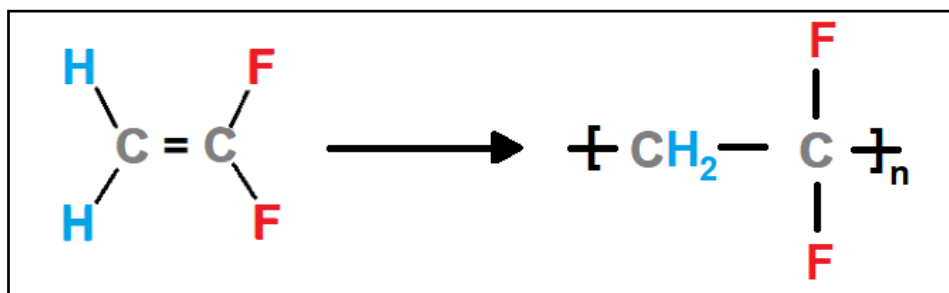
Além das propriedades das soluções, outros fatores contribuem para a morfologia das nanofibras processadas. Como exemplo, tem-se as forças motrizes e a escala de tempo de processamento de ambas as técnicas. As nanofibras processadas pela técnica de FSS contém cristalinidades maiores quando comparadas com as nanofibras produzidas pela técnica de eletrofiação. Isso se deve a uma maior taxa de injeção de solução durante o processamento, cerca de 10 vezes mais rápido que a eletrofiação. A taxa de injeção maior, favorece a orientação das cadeias e conduz à maiores cristalinidades. Outra vantagem importante relacionadas com a taxa de injeção é a produção em escala comercial. Dependendo da solução polimérica a ser utilizada, a técnica de FSS apresenta uma produção de no mínimo 100 vezes mais rápida que a técnica de eletrofiação<sup>12</sup>.

Outra propriedade relevante para a técnica de FSS é o fato de poder utilizar qualquer superfície para a coleta das fibras, podendo ser até a mão de um ser humano. Além do mais, quando comparada a eletrofiação, é uma técnica de fácil implementação e de baixo custo<sup>31</sup>.

### 3.4 POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) (PVDF)

O PVDF é classificado como polímero semicristalino e contém em sua estrutura química dois átomos de hidrogênio, ligados ao carbono e dois átomos de flúor ligados ao carbono seguinte. A estrutura química do PVDF é originária do monômero “fluoreto de vinilideno” (VDF) e corresponde a 2000 unidades repetitivas, com peso molecular da ordem de  $10^5$  g/mol<sup>38</sup>, Figura 8.

**Figura 8:** Monômero VDF e a unidade repetitiva do PVDF.



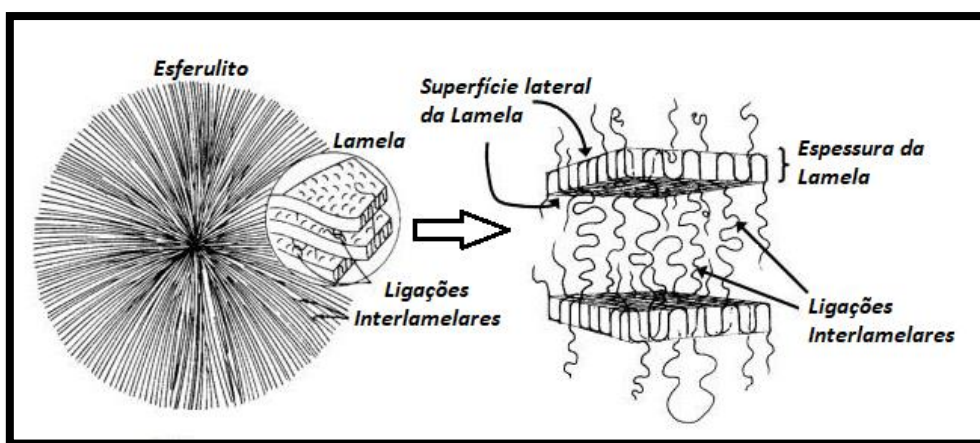
Fonte: Secandas<sup>39</sup> (2005).

A descoberta das propriedades piezoelétricas do PVDF em 1969 por Kawai<sup>40</sup> alavancaram os estudos a respeito desse polímero. O efeito piezoelétrico é definido como a capacidade de transformar energia mecânica em energia elétrica, após o material sofrer alguma compressão ou tração em certas direções.<sup>14,40</sup> Outra característica importante para o PVDF é a propriedade piroelétrica, essa propriedade permite que o material consiga gerar corrente elétrica após ser submetido à variação de temperatura.<sup>14,41</sup>

As propriedades piezoelétricas do PVDF viabilizam aplicações de nanofibras de PVDF como nanogeradores piezoelétricos. Os nanogeradores piezoelétricos tem recebido muita atenção devido converter resíduos de energia mecânica e radiativa em eletricidade e podem ser usados em sistemas de geração de auto energia e tecnologias de sensores<sup>42</sup>. Outra aplicação relacionada com nanofibras de PVDF é na área de filtração, membranas de PVDF apresenta propriedades como estabilidade térmica, química e elevada resistência mecânica, podendo ser utilizadas na área de microfiltração<sup>43</sup>.

Como mencionado, o PVDF é classificado como um polímero semicristalino, com percentual de cristalinidade entre 45 a 60%. A cristalização do PVDF pode ocorrer a partir de fusão ou em solução, em estruturas denominadas de esferulitos, Figura 9. Estas estruturas contêm um conjunto de lamelas que crescem paralelamente ao eixo do núcleo, podendo divergir e ramificar, originando a forma radialmente simétrica dos esferulitos. Como o comprimento das lamelas são da ordem de 100 vezes maiores que o seu diâmetro, acredita-se que suas cadeias estejam dobradas no interior dos esferulitos<sup>44</sup>. Dentre os conjuntos de “n” lamelas que constituem os esferulitos, existe material amorfo que cresce radialmente a partir de um centro comum durante a cristalização, contendo uma temperatura de transição vítrea de aproximadamente 35 °C<sup>40,45</sup>.

**Figura 9:** Estrutura semicristalina do PVDF.



**Fonte:** Adaptado de Cheng (2011)<sup>46</sup>.

A estrutura da cadeia polimérica do PVDF está organizada em função dos átomos de hidrogênio e flúor, apresentando disposição simétrica capaz de fornecer ao polímero uma polaridade com o potencial de influenciar suas propriedades dielétricas, morfológicas e solubilidade. Os átomos de flúor, adjacentes nos grupos CH<sub>2</sub>, conferem ao polímero alta estabilidade térmica e alta resistência química. Para os grupos CH<sub>2</sub> e CF<sub>2</sub> do mero, tem-se a formação de dipolos que fornecem ao PVDF solubilidade em solventes polares, tais como em Dimetilformamida (DMF), Tetrahydrofurano (THF) e ésteres<sup>38,39</sup>.

O PVDF também é muito estudado devido apresentar polimorfismo. O polimorfismo é caracterizado por diferentes tipos de conformações estruturais da mesma matéria. A propriedade polimórfica do PVDF é devido ao flúor possuir um raio atômico pequeno, favorecendo a rearranjos conformacionais dessas macromoléculas<sup>47,39</sup>.

Experimentalmente é possível encontrar quatro fases para o PVDF, denominadas de alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ), gama ( $\gamma$ ) e delta ( $\delta$ ). Essas fases experimentais são diferenciadas pela conformação da ligação C – C ao longo da cadeia principal do PVDF e podem ser determinadas pelas aplicações de energia mecânica, térmica ou elétrica<sup>47,39</sup>.

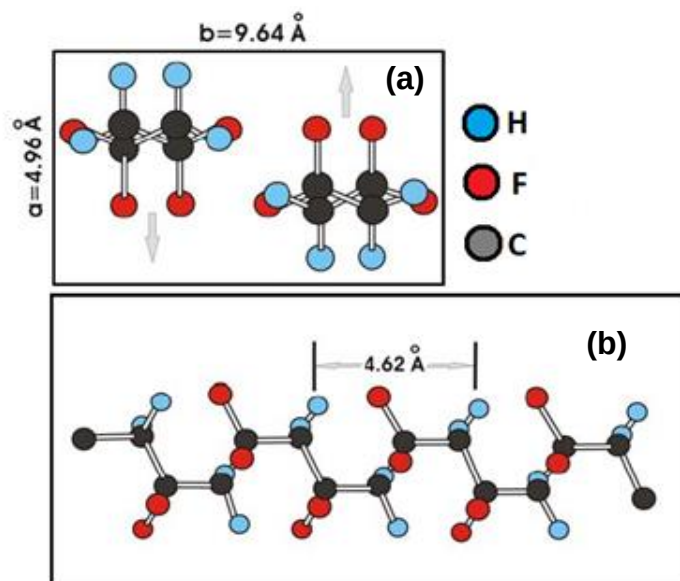
### **3.4.1 FASE $\alpha$**

A fase  $\alpha$  é considerada o polimorfo mais comum do PVDF podendo ser obtida, geralmente, a partir do resfriamento do fundido ou por cristalização a partir de soluções com Dimetilacetamida (DMA) ou DMF, tratadas em temperaturas superiores a 120 °C<sup>40,39</sup>.

A fase  $\alpha$  é classificada como apolar e sua célula unitária apresenta uma estrutura cristalina ortorrômbica. As dimensões de seus eixos ao longo da cadeia são de **a** = 4,96 Å, **b** = 9,64 Å e **c** = 4,62 Å. As dimensões dos eixos, junto com a célula unitária da fase  $\alpha$  e a configuração do PVDF nesta fase, estão representadas pela Figura 10. As setas que estão contidas na figura indicam o momento dipolar<sup>48,39</sup>.

Em relação as demais fases, a fase  $\alpha$  apresenta menor energia potencial, esta propriedade se deve a estrutura conformacional de suas cadeias moleculares serem do tipo trans-cis (TCTC<sup>-</sup>). Nesta estrutura, as moléculas da cadeia polimérica adotam um formato helicoidal, permitindo maior distanciamento dos átomos de flúor posicionados ao longo da cadeia<sup>40,39</sup>.

**Figura 10: (a)** Representação da célula unitária da fase  $\alpha$  e **(b)** Representação esquemática da cadeia do PVDF (fase  $\alpha$ ).



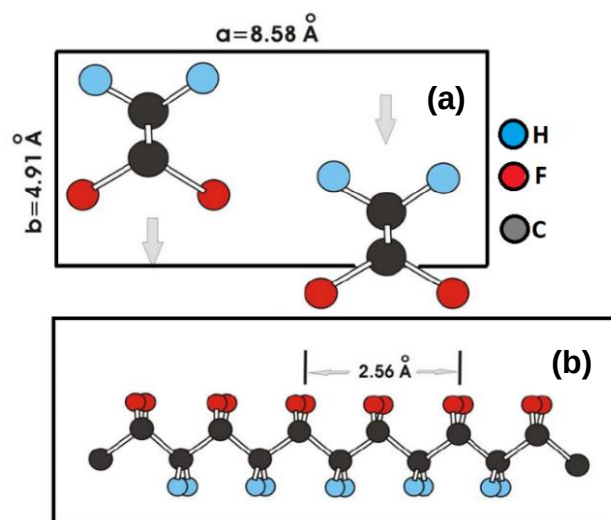
Fonte: Adaptado de Secandas (2005)<sup>39</sup>.

### 3.4.2 FASE $\beta$

A fase  $\beta$  é considerada o polimorfo mais importante tecnologicamente, nessa fase o PVDF apresenta intensas propriedades piezoelétricas e piezoelétricas. Classificada como uma fase polar a fase  $\beta$  pode ser obtida através do estiramento mecânico uni ou biaxial de filmes originalmente na fase  $\alpha$ . Outra maneira de se obter a fase  $\beta$  é por meio de cristalizações a partir de soluções com DMF ou DMA em temperaturas inferiores a 70 °C. As cadeias poliméricas da fase  $\beta$  apresentam uma conformação “all-trans” planar do tipo zig-zag (TT)<sup>49</sup>.

Como mencionado, a fase  $\beta$  é classificada como uma fase polar, isso se deve a célula unitária ser constituída por duas macromoléculas em uma estrutura ortorrômbica com dimensões de  $a = 8,85 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,91 \text{ \AA}$  e  $c = 2,56 \text{ \AA}$ . A célula unitária da fase  $\beta$  e a configuração da cadeia do PVDF nesta fase estão representadas na Figura 11 e o momento dipolar está representado por setas<sup>48,39</sup>.

**Figura 11: (a)** Representação da célula unitária da fase  $\beta$ . **(b)** Configuração da cadeia do PVDF na fase  $\beta$ .



Fonte: Adaptado de Secandas (2005)<sup>39</sup>.

As estruturas das cadeias poliméricas do PVDF podem influenciar nas propriedades do polímero. Como exemplo, as propriedades piro e piezoelétrica do PVDF na fase  $\beta$ , se devem ao fato de todos os átomos de Flúor e todos os átomos de Hidrogênio estarem posicionados em lados diferentes da cadeia polimérica. Para essa fase, o momento dipolar por monômero é elevado, aproximadamente de  $7,0 \times 10^{-28} \text{ C.cm}$  e é essencialmente normal à direção das cadeias poliméricas<sup>40,39</sup>.

### 3.4.3 FASE $\gamma$

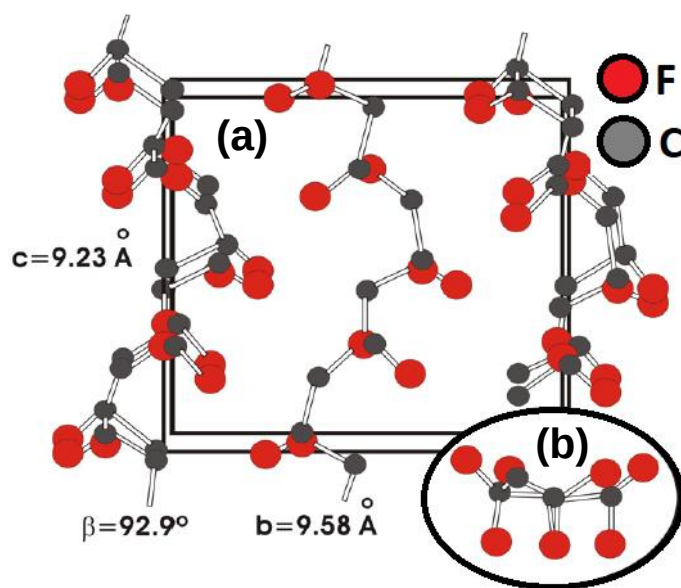
A fase  $\gamma$  do PVDF contém um aspecto interessante por ser altamente semelhante com uma mistura da fase  $\alpha$  com  $\beta$ . Assim como a fase  $\beta$ , a fase  $\gamma$  também pode ser obtida através da cristalização a partir de soluções com DMA ou DMF. Outra maneira de obtenção desta fase é através do material fundido, tratado termicamente a temperaturas elevadas ( $t > 160 \text{ }^\circ\text{C}$ ) por longos períodos ( $t > 6 \text{ h}$ )<sup>50,39</sup>.



O arranjo conformacional das cadeias poliméricas para a fase  $\gamma$  estão organizados em um arranjo conformacional do tipo  $T_3CT_3C^-$  e empacotadas em uma estrutura monoclinica com dimensões de  $a = 4,96 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,58 \text{ \AA}$  e  $c = 9,23 \text{ \AA}$ . A polaridade da fase  $\gamma$  é classificada como polar<sup>48,50,39</sup>, Figura 12.

A fase  $\gamma$  pode ser classificada em dois tipos distintos, o primeiro é quando ocorre a cristalização do material a partir do fundido, tratados termicamente a temperaturas superiores a  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  e apresenta a formação de esferulitos anelados. O segundo tipo de fase  $\gamma$  é formado a partir de transições da fase  $\alpha$  para fase  $\gamma$ , nessas transições, os esferulitos anelados aumentam suas transformações em função o aumento da temperatura<sup>48,50,39</sup>.

**Figura 12:** (a) Representação da célula unitária da fase  $\gamma$  – PVDF. (b) Célula unitária da fase  $\gamma$ .



**Fonte:** Adaptado de Secandas (2005)<sup>39</sup>.

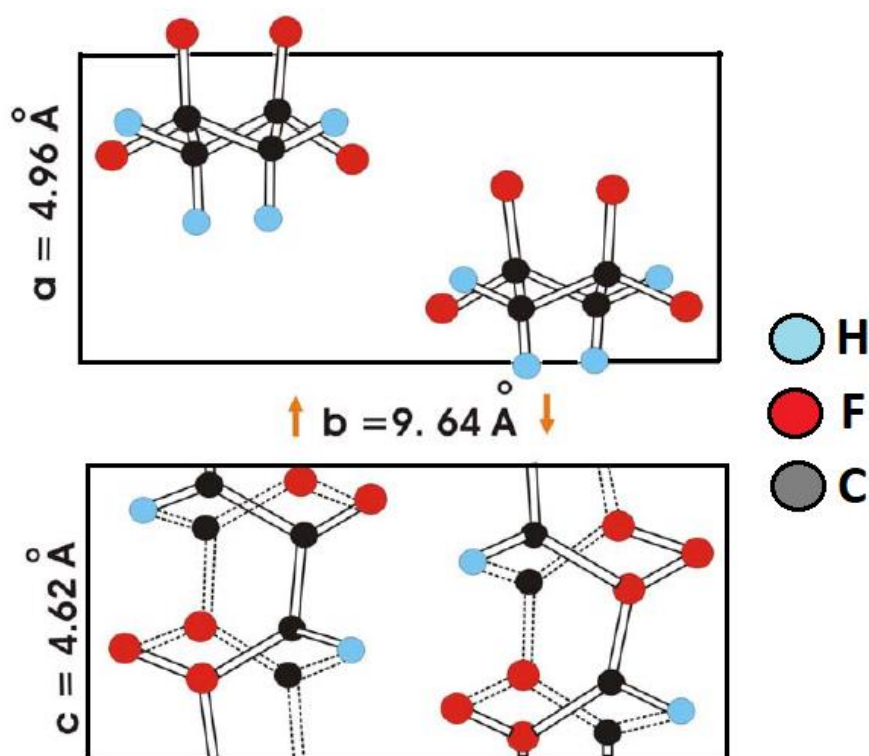
### 3.4.4 FASE $\delta$

A fase  $\delta$  do PVDF é constituída por uma estrutura conformacional do tipo trans-cis ( $TCTC^-$ ), em tal estrutura as cadeias poliméricas adotam um formato helicoidal. A célula unitária desta fase consiste em uma estrutura cristalina

ortorrômbica e as dimensões de seus eixos ao longo da cadeia são de  $a = 4,96 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,64 \text{ \AA}$  e  $c = 4,62 \text{ \AA}$ <sup>48,39</sup>.

Como mencionado, a fase  $\delta$  contém cadeias com estruturas conformacionais do tipo TCTC<sup>-</sup>, podendo ser obtida a partir da fase  $\alpha$  após aplicação de um campo elétrico intenso ( $\geq 150 \text{ MV/m}$ ), induzindo a inversão dos dipolos elétricos das cadeias, obtendo a versão polar da fase  $\alpha$ . Por isso, a fase  $\delta$  apresenta uma estrutura conformacional igual da fase alfa, porém, com os dipolos das células unitárias alinhados na mesma direção<sup>40,39</sup>, Figura 13.

**Figura 13:** Representação da célula unitária da fase  $\delta$ .



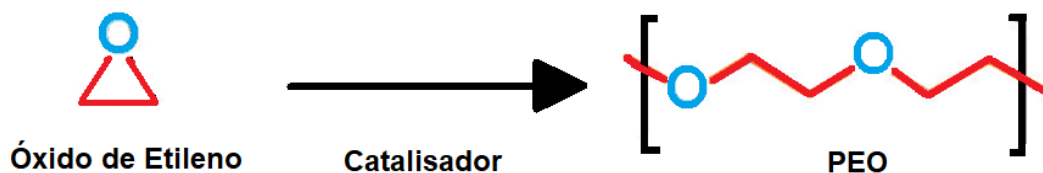
Fonte: Adaptado de Secandas (2005)<sup>39</sup>.

### 3.5 POLI(ÓXIDO DE ETILENO) (PEO)

O PEO é um homopolímero sintetizado a partir do monômero óxido de etileno, Figura 14. A estrutura química do PEO muitas vezes é confundida com a estrutura do Poli(óxido de etileno glicol) (PEG), por serem idênticas. Entretanto, o que diferencia esses polímeros são suas massas moleculares, ou seja, seu grau de polimerização ( $n$ ):  $(-\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)_n \text{ OH}$ . Polímeros que apresentam

massas moleculares menores que 100.000 são denominados de PEG e os polímeros com massas moleculares maiores são classificados como PEO<sup>51</sup>.

**Figura 14:** Síntese do PEO.



**Fonte:** Adaptado de MA<sup>51</sup> (2014).

Antes de 1950, o PEO era apenas uma curiosidade laboratorial, passando a ser comercializado apenas em 1957<sup>52</sup>. Comercialmente o PEO é apresentado em forma de pó branco seco e pode ser diluído em água ou em solventes orgânicos como etanol, cloreto de metileno, clorofórmio e acetona<sup>51</sup>. O PEO é insolúvel em etileno glicol, hidrocarbonetos alifáticos e glicerina<sup>52</sup>.

O PEO pode ser completamente dissolvido em água quente ou fria, porém, para temperaturas próximas do ponto de ebulição da água, esse polímero pode apresentar precipitação. A dissolução do PEO apresenta uma taxa muito lenta uma vez posto em contato com o meio aquoso. Quando o solvente é água tende-se a formar aglomerados e gel se não for dispersado adequadamente. O ponto de fusão para esse polímero varia de 63 °C a 67 °C e seu ponto de turvação é afetado pela concentração, massa molecular, concentração de sais e o valor do pH<sup>51</sup>.

Em termos de cristalinidade o PEO é um polímero semicristalino apresentando cerca de 70 % a 85 % de cristalinidade e em temperaturas ambiente apresenta uma fase elastomérica amorfa. A temperatura de transição vítrea para o PEO é de aproximadamente - 60 °C, podendo apresentar excelente flexibilidade e baixa toxicidade<sup>53</sup>.

O PEO é classificado como um polímero dúctil e quando submetido à tração apresenta alta elongação, moderado módulo de tensão e a capacidade de se orientar. Também é termoplástico e não iônico (neutro), apresenta estrutura linear ou ramificada. Em sua fase cristalina, apresenta célula unitária monoclinica com dimensões de **a** = 7,96 Å, **b** = 13,11 Å e **c** = 19,39 Å<sup>52</sup>.

Os grupos hidroxilas terminais e a massa molar do PEO alteram suas propriedades, como a solubilidade. Outra propriedade derivada da massa molar é a viscosidade, quanto maior a massa molar maior será a viscosidade, quando comparados a um mesmo solvente<sup>54</sup>. A estabilidade térmica do PEO é outra propriedade que depende da sua massa molar. O ponto de fusão varia linearmente com a cristalinidade entre 30 a 70 °C<sup>52,55</sup>.

Outras propriedades características do PEO são a baixa toxicidade, pequena volatilidade, capacidade lubrificante e fácil modificação química. Assim, sua biocompatibilidade o faz aplicável em diversos setores da indústria médica e farmacêutica, sendo utilizado para liberação de fármacos, adesivo para próteses dentárias e filmes de embalagens<sup>56,57</sup>.

Como mencionado, o PEO é amplamente utilizado em sistemas de liberação controlada contendo vários produtos comerciais derivados de suas aplicações. Comprimidos constituídos por matrizes à base de PEO, quando em contato com água hidratam-se e incham, formando assim uma camada de hidrogel capaz de regular a penetração da água na matriz do comprimido e sua dissolução a partir do centro<sup>58</sup>.

Os hidrogéis são geralmente formados por uma matriz polimérica hidrofílica reticulada quimicamente através de ligações covalentes, ou fisicamente através de ligações de hidrogênio entre o PEO. As propriedades de hidratação e intumescimento do PEO o faz um material instrumental, principalmente, na indústria farmacêutica, especialmente em sistemas de comprimidos de liberação controlada<sup>59,60</sup>.

Outra aplicação importante para o PEO também é como matriz polimérica para produção de membranas biodegradáveis eletrofiadas, geralmente, essas membranas são utilizadas como substrato multifuncional para liberação de drogas e curativos<sup>61</sup>. Membranas poliméricas de PEO também são utilizadas para a remoção de gases como dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), no entanto, gases como metano (CH<sub>4</sub>) e nitrogênio (N<sub>2</sub>) também podem ser removidos<sup>62</sup>. O PEO é um polímero muito explorado em estudos de eletrofiação, não apenas por sua aplicabilidade em medicina e farmacologia, mas também em embalagens, purificação de água e ar<sup>63,64</sup>.

Matrizes poliméricas formadas através da mistura de PEO e outros elementos, também são utilizadas para fabricação de diodos emissores de Luz

(LEDs) altamente elásticos. Esses materiais são deformáveis e sensíveis ao contato. As matrizes poliméricas derivadas de PEO, podem induzir elasticidades aos filmes compósitos que eram mecanicamente robustos<sup>65</sup>.

As diversas propriedades relativas às diferentes massas molares médias disponíveis comercialmente do PEO é um fator importante e atraente para o desenvolvimento de fibras pela técnica de eletrofiação. Para o processo de eletrofiação, vários solventes têm sido adotados para a dissolução desse polímero, tais como água, clorofórmio, DMF, acetona, etanol, metanol e ácido acético<sup>10,66</sup>.

Além da massa molar, outros parâmetros da eletrofiação foram avaliados durante o processamento de PEO, como o tipo de coletor na orientação molecular das fibras eletrofiadas. Os coletores estudados foram uma placa metálica, disco rotativo e coletor de duas hastes. Os resultados demonstraram que não há dependência entre o tipo de coletor (para esses três modelos) e a orientação molecular das fibras produzidas<sup>67</sup>.

Outros parâmetros avaliados foram os efeitos dos solventes e da concentração da solução na morfologia de fibras de PEO. Os resultados obtidos com os solventes, etanol, clorofórmio, água e DMF demonstraram que o diâmetro médio das fibras é menor para valores maiores da constante dielétrica dos solventes. Os parâmetros como a tensão aplicada, fluxo da solução e distância de trabalho, utilizados para todos os solventes, não apresentaram alterações significativas no diâmetro médio da fibra de PEO, como descrito por Won<sup>68</sup>.

### **3.6 DIÓXIDO DE TITÂNIO**

O  $\text{TiO}_2$  é um semicondutor investigado tanto puro quanto dopado, passou a ser extensivamente estudado devido as suas propriedades como tenacidade, opacidade, baixa toxicidade e alto índice de refração<sup>69</sup>. Tais propriedades permitiram a utilização desse semicondutor nas mais diversas aplicações, como corantes alimentícios, pasta de dente, pigmentos para tintas de cores brancas<sup>70</sup>, acceptor de elétrons em células fotovoltaicas e sensores de gases<sup>71</sup>. Entretanto, uma de suas aplicações mais relevantes estão relacionadas com processos

fotocatalíticos. O  $\text{TiO}_2$  é classificado como um fotocatalisador altamente eficiente para remoção de poluentes do ar, água e sólidos<sup>72</sup>.

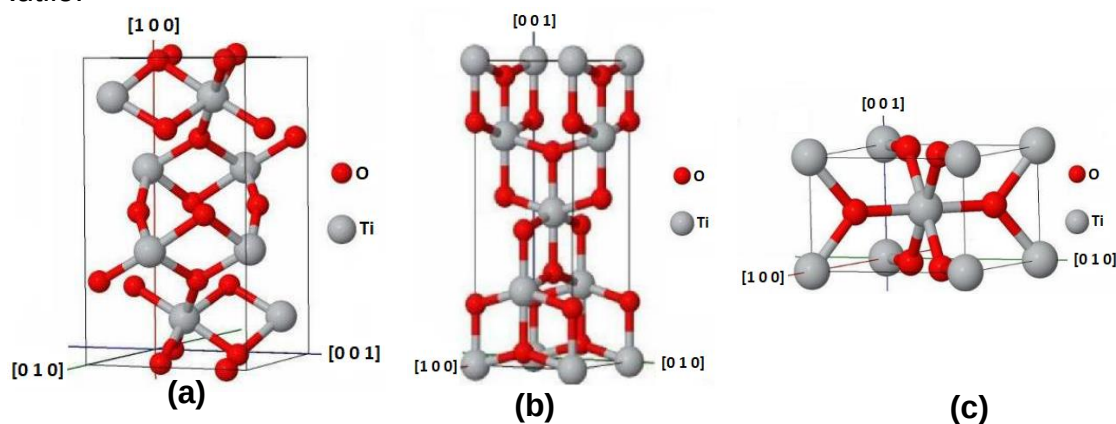
Outra propriedade importante do  $\text{TiO}_2$  é o polimorfismo, dependendo da técnica utilizada em sua síntese este semiconductor pode ser monofásico ou bifásico, com predominância de uma das fases. Em sua fase cristalina o  $\text{TiO}_2$  apresenta três fases principais: anatase, bruquita e rutilo<sup>73,74</sup>.

Os polimorfos do  $\text{TiO}_2$  são diferenciados pelos diferentes comprimentos e ângulos das ligações de Ti-O. Como os arranjos dos octaedros de  $\text{TiO}_6$  se organizam de forma diferente na formação da rede cristalina, essa organização também auxilia na diferenciação das fases cristalográficas do  $\text{TiO}_2$ <sup>72,75</sup>.

Entre os polimorfos do  $\text{TiO}_2$  a fase bruquita é a fase menos investigada, isso se deve à maiores dificuldades experimentais para a sua obtenção, essas dificuldades estão intimamente relacionadas a sua instabilidade térmica, assim como sua difícil caracterização. A bruquita apresenta menor densidade entre as fases obtidas experimentalmente devido apresentar um volume maior de células. A estrutura cristalina dessa fase é ortorrômbica e contém 8 átomos por célula unitária, Figura 15 (a)<sup>76</sup>.

A fase anatase contém um arranjo cristalino constituído por uma estrutura tetragonal<sup>77</sup>, Figura 15 (b). Esta fase é a mais estudada, principalmente, por apresentar maior mobilidade dos elétrons, constante dielétrica baixa e baixa densidade. Essas propriedades favorecem aplicações em células solares como acceptor de elétrons e devido suas propriedades fotocatalíticas uma das maiores aplicações para essa fase é no setor ambiental<sup>78,79</sup>.

**Figura 15:** Estrutura cristalina das fases do  $\text{TiO}_2$ : (a) Bruquita, (b) Anatase e (c) Rutilo.



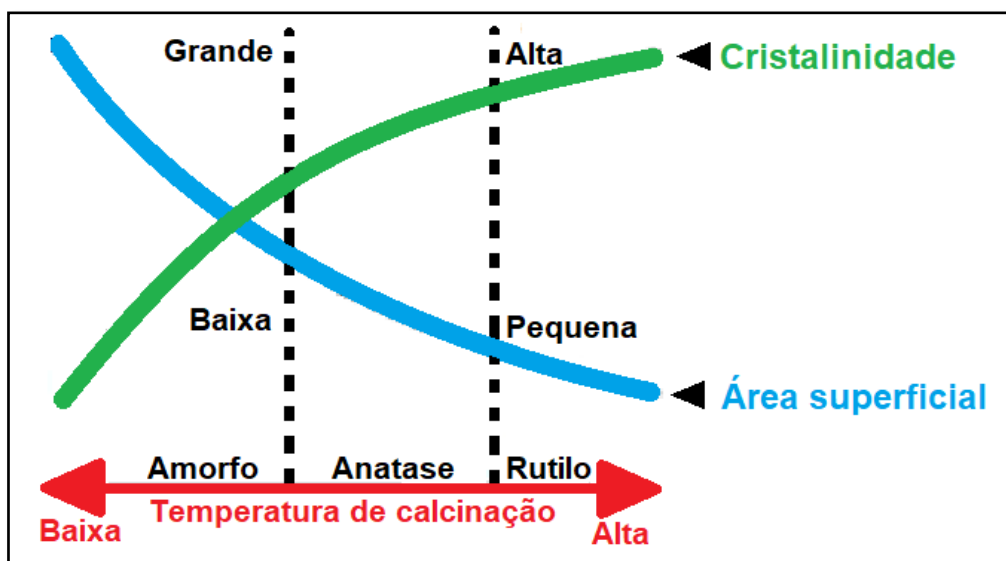
Fonte: Anton e Braga (2015)<sup>80</sup>.

O último polimorfo do  $\text{TiO}_2$  conhecido experimentalmente é a fase rutilo, esse polimorfo contém um arranjo cristalino constituído por uma estrutura tetragonal, Figura 15 (c). A fase rutilo pode ser obtida após o tratamento térmico das fases anatase e bruquita e se trata de um processo irreversível. Para aplicações fotocatalíticas, essa fase apresenta baixa eficiência, porém, dependendo das condições de síntese ela pode ser ativa ou inativa<sup>77</sup>. Em termos de aplicações, a fase rutilo é utilizada na área de cosméticos (protetor solar) devido absorver radiações ultravioleta e apresentar um alto índice de refração<sup>80</sup>.

Como mencionado, o  $\text{TiO}_2$  pode ser monofásico ou bifásico, depende do tratamento térmico submetido. A fase bruquita quando exposta a tratamento térmico pode-se transformar na fase anatase e rutilo e fase anatase pós tratamento térmico transforma-se em rutilo. Por fim, a fase rutilo não sofre nenhuma transformação térmica, uma vez que, quando esses polimorfos são submetidos a tratamentos térmicos o processo torna-se irreversível para qualquer uma dessas fases<sup>76</sup>.

O tratamento térmico é o principal fator no processo de transformação das fases do  $\text{TiO}_2$ , influenciando na cristalinidade, porosidade, área superficial e morfologia da amostra. No entanto, a área superficial e a cristalinidade são inversamente proporcionais, à medida que ocorre o aumento do cristalito, ou seja, maior cristalinidade, menor se tornará a área superficial, Figura 16<sup>81</sup>.

**Figura 16:** Efeito do tratamento térmico na cristalinidade e área superficial do  $\text{TiO}_2$ .



Fonte: Adaptado de Kudo e Mikseki (2009)<sup>81</sup>.

Em termos de temperatura de transição considera-se que a fase anatase começa a se transformar em rutilo, tratada em atmosfera de ar, a partir da temperatura de 600 °C. Entretanto, as temperaturas de transições relatadas na literatura variam de 400 a 1200 °C. Essa variação de temperatura se deve, principalmente, aos diferentes métodos de processamento e das matérias primas utilizadas<sup>76</sup>.

Por se tratar de um processo de reconstrução atômico, a transformação da fase anatase para fase rutilo não é instantâneo, sendo dependente do tempo de tratamento térmico. Portanto, a cinética de transformação de fase deve ser interpretada em termos de todos os parâmetros que podem influenciar na temperatura e na duração do processo, tais como: forma da partícula (proporção), tamanho, atmosfera utilizada, área de superfície, volume da amostra, natureza do recipiente, taxa de aquecimento e impurezas (de matérias-primas)<sup>76</sup>.

Como mencionado, a transformação da anatase para o rutilo é um processo reconstrutivo, o que significa que nessa transformação envolve quebra e reforma de ligações. Tal transição de fases também envolve processos de nucleação e crescimento. Outro fator importante na transformação da fase anatase e bruquita para fase rutilo é o tamanho dos cristalitos. Para processos em que ocorrem a diminuição do cristalito, aumenta-se os sítios de nucleação, aumentando também sua área superficial<sup>76</sup>.

### **3.7 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)**

Os POAs apresentam alta eficiência na decomposição de compostos orgânicos. A degradação orgânica ocorre pela presença de radicais gerados no processo. O material orgânico a ser degradado é atacado pelos radicais livres e no final do processo é mineralizado formando água, gás carbônico e ânions inorgânicos. Os POAs podem ser utilizados para degradar compostos em fases gasosa ou líquida e também podem ser adsorvidos em algum substrato sólido<sup>69,82</sup>.

Os processos oxidativos baseiam-se principalmente na formação de radicais hidroxila ( $\text{OH}\cdot$ ), esses radicais são responsáveis por iniciar a



degradação de contaminantes e apresentam alta reatividade ( $E^\circ = 2,8 \text{ V}$ )<sup>69</sup>. A formação desses radicais pode acontecer através da interação de algumas moléculas ou semicondutores inorgânicos, como o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), ozônio ( $\text{O}_3$ ),  $\text{TiO}_2$  ou óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), com a radiação ultravioleta<sup>83</sup>.

Os POAs podem ser divididos em dois sistemas, denominados de homogêneo e heterogêneo. A diferença entre esses processos consiste na presença de um catalisador sólido no sistema heterogêneo e a não necessidade no processo homogêneo. Em uma reação química, os catalisadores podem ser utilizados para aumentar a velocidade da reação sem ser consumidos por ela e quando ativados por luz, são denominados de fotocatalisadores, podendo gerar radicais livres, em especial a radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ). Este radical possui alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes. Entre os fotocatalisadores atuais, o  $\text{TiO}_2$  ganha destaque devido as suas propriedades físicas e químicas<sup>82,84</sup>, tais como insolubilidade em água, não toxicidade, estabilidade química em uma ampla faixa de pH, ativação por luz solar (aproximadamente 4% da luz do sol está na faixa UV) e baixo custo<sup>75,80</sup>.

### 3.8 FOTOCATÁLISE

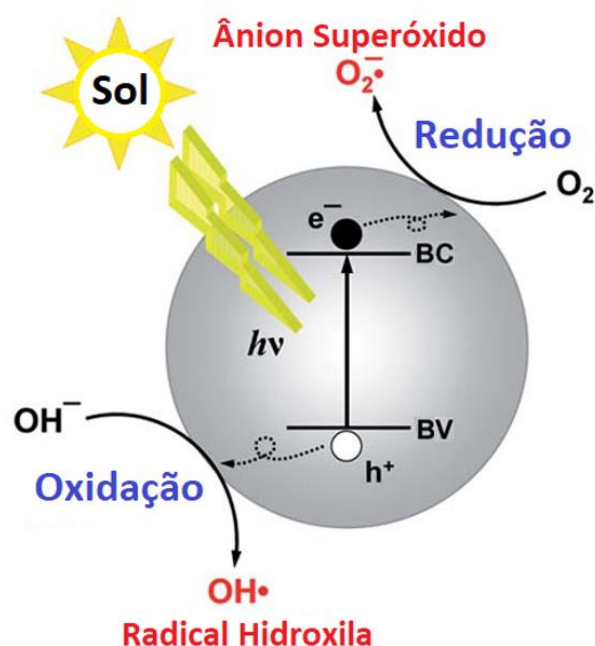
O  $\text{TiO}_2$  é um dos fotocatalisadores mais utilizados atualmente, sua atividade fotocatalítica é governada por vários passos elementares, como transporte de cargas para a superfície, recombinação de carga e separação de carga. Essas etapas competem entre si e acabam determinando a eficiência fotocatalítica deste semicondutor. Para que os semicondutores apresentem atividades fotocatalíticas mais elevadas é necessário facilitar a separação e a transferência de carga e simultaneamente inibir a recombinação dos pares elétron/buraco formados<sup>76</sup>.

Os semicondutores apresentam duas zonas energéticas denominadas de bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC). Quando esses materiais recebem radiações com comprimento de onda adequadas os elétrons localizados na BV são excitados e saltam para BC. Essas transições resultam em buracos com cargas positivas ( $h^+$ ) na BV e excesso de elétrons ( $e^-$ ) na BC, Figura 17<sup>85</sup>.

Nessas transições formam-se sítios oxidantes e redutores que podem oxidar compostos orgânicos ou reduzir metais dissolvidos e outras espécies presentes (Equação 4). Entre a BV e a BC, não há níveis de energias passíveis para serem ocupados por elétrons, esta região é denominada de gap<sup>85</sup>.



**Figura 17:** Esquema representativo da partícula de um semiconductor: Banda de valência “BV” e Banda de condução “BC”.

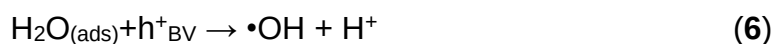


**Fonte:** Adaptado de Djurisić<sup>86</sup> (2014).

Após o semicondutor ser ativado e ocorrer a formação do par elétron/buraco, existe a possibilidade de acontecer a recombinação desses pares, podendo ocorrer na superfície do material ou em seu interior. Quando ocorre a recombinação, a energia absorvida pelo material é liberada em forma de calor ( $\Delta$ ), Equação (5). Entretanto, quanto maior for a taxa de recombinação, menor será o tempo de exposição dos portadores, consequentemente, menor será a eficiência do processo fotocatalítico<sup>83</sup>.



Como mencionado, a BV contém lacunas com potenciais positivos ( $h^+$ ) e tais potenciais têm papel importante no processo fotocatalítico. Esses potenciais podem gerar, a partir de íons hidroxila ou moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, radicais  $\bullet\text{OH}$ , responsáveis, por exemplo, por oxidar o contaminante orgânico (Equações 6-7). Os potenciais podem apresentar valores na ordem de 2,0 a 3,5 V<sup>87</sup>.



Os radicais hidroxila são classificados como agente oxidante forte, eles atacam o contaminante que está em contato ou próximo da superfície do semicondutor, Equações (8-10)<sup>87,88</sup>.



Os radicais hidroxilas não são os únicos mecanismos de degradação, existem também os radicais derivados de oxigênio ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$ , etc). Esses radicais são formados pela captura de elétrons foto gerados (Equações 11-12)<sup>87</sup>.



No processo fotocatalítico, a recombinação do par elétron/buraco está intimamente relacionada com a eficácia da fotocatalise. Os materiais fotocatalíticos eficientes apresentam recombinações baixas dos pares

elétron/buraco, na qual resulta na liberação de calor (Equação 5). Esta recombinação pode ser melhorada através da presença de doadores ou receptores de elétrons pré-adsorvidos ao catalisador<sup>83,87</sup>.

Outra maneira para melhorar a recombinação dos pares de elétron/buraco é com a adição de materiais com gap diferentes, como ouro (Au), prata (Ag) e paládio (Pd). Porém, não basta melhorar apenas a recombinação dos pares elétron/buraco, outros fatores também são importantes no processo fotocatalítico, tais como a massa do catalisador, comprimento de onda e a concentração inicial dos poluentes orgânicos<sup>87,88,89</sup>.

Em relação ao gap dos materiais utilizados como fotocatalisadores, o  $\text{TiO}_2$  apresenta uma característica peculiar, este semicondutor apresenta diferentes valores de gap, portanto, pode absorver energias em diferentes comprimentos de onda. Isto se deve à propriedade polimórfica do  $\text{TiO}_2$ , como suas fases apresentam gaps diferentes, consequentemente, para cada uma de suas fases tem-se um comprimento de onda específico. Para a fase broquita a energia de gap é aproximadamente 2,96 eV, para fase rutilo tem-se a energia de 3,0 eV e para fase anatase o gap de energia é da ordem de 3,2 eV<sup>80</sup>.

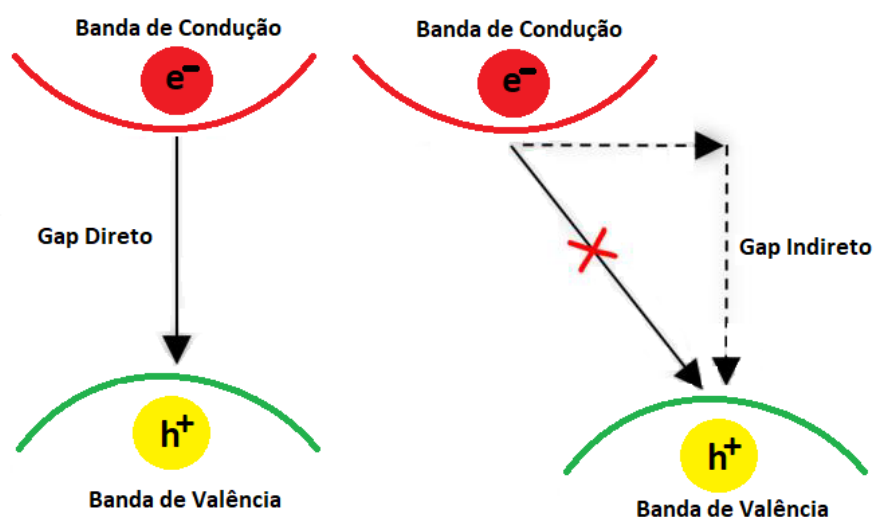
Apesar da fase anatase apresentar espaçamento entre as bandas (3,2 eV) maior que o espaçamento entre as bandas do rutilo (3,0 eV), geralmente, o desempenho fotocatalítico desta fase anatase é superior ao da fase rutilo. Isto se deve a fase anatase apresentar maior área superficial (relação área volume) e uma recombinação do par elétron/buraco mais lenta, quando comparado a fase rutilo. A taxa mais alta de recombinação da fase rutilo se deve ao tamanho do grão, tipicamente maior, consequentemente uma área superficial menor, reduzindo sua capacidade de adsorver espécies<sup>76</sup>.

Outra propriedade importante que faz com que a eficiência fotocatalítica da fase anatase seja melhor que a fase rutilo é o tempo de vida dos portadores fotoexcitados. Os portadores fotoexcitados para a fase anatase permanecem ativados por aproximadamente 10 ns e para fase rutilo o tempo de vida desses portadores é de aproximadamente 1 ns. A diferença entre esses portadores está no gap de ambas as fases. A fase anatase apresenta gap indireto e a fase rutilo contém um gap direto. Fotocatalisadores com gap indireto contém portadores de cargas fotogerados com um tempo de vida maior, porque a recombinação do par

elétron/buraco sofre uma maior resistência, fazendo com que esses portadores permaneçam por mais tempo disponíveis<sup>90</sup>, Figura 18.

Analisando a propriedade fotocatalítica em função banda de condução, tanto a fase anatase quanto a fase rutilo apresentam negatividade na presença de radiação ultravioleta. No entanto, como a banda de condução da fase anatase apresenta maior negatividade que a banda de condução da fase rutilo, tem-se para a fase anatase maiores propriedades oxidativas. Em termos de potencial de redução, essas fases são relativamente fracas e isto se deve ao fato da banda de condução de ambas se encontrarem próximas ao potencial de oxirredução do hidrogênio<sup>85</sup>.

**Figura 18:** Representação esquemática da recombinação do par elétron/buraco nos materiais com gap direto e indireto.



Fonte: Adaptado de Xu (2011)<sup>90</sup>.

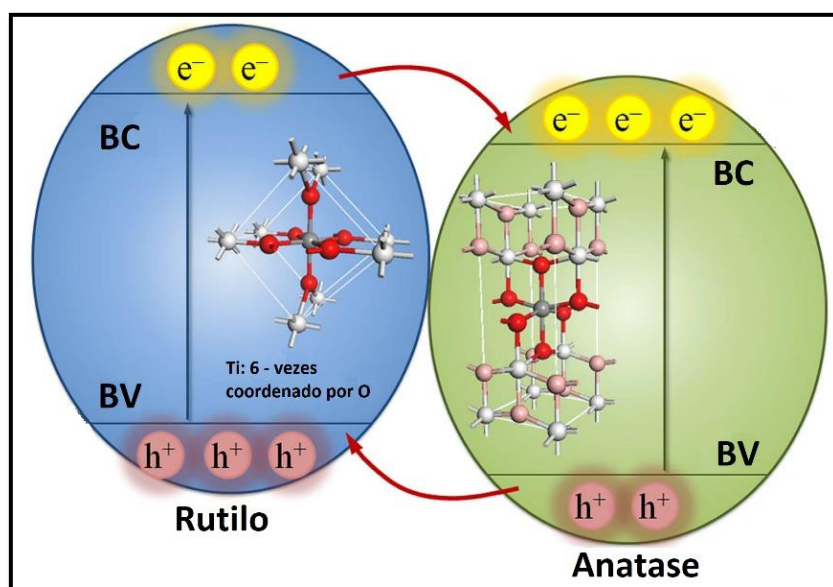
Outro fator importante para a propriedade fotocatalítica é a mobilidade do par elétron/buraco fotoexcitado e do seu tempo de vida. Ambas propriedades precisam serem elevadas para que os portadores atinjam a superfície. A fase anatase apresenta uma mobilidade maior dos portadores de carga, se comparada com a fase rutilo, contribuindo para que esta fase tenha maior eficiência fotocatalítica<sup>91</sup>.

Recentemente, pesquisas demonstraram que a heterojunções da fase anatase com um pequeno percentual de fase rutilo podem aumentar a eficiência fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$ <sup>92</sup>. Isso se deve aos movimentos dos portadores de cargas

fotoexcitados dentro do material. Quando a heterojunção é formada em um catalisador, os portadores de cargas ganham liberdades para se movimentarem de uma fase para outra, reduzindo a recombinação do par elétron/buraco<sup>93,94</sup>, Figura 19.

Quando o catalisador apresenta heterojunção, ocorre um alinhamento entre as bandas de valência e de condução. Tal alinhamento proporciona mobilidade para os portadores de cargas entre as estruturas polimórficas. Como a fase anatase apresenta uma maior afinidade eletrônica, os elétrons migram da fase rutilo para fase anatase e os buracos migram da fase anatase para a fase rutilo<sup>92,95</sup>, Figura 19.

**Figura 19:** Ilustração esquemática da heterojunção entre as fases anatase e rutilo.



**Fonte:** Adaptado de Wang (2016)<sup>92</sup>.

Como os pares elétron/buraco se movimentam entre as fases do catalisador, tem-se uma menor combinação desses pares. Consequentemente, esses portadores de cargas passam a ter mais tempo de vida, permanecendo disponíveis por um período de tempo maior. Essa redução do par elétron/buraco, é um dos parâmetros predominante para a eficiência fotocatalítica do catalisador<sup>92,93,95</sup>.

Como exemplo de um fotocatalisador de fase mista tem-se o degussa P25 utilizado como material de referência em muitos estudos. Este fotocatalisador é formado por pirólise de chama, consiste em 80% em peso de anatase e 20 % em peso de rutilo. Deve-se notar que o alto desempenho observado para o P25 é relatado como resultado principalmente da alta área específica deste material<sup>96</sup>.

Outra maneira de minimizar a rápida recombinação do par elétron buraco, além de fotocatalisadores de fase mista, é a adição de metais no fotocatalisador. Dentro os metais utilizados com essa finalidade, as nanopartículas de Ag têm conquistado espaço, devido melhorar a eficiência fotocatalítica dos fotocatalisadores e aumentar a área de aplicação desses compósitos, podendo ser aplicados tanto nas áreas ambientais quanto na área da medicina<sup>97,98,99</sup>.

### **3.9 PRATA (Ag)**

As nanopartículas de Ag podem ser encontradas em diversas formas, metálicas ou iônicas e diversos métodos são utilizados para sua síntese. Porém, os processos de redução química com base em sais redutores, são utilizados com maiores frequências. Tendo como agentes redutores mais comuns são o borohidreto e citrato<sup>100</sup>. As nanopartículas de Ag apresentam potenciais antibacteriano contra diversas bactérias resistentes aos medicamentos e drogas disponíveis no mercado, tais como *Staphylococcus aureus* (S.aureus), *Escherichia coli* (E. coli), *Pseudomonas aeruginosa* (P. aeruginosa), *Streptococcus pyogenes* (S. pyogenes)<sup>100,101,102</sup>.

O potencial antibacteriano dessas nanopartículas dependem do seu tamanho e de sua estabilidade. Para as nanopartículas metálicas que apresentam grãos menores e mais estáveis, obtém-se uma atividade bacteriana elevada<sup>103</sup>. Em função dessas propriedades, essas nanopartículas tem sido empregada em revestimentos de dispositivos médicos, resinas dentárias, pomadas e curativos para feridas e queimaduras. As nanopartículas também são utilizadas de forma indireta em outros produtos industriais como recipientes de alimentos, revestimentos de filtros de água, máquinas de lavar roupas e

geladeiras<sup>102,103,104</sup>. Outra aplicação relevante para as nanopartículas de Ag está na sua utilização em conjunto com fotocatalisadores<sup>105,106</sup>.

O papel das nanopartículas de Ag nos fotocatalisadores, em especial no sistema heterogêneo  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ , é de aprisionar elétrons ( $e^-$ ) que são emitidos pelo fotocatalisador após ser excitado por luz UV. Quando os elétrons do fotocatalisador são excitados da BV para BC, as partículas de Ag sobre o  $\text{TiO}_2$  capturam esses elétrons excitados diminuindo o processo de recombinação do par elétron-buraco. Assim, com mais pares elétron-buraco disponíveis mais radicais ativos serão formados e consequentemente ocorrerá uma degradação mais efetiva dos contaminantes orgânicos<sup>107,108</sup>, Figura 20.

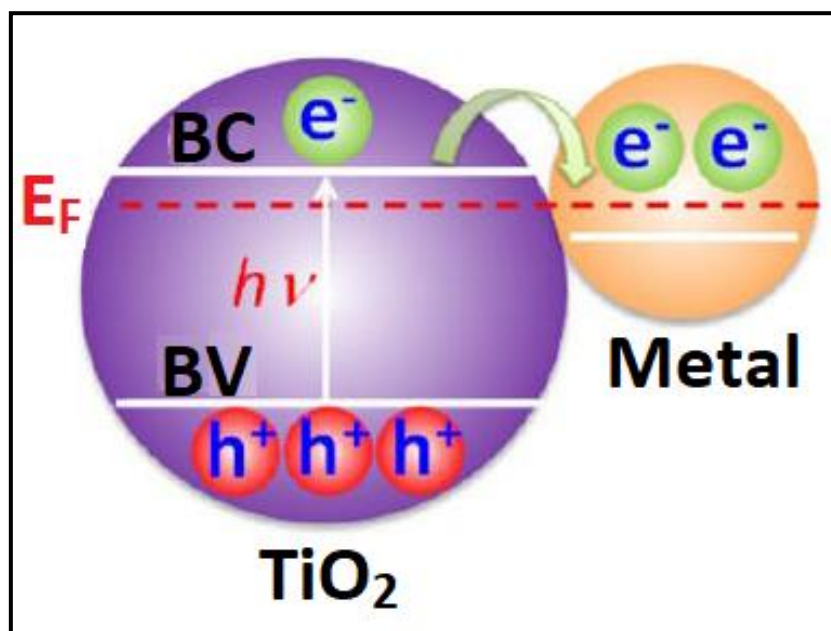
Entretanto, é importante ressaltar que o excesso da quantidade de metal utilizado nos compósitos também pode apresentar resultados insatisfatórios. Alguns estudos demonstraram que o excesso de prata sobre o  $\text{TiO}_2$  pode resultar na diminuição da absorção da luz pela partícula e na adsorção de moléculas envolvidas no processo fotocatalítico, apresentando uma diminuição do potencial fotocatalítico do fotocatalisador<sup>109,110</sup>.

Os compósitos  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  também apresentam maiores potenciais bactericidas, quando comparados às partículas de Ag e  $\text{TiO}_2$ , separadamente. Como exemplo, para a descontaminação da bactéria *E.coli* estudos demonstraram que o compósito  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  se apresentou mais eficiente<sup>111,112</sup>. Portanto, devido as propriedades fotoativas e antimicrobianas, compósitos de  $\text{TiO}_2$  tem sido utilizado em descontaminação de águas e outras superfícies contendo bactérias e contaminantes têxteis<sup>113</sup>.

Outra vantagem interessante para os sistemas do tipo  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  é a associação do efeito fotocatalítico do semicondutor à ação oligodinâmica do metal, resultando na destruição promovida pela Ag, das membranas celulares de microrganismos como bactérias e fungos mesmo na ausência de luz<sup>108,113</sup>.



**Figura 20:** Transferência de elétron do TiO<sub>2</sub> para o metal.



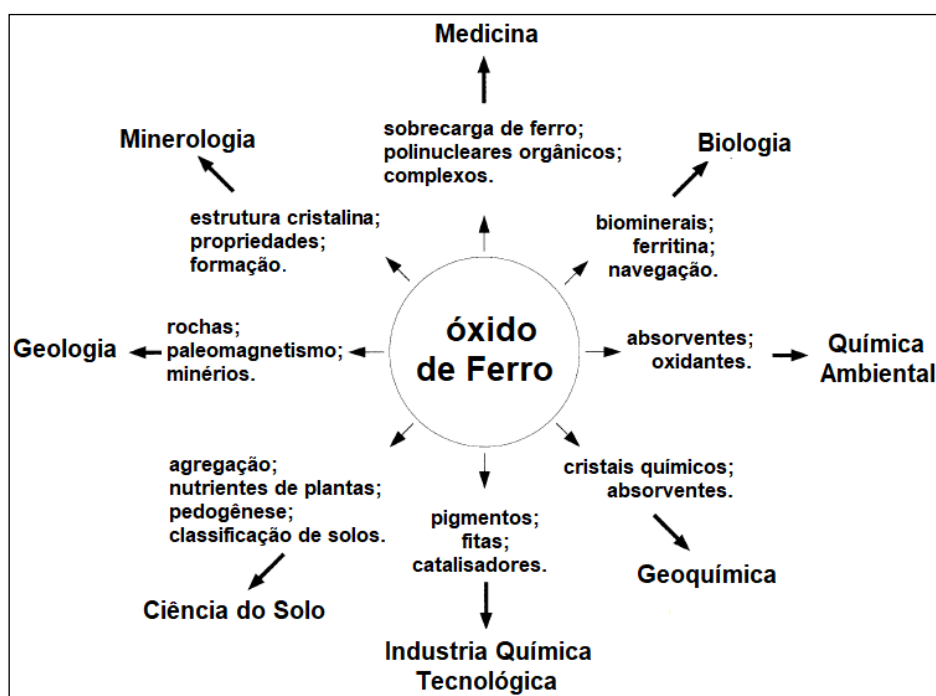
Fonte: Adaptado de Bian (2012)<sup>114</sup>.

### 3.10 FIBRAS MAGNÉTICAS

As partículas magnéticas são utilizadas nas mais diversas áreas de aplicações como na área biomédica, ambiental, terapêutica e técnicas de ressonância magnética (diagnósticos)<sup>115,116</sup>. Como exemplo, na Figura 21 são mostrados algumas aplicações da utilização de nanopartículas de óxido de ferro.

Atualmente, o campo de aplicação destinado para as partículas magnéticas e para as fibras poliméricas estão cada vez mais próximos. Isso se deve a sintetização de membranas poliméricas com propriedades magnéticas. A incorporação de partículas de óxido e de metais com propriedades magnéticas em uma matriz fibrosa, possibilitou a união das propriedades poliméricas da matriz com as propriedades magnéticas das partículas. Dentre as partículas utilizadas com essa finalidade destaca-se as de Ni e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub><sup>16,117,118</sup>.

**Figura 21:** Áreas de aplicações para as nanopartículas de óxido de ferro.



Fonte: Adaptado de (2003)<sup>20</sup>.

### 3.10.1 NÍQUEL (Ni)

O níquel é um metal de transição pertencente ao terceiro período da tabela periódica, localizado no Grupo 10 (VIII B), número atômico 28. Apresenta estados de oxidação -1, 0, +1, +2, +3 e +4, no entanto, o estado +2 é o mais comum. Esse metal é o vigésimo segundo elemento mais abundante em peso da crosta terrestre e sua obtenção é realizada através da exploração dos minérios sulfetados e lateríticos. Em termos de reserva de Ni para exploração, o Brasil ocupa o sétimo lugar no ranking dos países, com 6,6% da reserva mundial<sup>119</sup>.

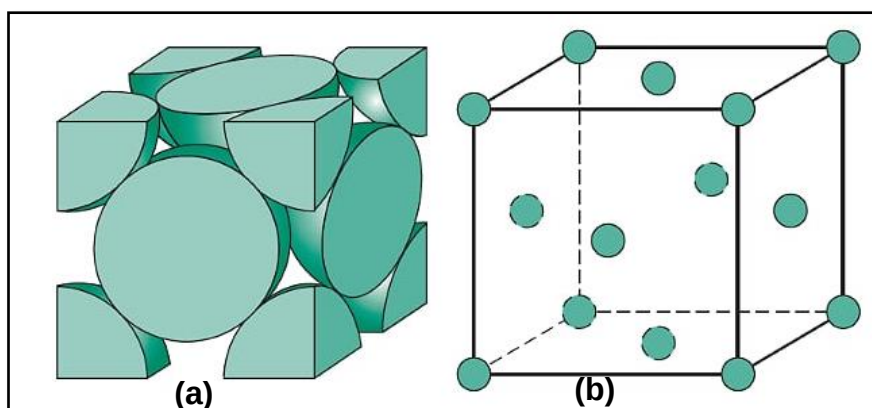
Em sua forma pura o Ni é utilizado para a proteção de peças metálicas devido sua elevada resistência à oxidação<sup>120,121</sup>. Quando puro, também pode ser utilizado na construção civil<sup>122</sup> e em fabricação de moedas, material militar, aeronaves e alguns compostos de Ni são empregados na indústria de tintas e corantes por serem fortemente coloridos<sup>119</sup>.

O Ni pode formar diversos complexos que geralmente apresentam geometria octaédrica ou quadrado-planar. Porém, complexos com geometria bi-pirâmide trigonal, tetraédrica e pirâmide de base quadrada também são

relatados na literatura. Em seu estado metálico o Ni é branco prateado podendo se dissolver facilmente em ácidos diluídos, originando gás hidrogênio e íon hidratado<sup>119</sup>.

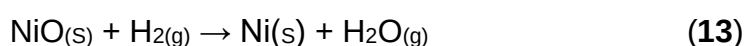
O Ni metálico é classificado como um material ferromagnético e apresenta uma estrutura cúbica de face centrada, Figura 22. Esse metal em dimensões nanométricas, tem ganhado atenção devido as diversas aplicações relacionadas a suas propriedades magnéticas e também tem sido utilizado como catalisadores em uma série de reações químicas<sup>123</sup>. Outras aplicações dessas nanopartículas são em baterias, capacitores e na eletroquímica. Porém, o conhecimento das características dessas nanopartículas são fatores-chaves para determinação de suas aplicações<sup>124</sup>.

**Figura 22:** Estrutura cúbica de face centrada: **(a)** Célula unitária de esfera rígida e **(b)** célula unitária de esfera reduzida.



**Fonte:** Callister<sup>125</sup>.

Outra maneira de obtenção de Ni além das fontes naturais é por meio do processo de redução química do óxido de níquel (NiO), em ambientes ricos em hidrogênio, sobre temperaturas de 200 a 300 °C à pressão atmosférica. O processo de redução química do NiO para a obtenção de Ni metálico é apresentado pela Equação (13)<sup>126</sup>.



No estágio inicial do processo de redução química denominado de “período de indução”, os primeiros núcleos de Ni metálico são formados através da

dissociação inicial do diatômico  $H_2$  pelas partículas de NiO. A primeira etapa do mecanismo envolve a dissociação das moléculas de hidrogênio (H) nas superfícies das partículas e o consumo dos ânions oxigênio para a formação de vacâncias, de água e átomos de Ni<sup>126</sup>.

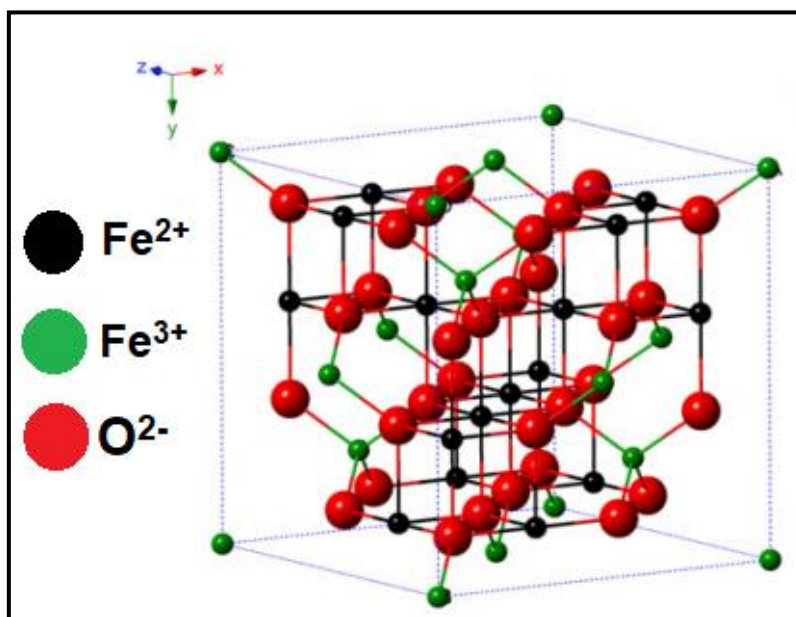
A nucleação dos átomos direciona a segunda etapa do mecanismo, envolvendo reações de redução na interface metal-óxido. Nesse estágio, a difusão de átomos de H adsorvidos às superfícies das partículas previamente reduzidas, favorece as rupturas de novas ligações Ni-O para formação de nucleação, geração de agregados/aglomerados e átomos de Ni metálico. Esse processo de redução propaga-se rapidamente como consequência da produção autocatalítica de novos núcleos e em função do crescimento dos agregados/aglomerados. Para o estágio final, a taxa de redução começa a diminuir como efeito do crescimento dos agregados/aglomerados em cristalitos metálicos<sup>126</sup>.

Nos últimos anos, nanofibras poliméricas contendo incorporações de nanopartículas de Ni têm sido estudadas com intensidade crescente, principalmente devido as suas propriedades magnéticas, possibilitando sua atuação nas mais diversas aplicações como remoções de impurezas do óleo, água e sangue, dispositivos spintrônicos, ímãs flexíveis<sup>127</sup> e sensores magnéticos<sup>128</sup>.

### **3.10.2 NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA REVESTIDA COM SÍLICA**

A Magnetita é um óxido de ferro de ocorrência natural e possui a estrutura de um espinélio invertido, diferentemente da maioria dos outros óxidos, sua estrutura contém íons de ferro em dois estados de oxidação,  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ . A estrutura molecular da magnetita é  $FeOFe_2O_3$ , podendo ser reescrita por  $Fe_3O_4$ <sup>129</sup>, Figura 23. Sua estrutura molecular é constituída por 32 íons de  $O^{2-}$  regularmente organizados formando uma célula unitária cúbica de face centrada, com parâmetro de rede da ordem de 0,839 nm<sup>20</sup>.

**Figura 23:** Estrutura cristalina da magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ): em vermelho átomos de  $\text{O}^{2-}$ , em castanho átomos de  $\text{Fe}^{3+}$  e em verde átomos de  $\text{Fe}^{2+}$ .



Fonte: Adaptado de Wu (2015)<sup>130</sup>.

Em geral, nanopartículas de óxido de ferro possuem diversas propriedades como baixa toxicidade, biocompatibilidade, capacidade de absorção, facilidade de separação magnética, facilidade na transferência de elétrons e baixa transferência de massa<sup>131</sup>. Essas propriedades possibilitam aplicações nas mais diversas áreas, como em aplicações biomédicas, diagnósticos (técnicas de ressonância magnética), terapêuticas (uso na hipertermia) e ambientais<sup>132</sup>.

Entretanto, as nanopartículas de óxido de ferro também apresentam desvantagens, como a facilidade de aglomeração e oxidação em sistemas aquosos, ocorrendo agregação em nanopartículas devido à elevada área superficial, o que acaba resultando no aumento da interação dipolo-dipolo entre as partículas. Dentre as maneiras de atenuar estes efeitos, a mais utilizada é o revestimento dessas nanopartículas com materiais orgânicos e/ou inorgânicos, como por exemplo com quitosana, álcool polivinílico (PVA), surfactantes, polímeros e sílica <sup>133</sup>.

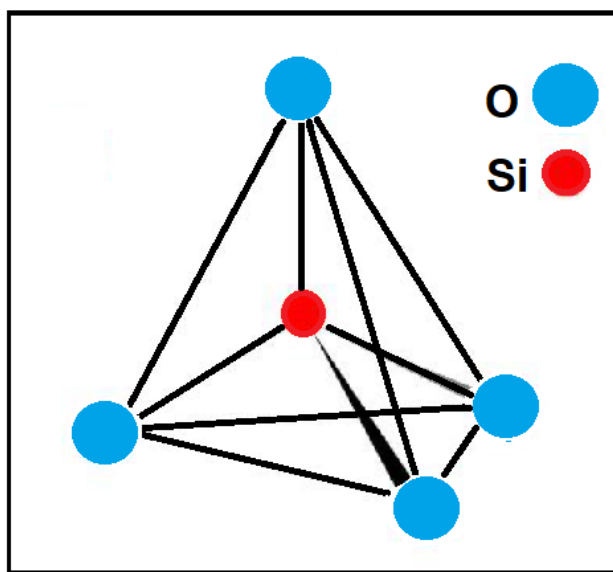
Os revestimentos inorgânicos a base de sílica para nanopartículas magnéticas, como nanopartículas de magnetita, são um dos mais utilizados devido apresentar alta disponibilidade e baixo custo. A sílica atua na superfície dessas nanopartículas favorecendo sua dispersão em meio líquido, reduz a

toxicidade, torna a superfície quimicamente funcional e deixa as partículas mais estáveis em relação a oxidação<sup>134</sup>.

A sílica ou dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) é um material inorgânico inerte, poroso, não volátil e resistente. Pode apresentar diversas fórmulas estruturais, quase todas contendo estruturas tridimensionais que são formadas a partir de blocos de construção de  $\text{SiO}_4$  tetraédrico<sup>135</sup>, Figura 24. O  $\text{SiO}_2$  pode ser amorfo ou cristalino, podendo ser encontrado abundantemente em formas naturais impuras como em argila, arenito, quartzo, ametista, ágatas e opala. Por apresentar polimorfismo, a sílica pode apresentar estruturas cristalinas, como  $\beta$ -quartzo,  $\beta$ -tridimita,  $\alpha$ -quartzo,  $\alpha$ -cristobalita,  $\alpha$ -tridimita, coesita e  $\gamma$ -tridimita, além de algumas fases amorfas como sílica gel, opala, hialita e vidro de sílica natural<sup>136</sup>.

Nanopartículas de sílica contém propriedades interessantes como elevada área superficial, estabilidade (mecânica, térmica e química), biocompatibilidade e transparência óptica<sup>137</sup>. Devido a essas propriedades, materiais híbridos com a superfície contendo as nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  são usados em diversas aplicações, como liberação controlada de fármacos, imobilização de biomoléculas, catálise, transporte de antimicrobianos, troca iônica, adsorção e biossensores<sup>138,139</sup>.

**Figura 24:** representação da unidade tetraédrica do ( $\text{SiO}_4$ ): Esquema da estrutura de sílica.

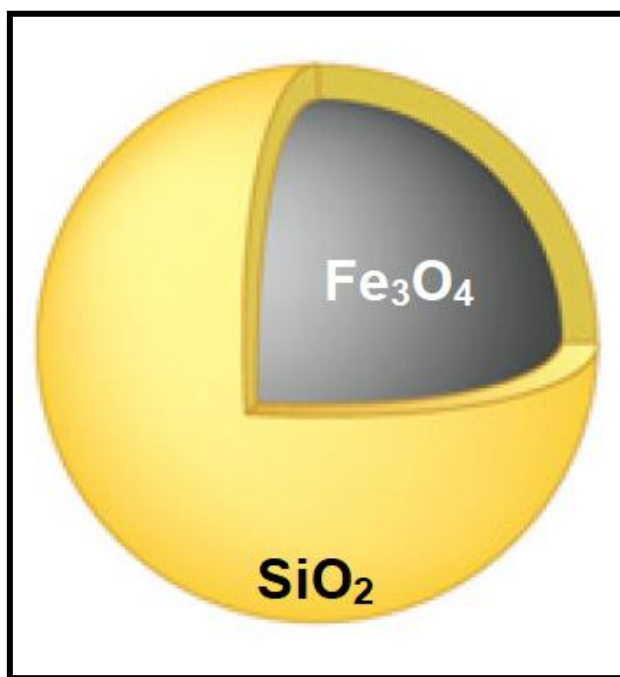


**Fonte:** Adaptado de Gomes (2018)<sup>140</sup>.

Como a sílica é um material quimicamente inerte ela proporciona uma superfície modificada aos materiais híbridos, que mantem as propriedades dos blocos de construção em toda extensão do material<sup>141</sup>. Como mencionado, a sílica tem sido muito utilizada para proteção de nanopartículas magnéticas. A camada constituída por sílica é capaz de proteger a interação dos núcleos magnéticos com agentes externos. Por exemplo, a interação de sondas fluorescentes com nanopartículas magnéticas pode resultar em inibição de fluorescência. Porém, para as nanopartículas revestidas com sílica o mesmo não acontece<sup>142</sup>.

O recobrimento das nanopartículas com materiais diferentes dos núcleos resulta em estruturas denominadas de núcleo-coroa. Como exemplo, nanopartículas magnéticas ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) constituem o núcleo e o revestimento por um material estabilizador/protetor constitui a coroa (como  $\text{SiO}_2$ ), Figura 25. O revestimento a base sílica sobre as nanopartículas magnéticas também apresentam outras vantagens, como estabilidade em solução aquosa, proteção contra degradação, oxidação e facilidade de funcionalização das nanopartículas revestidas através da modificação da superfície com outros grupos funcionais<sup>142,143</sup>.

**Figura 25:** representação ilustrativa das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  recobertas com  $\text{SiO}_2$ .



Fonte: adaptado de Sun (2008)<sup>144</sup>.

## **4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

### **4.1. MATERIAIS**

Os polímeros utilizados como matrizes poliméricas foram o Poli(fluoreto de vinilideno) – (Foraflon 4000HD) em forma granulada e Poli(óxido de etileno) em forma de pó. Os solventes utilizados foram Dimetilformamida - (LabSynth), Clorofórmio e Álcool Etílico Absoluto, (ambos Sigma-Aldrich). As incorporações foram realizadas utilizando Isopropóxido de titânio, líquido, adquirido da Sigma-Aldrich, Dióxido de titânio em forma de pó, tendo o nome comercial de Aeroxide TiO<sub>2</sub> P25, produzido por Nippon Aerosil - Japão e distribuído por Evonick Degussa Brasil, nanopartículas de Ni  $\leq$  100 nm e carbonato de prata, ambos produzidos por Sigma-Aldrich.

### **4.2. MÉTODOS**

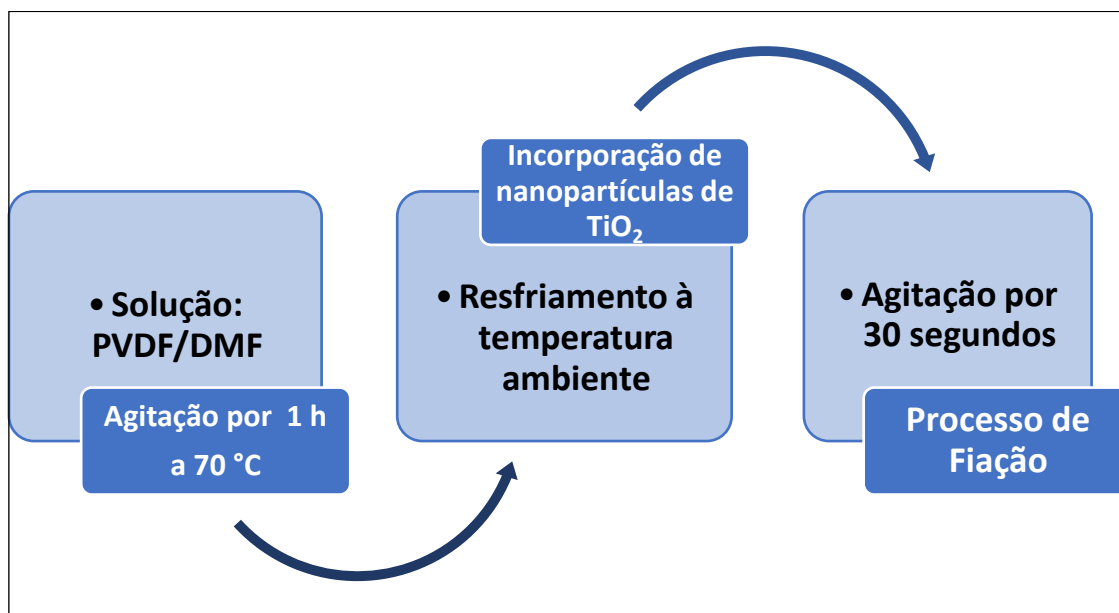
#### **4.2.1. FIBRAS DE PVDF/TiO<sub>2</sub>**

Uma solução homogênea de PVDF/DMF foi obtida, após 60 min de agitação constante utilizando um agitador magnético. Durante o processo a solução foi mantida à temperatura fixa de 70°C e logo após foi resfriada à temperatura ambiente, aproximadamente 25 °C. O próximo passo consistiu em adicionar diferentes quantidades de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> P25. O diagrama esquemático para a preparação das soluções para o processo de fiação está ilustrado na Figura 26 e as incorporações realizadas estão listadas na Tabela 1.

Os parâmetros experimentais utilizados para o processo de fiação foram: pressão do sistema ( $P_s = 140$  kPa), rotação do coletor ( $\omega = 400$  rpm), distância de trabalho  $D = (21,00 \pm 0,05)$  cm, taxa da injeção da solução polimérica ou vazão ( $\beta = 76$   $\mu$ L/min) e concentração polimérica ( $C = 30\%$  m/v). De acordo com Zadorosny (2013), esses parâmetros foram selecionados após um estudo sistemático para obtenção de membranas fibrosas de PVDF puro<sup>145</sup>.



**Figura 26:** Diagrama esquemático para a obtenção das membranas fibrosas de PVDF/TiO<sub>2</sub>.



Fonte: Próprio autor.

**Tabela 1:** Parâmetros utilizados para o preparo da solução de fibras de PVDF/TiO<sub>2</sub>.

| Incorporação            |  | Solução PVDF/DMF |             |
|-------------------------|--|------------------|-------------|
| TiO <sub>2</sub><br>(g) |  | PVDF<br>(g)      | DMF<br>(mL) |
| 0,01                    |  | 1,0              | 5,0         |
| 0,05                    |  | 1,0              | 5,0         |
| 0,10                    |  | 1,0              | 5,0         |
| 0,20                    |  | 1,0              | 5,0         |
| 0,30                    |  | 1,0              | 5,0         |

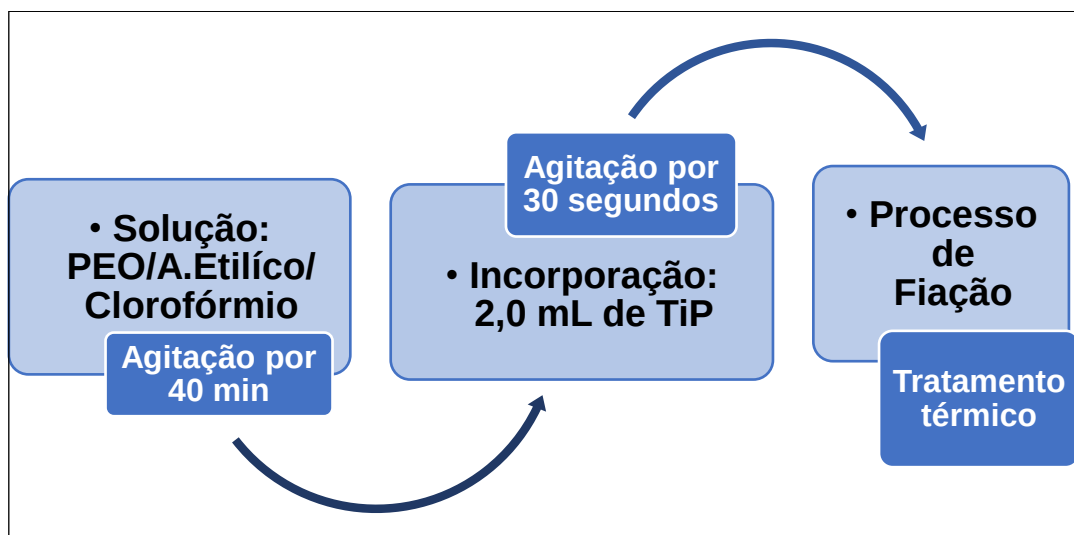
Fonte: Próprio autor.

#### 4.2.2. FIBRAS DE TiO<sub>2</sub>

O processo de obtenção de fibras puras de TiO<sub>2</sub> inicia-se com a dissolução de 0,2 g de PEO em 3,0 mL de álcool etílico absoluto e 5,0 ml de clorofórmio, sobre agitação constante durante 40 min, à temperatura ambiente. Após este processo, incorporou-se 2,0 mL de TiP (precursor do TiO<sub>2</sub>) e a solução foi

novamente agitada com auxílio de um agitador mecânico. Após a obtenção da solução ocorreu o processo de fiação utilizando a técnica de FSS. Todo o procedimento de preparação das amostras para o processo de fiação está ilustrado na Figura 27.

**Figura 27:** Diagrama esquemático para a obtenção de fibras puras de  $\text{TiO}_2$ .



**Fonte:** Próprio autor.

As fibras de PEO/TiP foram obtidas variando parâmetros como, distância trabalho, taxa de injeção e rotação do coletor. As fibras obtidas foram tratadas termicamente a uma temperatura de 600 °C por 4 horas, utilizando a rampa de aquecimento de 1°C/mim. Após selecionado as melhores variáveis de cada parâmetro (em função das propriedades fotocatalíticas e morfológicas), novas fibras foram obtidas utilizando tais parâmetros e submetidas a tratamentos térmicos de 500; 600; 700; 800; 900 e 1000 °C. A rampa de aquecimento utilizada foi de 1°C/mim com permanência de 4 h. A Tabela 2 apresenta a variação dos parâmetros utilizados para a obtenção das fibras de  $\text{TiO}_2$  puro.

Nota-se na Tabela 2 que para a síntese das fibras de  $\text{TiO}_2$  não faz se uso do parâmetro “pressão”. Isso só é possível devido a uma combinação precisa entre a taxa de injeção de solução e a rotação do coletor. Assim, a solução polimérica injetada a uma taxa constante é estirada pelo coletor durante o processo de fiação.

**Tabela 2:** Parâmetros utilizados para o preparo da solução de fibras puras de TiO<sub>2</sub>.

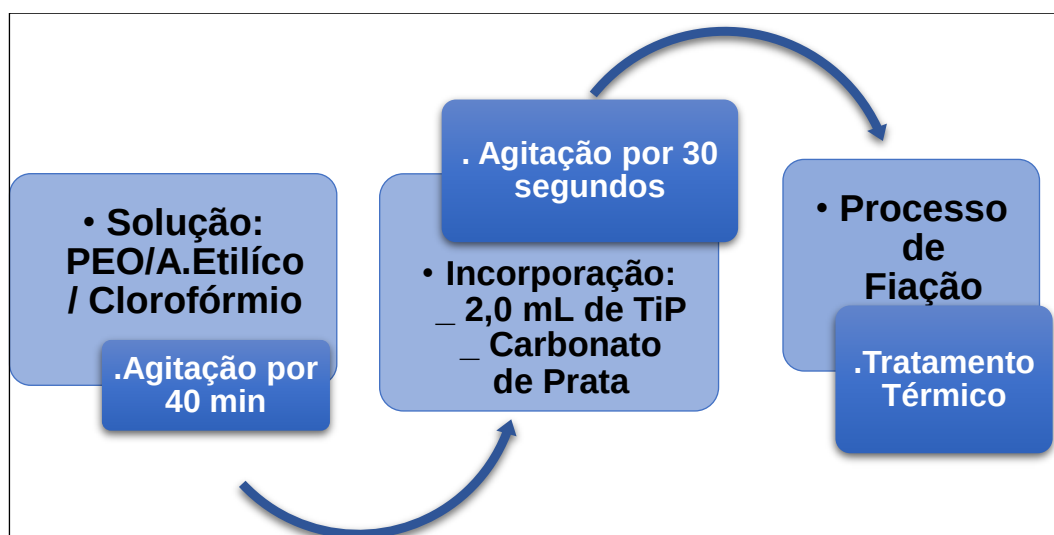
| Massa do PEO (g) | Distância Trabalho (cm) | Taxa de Injeção (µL/min) | Rotação do Coletor (rpm) | Tratamento térmico (°C) |
|------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|
| 0,2              | 5,00±0,05               | 71                       | 100                      | 600                     |
| 0,2              | 10,00±0,05              | 71                       | 100                      | 600                     |
| 0,2              | 15,00±0,05              | 71                       | 100                      | 600                     |
| 0,2              | 25,00±0,05              | 71                       | 100                      | 600                     |
| 0,2              | 35,00±0,05              | 71                       | 100                      | 600                     |
| 0,2              | 35,00±0,05              | 53                       | 100                      | 600                     |
| 0,2              | 35,00 ± 0,05            | 71                       | 100                      | 600                     |
| 0,2              | 35,00±0,05              | 89                       | 100                      | 600                     |
| 0,2              | 35,00±0,05              | 107                      | 100                      | 600                     |
| 0,2              | 35,00±0,05              | 125                      | 100                      | 600                     |
| 0,2              | 35,00±0,05              | 53                       | 40                       | 600                     |
| 0,2              | 35,00±0,05              | 53                       | 60                       | 600                     |
| 0,2              | 35,00±0,05              | 53                       | 80                       | 600                     |
| 0,2              | 35,00±0,05              | 53                       | 100                      | 600                     |
| 0,2              | 35,00±0,05              | 53                       | 120                      | 600                     |
| 0,2              | 35,00±0,05              | 53                       | 60                       | 500                     |
| 0,2              | 35,00±0,05              | 53                       | 60                       | 600                     |
| 0,2              | 35,00±0,05              | 53                       | 60                       | 700                     |
| 0,2              | 35,00±0,05              | 53                       | 60                       | 800                     |
| 0,2              | 35,00±0,05              | 53                       | 60                       | 900                     |
| 0,2              | 35,00±0,05              | 53                       | 60                       | 1000                    |

**Fonte:** Próprio autor.

### 4.2.3. FIBRAS DE TiO<sub>2</sub>/Ag

O preparo das amostras contendo carbonato de prata foi realizado com o procedimento especificado no item 4.2.2. Após obter uma solução homogênea de PEO, foi adicionado à solução 2,0 mL de TiP e diferentes concentrações de Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. A solução resultante foi agitada com auxílio de um agitador mecânico, Figura 28. Após fiação as fibras obtidas pela técnica de FSS, foram tratadas termicamente à temperatura de 600 °C por 4 horas, utilizando a rampa de aquecimento de 1°C/mim, Tabela 3.

**Figura 28:** Diagrama esquemático para o preparo das soluções para o processo de Fiação das fibras de TiO<sub>2</sub>/Ag.



Fonte: Próprio autor.

**Tabela 3:** Parâmetros utilizados para o preparo da solução das fibras de TiO<sub>2</sub>/Ag.

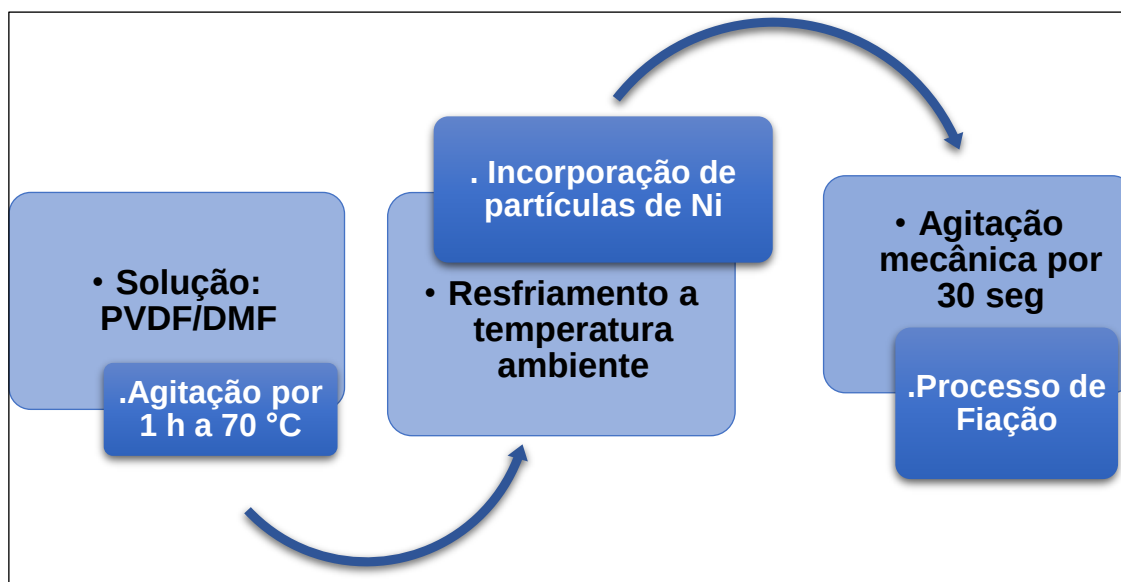
| Prata<br>(g) | PEO<br>(g) | Distância<br>trabalho (cm) | Taxa de Injeção<br>(µL/min) | Rotação do<br>coletor (rpm) | Tratamento<br>térmico (°C) |
|--------------|------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| 0,005        | 0,2        | 35,00±0,05                 | 53                          | 60                          | 600                        |
| 0,010        | 0,2        | 35,00±0,05                 | 53                          | 60                          | 600                        |
| 0,050        | 0,2        | 35,00±0,05                 | 53                          | 60                          | 600                        |
| 0,250        | 0,2        | 35,00±0,05                 | 53                          | 60                          | 600                        |
| 0,500        | 0,2        | 35,00±0,05                 | 53                          | 60                          | 600                        |

Fonte: Próprio autor.

#### 4.2.4. FIBRAS DE PVDF/Ni

Para a produção de fibras de PVDF/Ni, inicialmente o PVDF foi dissolvido em DMF com auxílio de um agitador magnético, mantendo a temperatura fixa em 70 °C e agitação constante durante 1h. Na solução resfriada à temperatura ambiente (25 °C), foi adicionado diferentes concentrações de nanopartículas de Ni ( $\leq 100$  nm). A Figura 29 ilustra o diagrama esquemático utilizado para o preparo dessas soluções e a Tabela 4 apresenta as concentrações de nanopartículas utilizadas.

**Figura 29:** Diagrama esquemático para o preparo das soluções para o processo de Fiação das membranas fibrosas de PVDF/Ni.



Fonte: Próprio autor

**Tabela 4:** Parâmetros utilizados para o preparo da solução de PVDF/Ni.

| Incorporação |  | Solução PVDF/DMF |             |
|--------------|--|------------------|-------------|
| Ni<br>(g)    |  | PVDF<br>(g)      | DMF<br>(mL) |
| 0,01         |  | 1,0              | 5,0         |
| 0,10         |  | 1,0              | 5,0         |

Fonte: Próprio autor.

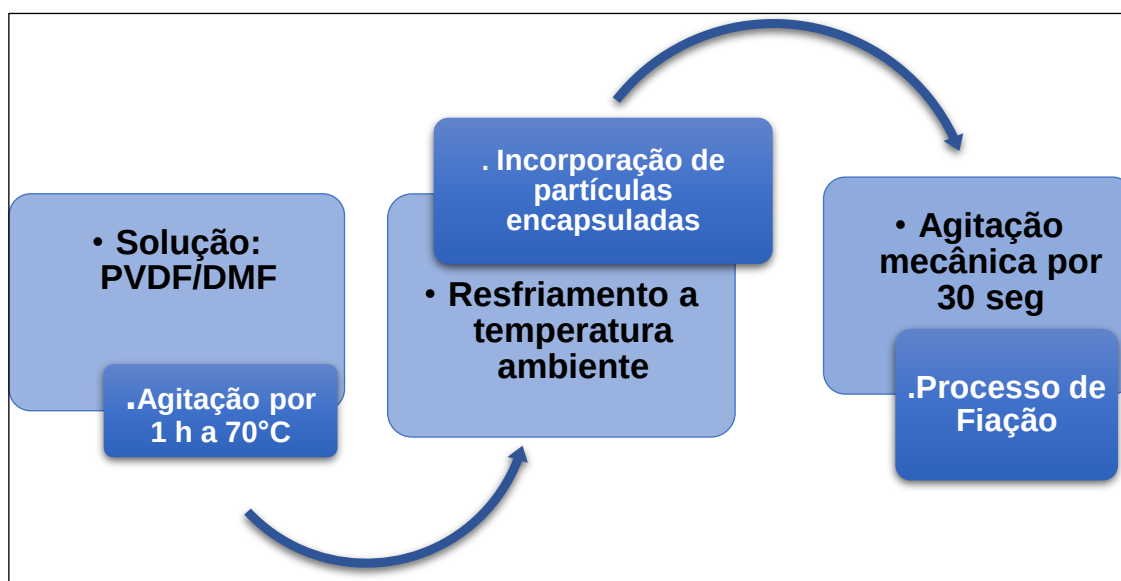
Para o processo de fiação foi mantido fixo os parâmetros como pressão do sistema do sistema ( $P_s = 140 \text{ kPa}$ ), rotação do coletor ( $\omega = 400 \text{ rpm}$ ), distância de trabalho  $D = (21,00 \pm 0,05) \text{ cm}$  e taxa da injeção da solução ( $\beta = 76 \text{ }\mu\text{L/min}$ )<sup>145</sup>.

#### 4.2.5. FIBRAS DE PVDF/ $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$

A produção de fibras de PVDF com diferentes incorporações de nanopartículas MgSi, contém basicamente o mesmo procedimento descrito do item 4.2.4. inicialmente, o PVDF é dissolvido em DMF a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , mantendo agitação constante por uma hora. A solução obtida foi resfriada à temperatura ambiente, aproximadamente  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , logo após o resfriamento foi adicionado diferentes concentrações de partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ . A Figura 30 ilustra o diagrama esquemático do preparo dessas soluções para o processo de FSS.

Para o processo de fiação variou-se somente a quantidade da incorporação das nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ , mantendo-se fixo os demais parâmetros como pressão do sistema do sistema ( $P_s = 140 \text{ kPa}$ ), rotação do coletor ( $\omega = 400 \text{ rpm}$ ), distância de trabalho  $D = (21,00 \pm 0,05) \text{ cm}$  e taxa da injeção da solução polimérica ( $\beta = 76 \text{ }\mu\text{L/min}$ )<sup>145</sup>. A Tabela 5 apresenta as variações da concentração das nanopartículas, utilizada no processo de FSS.

**Figura 30:** Diagrama esquemático para o preparo das soluções para o processo de fiação das membranas fibrosas de PVDF/ $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ .



Fonte: Próprio autor.

**Tabela 5:** Parâmetro utilizado para o preparo da solução das membranas fibrosas de PVDF/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>.

| Incorporação | Solução PVDF/DMF |             |
|--------------|------------------|-------------|
| MgSi<br>(g)  | PVDF<br>(g)      | DMF<br>(mL) |
| 0,010        | 1,0              | 5,0         |
| 0,050        | 1,0              | 5,0         |

Fonte: Próprio autor.

#### 4.2.5.1. PARTÍCULAS DE Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>.

As partículas de magnetita foram obtidas no Laboratório de Sistemas Nanoestruturados (LABSIM) da Universidade Federal de Santa Catarina.

As partículas de magnetita foram obtidas via precipitação-redução. Na preparação, um recipiente com 10 ml de solução aquosa contendo cloreto férrico (Fe<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>), foi adicionado a 6 ml de Sulfito de Sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), em seguida a solução foi agitada por uma hora. Logo após foi adicionado à solução resultante 500 ml de Hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) e novamente foi agitada por mais uma hora. Por fim, a solução foi filtrada e seca em estufa por 12 horas. Após esse processo foi obtido partículas puras de magnetita.

O revestimento das partículas de magnetita com sílica foi obtido adicionando 0,06 g de partículas a 200 ml de etanol. A solução foi inicialmente misturada utilizando um agitador magnético e em seguida foi utilizado ultrassom. Na solução resultante, foi adicionado 10 ml de amônio e 1,5 ml de Tetraetilortosilicato (TEOS). As partículas magnéticas revestida com sílica foram obtidas após 12 horas de agitação.

### 4.3. CARACTERIZAÇÃO

#### 4.3.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

As medidas de difração de raios X foram realizadas com o auxílio de um difratômetro de raios X da empresa Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação  $K\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ), mantendo a taxa de  $1^\circ/\text{min}$  na faixa angular de  $10^\circ$  a  $70^\circ$ .

A partir do padrão de difração de raios X e com auxílio da equação de Scherrer<sup>146</sup> (Equação 15), pode-se obter o tamanho médio do cristalito:

$$t = \frac{k\lambda}{B\cos(\theta)} \quad (14)$$

Na Equação 15,  $t$  é o tamanho médio do cristalito,  $k$  a constante dependente da forma das partículas (esfera = 0,94),  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação eletromagnética,  $\theta$  o ângulo de difração e  $B(2\theta)$  a largura na meia altura do pico de difração.

#### 4.3.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A morfologia das fibras foi avaliada utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura da marca Zeiss, modelo EVO LS15. Operado com voltagem de 5,00 kV a 20,00 kV. As amostras foram metalizadas por deposição de ouro (espessura de aproximadamente 5 nm) sobre as mesmas, com o auxílio de um *SputterCoater*.

O diâmetro médio das fibras foram calculados por meio do programa de análises de imagens "ImageJ 1.45". O número de fibras selecionadas para o cálculo do diâmetro médio foi de 100 fibras.



#### 4.3.3. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

As análises termogravimétricas (TG) foram realizadas com o auxílio de um equipamento da TA Instruments, modelo Q600. Para as medidas foram utilizados aproximadamente 10 mg de amostra, as quais foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 10°C/min numa faixa de temperatura de 30 °C a 1000°C sob atmosfera de nitrogênio.

As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas utilizando um equipamento do modelo *SDT Q600*, da *TA Instruments TG*. As medidas foram conduzidas na faixa de temperatura de 30 °C – 1000 °C, mantendo a taxa fixa de aquecimento em 5 °C/min em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100 mL/min. Foram utilizadas panelinhas de alumina, com 10 mg de amostra em cada análise.

#### 4.3.4. ENSAIO FOTOCATALÍTICO

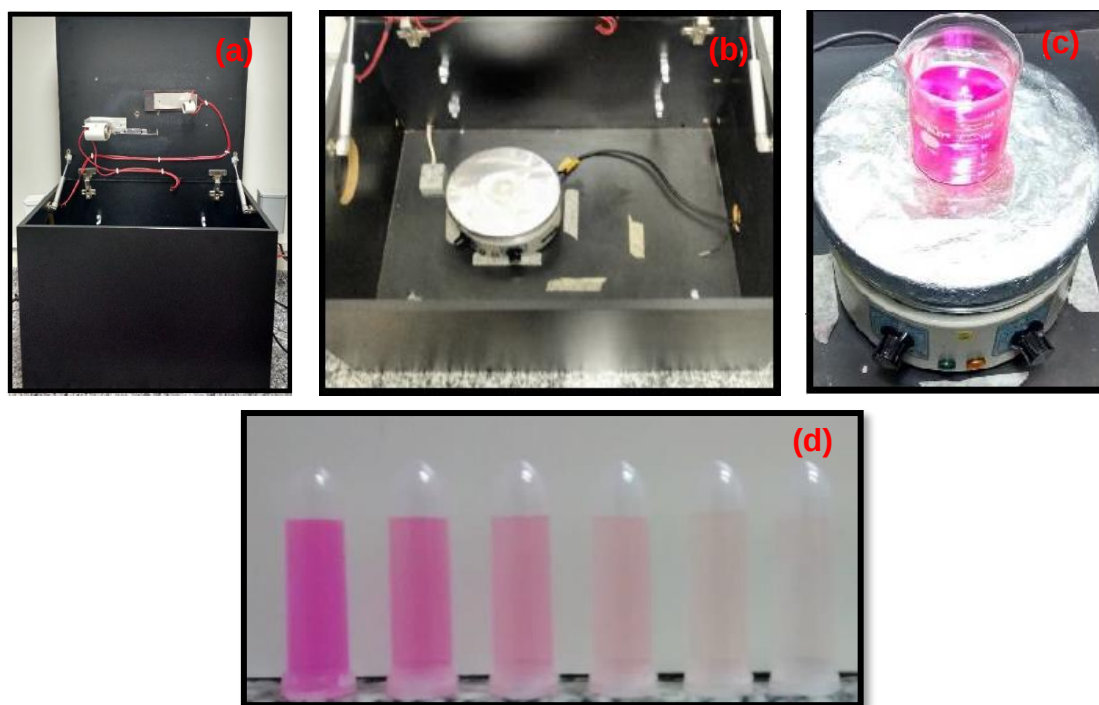
Os ensaios fotocatalíticos foram realizados com o auxílio de um reator fotocatalítico, equipado com uma lâmpada de vapor de mercúrio com potência de 250 W e sem a utilização do bulbo, Figuras 31 (a-b). O bulbo foi retirado da lâmpada para que os comprimentos de ondas referentes a radiação ultravioleta (UV) não interagissem com o fósforo presente no bulbo, responsável por emitir luz com comprimento de ondas na faixa do visível quando excitado por luz ultravioleta.

A eficiência fotocatalítica das amostras foi avaliada em função da degradação do corante RhB. A concentração padrão para o corante foi de 10 mg/L<sup>147</sup>, sendo utilizado para cada ensaio um Becker contendo 100 mL de solução, Figura 31 (c). A degradação da solução por meio da fotocatalise foi analisada a partir do espectro de absorção, obtido com o auxílio do espectrofotômetro marca “Varian” modelo “Cary 50 Scan UV Visible”.

Inicialmente, foi obtida a banda de absorção da solução aquosa contendo apenas RhB, sendo está correspondente ao comprimento de onda de 554 nm. Em seguida foi adicionado 80 mg do agente fotocatalisador desejado (PVDF/TiO<sub>2</sub>; TiO<sub>2</sub> ou TiO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) em 100 ml da solução do corante RhB. A

solução resultante ficou sobre agitação magnética, antes do acionamento da luz, por 15 minutos para homogeneização e, então, a lâmpada foi acesa. A cada 10 minutos, uma alíquota foi retirada e centrifugada a 6 mil RPM durante 5 minutos, para a separação e posterior retirada das fibras da solução. Após esse processo a solução foi analisada por meio de absorção UV-Vis, obtendo novamente a sua banda de absorção. As bandas de absorção obtidas apresentavam intensidades cada vez menores, indicando degradações do corante e consequentemente a solução apresentava coloração mais fraca, Figura 31 (d).

**Figura 31:** Reator fotocatalítico: **(a)** Região externa do reator. **(b)** Região interna do reator. **(c)** Solução utilizada para o ensaio fotocatalítico. **(d)** Solução da RhB obtida a cada 10 min.



Fonte: Próprio autor.

#### 4.3.6. MEDIDAS MAGNÉTICAS

As medidas magnéticas foram realizadas com o auxílio da técnica de MvSH, para identificar possíveis comportamentos ferromagnéticos e paramagnéticos. Também foram utilizadas a técnica de FC e ZFC, com o intuito de comprovar e caracterizar possíveis comportamentos magnéticos das fibras sintetizadas. Para a técnica de FC, um campo magnético de baixa intensidade é aplicado enquanto

a amostra é resfriada e a magnetização pode ser medida durante o resfriamento da amostra ou durante o aquecimento dessa amostra após o seu resfriamento. Para as medidas de ZFC, a amostra é resfriada com campo magnético zero, em seguida, aplica-se um campo magnético externo e obtém sua magnetização enquanto a amostra é aquecida.

As caracterizações magnéticas foram realizadas com o auxílio de um Magnetômetro do tipo SQUID-VSM (MPMS 3 – Quantun Design) (Equipamento Multiusuário – FAPESP 09/54082-2 – UFSCar). As medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado ( $MvsH$ ), foram realizadas com campos magnéticos de intensidade entre -20 KOe a 20 KOe, para as temperaturas (T) de 10 K e 300 K. Também foi realizado medidas de magnetização em função da variação da temperatura ( $MvsT$ ), com a variação das temperaturas entre 0 K a 300 K e campos magnéticos aplicados com a intensidade de 40 Oe e 1000 Oe.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação dos resultados começará pela investigação das propriedades da manta fibrosa de PVDF com incorporação das nanopartículas de  $TiO_2$ . As membranas de PVDF/ $TiO_2$  foram sintetizadas com o intuito de obter membranas com propriedades poliméricas, referente a matriz e com propriedades fotocatalíticas, referente as nanopartículas incorporadas.

Em seguida, será apresentado os resultados obtidos a partir das caracterizações das fibras puras de  $TiO_2$  e das fibras de  $TiO_2/Ag$ . Tanto as fibras puras de  $TiO_2$  quanto as fibras de  $TiO_2/Ag$ , foram sintetizadas com o intuito de obter fibras com melhores eficiências fotocatalíticas, em relação as fibras de PVDF/ $TiO_2$ .

Por fim, será apresentado os resultados das mantas fibrosas de PVDF/Ni e PVDF/ $Fe_2O_3@SiO_2$ . As mantas foram produzidas com o intuito de obter mantas com propriedades poliméricas da matriz e propriedades magnéticas das nanopartículas incorporadas (Ni e  $Fe_2O_3@SiO_2$ ).

## 5.1 FIBRAS DE PVDF/TiO<sub>2</sub>

Os compósitos formados a partir de partículas inorgânicas dispersas em matrizes poliméricas, têm recebido muita atenção no campo da filtração<sup>14</sup>. Dentre os polímeros utilizados como matrizes poliméricas o PVDF se destaca por apresentar estabilidade térmica, resistência química a solventes orgânicos e ácidos. Nos últimos anos, diversas pesquisas foram realizadas utilizando a mistura de PVDF com materiais inorgânicos como óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sup>148</sup>, dióxido de zircônio (ZrO<sub>2</sub>)<sup>149</sup>, TiO<sub>2</sub><sup>150</sup>, SiO<sub>2</sub><sup>151</sup> e Óxido de Cobre (CuO)<sup>152</sup>. Entre esses materiais inorgânicos nanopartículas de TiO<sub>2</sub> têm recebido maiores atenções devido a sua estabilidade térmica, disponibilidade, propriedade catalítica e aplicações em purificação de água ou ar<sup>150</sup>. Assim, compósitos PVDF/TiO<sub>2</sub> apresentam boa estabilidade térmica, resistência mecânica, alto desempenho antibacteriano e propriedade fotocatalítica<sup>153</sup>.

No presente estudo, mantas fibrosas de PVDF contendo diferentes concentrações de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> foram preparadas pela técnica de FSS. Foram estudados os efeitos da concentração das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sobre a morfologia, estrutura cristalina, propriedade térmica e propriedade fotocatalítica das fibras obtidas.

Nota-se na Tabela 2 que os parâmetros utilizados para a obtenção das fibras puras de TiO<sub>2</sub> são destacados em negrito em cada coluna, indicando quais parâmetros sofreram variações durante o processamento de FSS. A variável adequada de cada parâmetro foi selecionada em função das propriedades morfológicas e fotocatalíticas das fibras obtidas, tais variáveis foram destacadas em negrito, itálico e sublinhado.

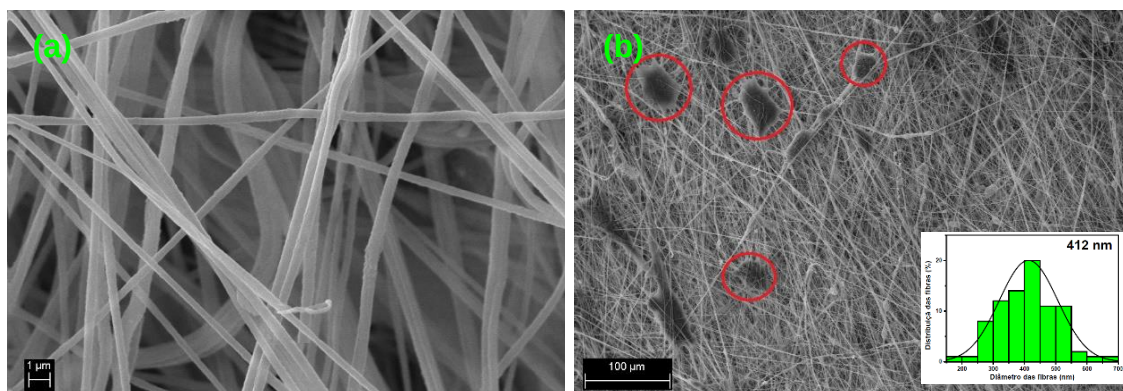
### 5.1.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Nas Figuras de 32 a 37 são apresentadas as micrografias das fibras de PVDF puro e com diferentes incorporações de TiO<sub>2</sub>, nas quantidades em gramas de 0,01; 0,05; 0,10; 0,20 e 0,30 g. As micrografias estão organizadas com ampliações de 10.000 vezes, 400 vezes e com histogramas contendo a distribuição do diâmetro médio das fibras.

As Figuras 32 e 33 apresentam, respectivamente, as micrografias das fibras de PVDF puro e contendo a incorporação de 0,01 g de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Identifica-se que para ambas amostras, fibras aleatoriamente dispersas, homogêneas, lisas, sem uma orientação preferencial, com formatos cilíndricos e sobrepostas umas sobre as outras em planos fibrosos.

Para a manta de PVDF puro, é possível observar pequenos aglomerados escuros, circulos em vermelho, Figura 32 (b). Os aglomerados são constituídos possivelmente por solvente que não foi totalmente evaporado durante o processo de fiação, o que também pode resultar na formação de contas (*beads*). Um dos principais motivos na formação de contas são as instabilidades dos jatos de solução durante o processo de fiação, causadas por entupimentos do bico. Outra razão para a formação de contas pode estar associada a não evaporação completa do solvente durante o processo de fiação. Sendo assim, as fibras que chegam úmidas ao coletor e o solvente presente tende a se acomodar em formatos distintos, evaporando-se e deixando defeitos nas fibras<sup>26</sup>. A não evaporação total do solvente está relacionada com diversos fatores, como distância trabalho relativamente curta, entupimentos do bico, taxas de injeção elevadas e baixa pressão do sistema<sup>26</sup>.

**Figura 32:** Micrografias da manta de PVDF puro. Ampliações: **(a)** 10.000 vezes e **(b)** 400 vezes.

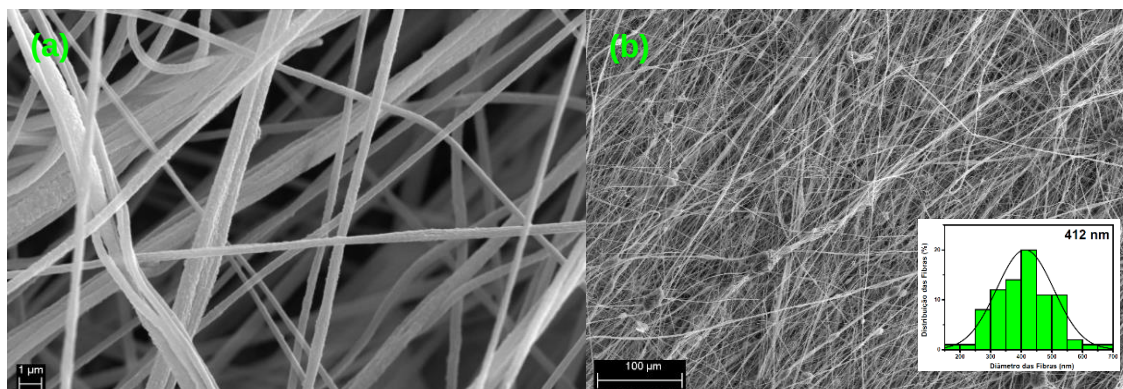


**Fonte:** Próprio autor

Para a amostra contendo a incorporação de 0,01 g de  $\text{TiO}_2$  (Figura 33), é possível observar que as fibras possuem um aspecto mais rugoso em relação a matriz. Nota-se também que não há aglomerados de solução, entretanto é possível identificar contas nas fibras. As contas podem ser causadas pelos

entupimentos do bico de ejeção durante o processo de fiação. No entanto, a morfologia descrita para as fibras puras de PVDF foram mantidas.

**Figura 33:** Micrografias da manta de PVDF contendo a incorporação de 0,01 g de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Ampliações: **(a)** 10.000 vezes e **(b)** 400 vezes.



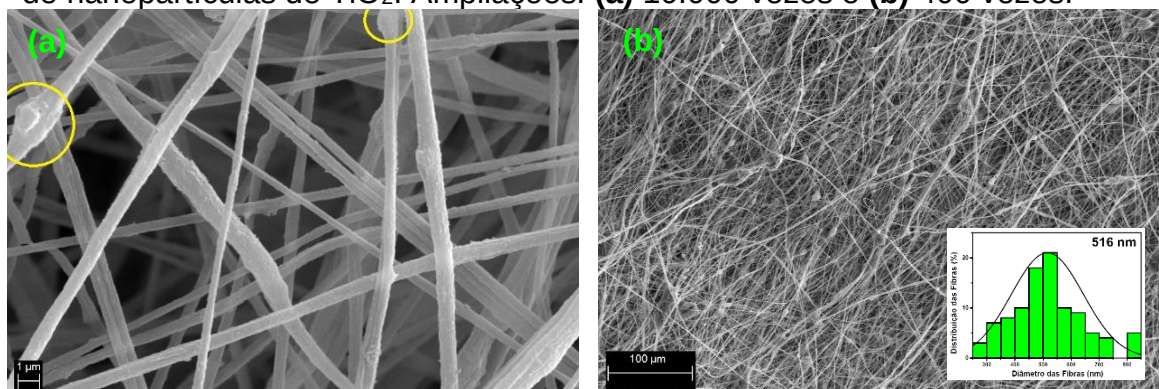
Fonte: próprio autor.

As micrografias das mantas com incorporações de 0,05 g e 0,10 g de  $\text{TiO}_2$ , são mostradas nas Figuras 34 e 35. Nota-se, que mesmo contendo maiores incorporações de  $\text{TiO}_2$  as fibras continuaram aleatoriamente dispersas, homogêneas, lisas e cilíndricas. Porém, as fibras adotaram um perfil mais rugoso, este fato se deve ao aumento de até 10 vezes da quantidade de incorporação das nanopartículas, se comparado com a concentração inicial. Mesmo contendo incorporações maiores, o processo de fiação permaneceu estável, no entanto, é nítido o surgimento de um número maior de contas, como pode ser visto nas micrografias 34 (b) e 35 (b). Essas contas são consequência de entupimentos com maiores frequências durante o processo de fiação.

Outra propriedade morfológica desses compósitos é o surgimento de aglomerados (circulados em amarelo), Figuras 34 (a) e 35 (a). Possivelmente, esses aglomerados são constituídos por nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  que se uniram durante o processo de agitação mecânica, ou durante o processo de formação da manta no coletor.

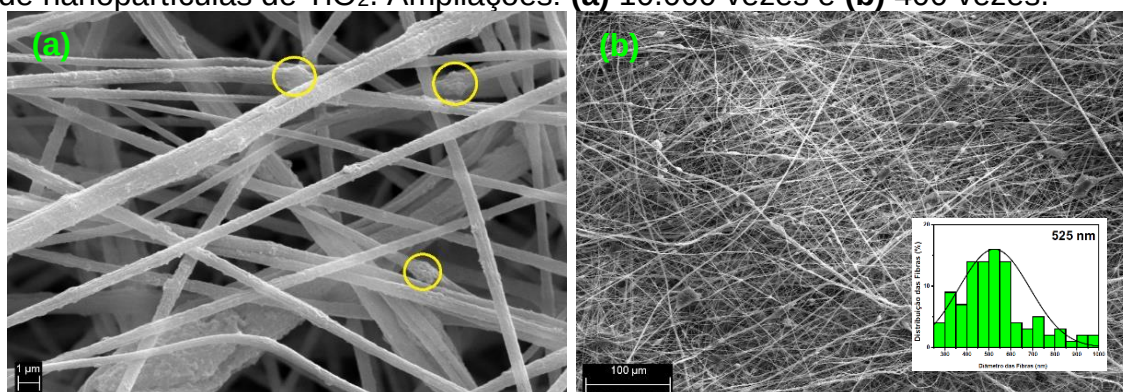


**Figura 34:** Micrografias da manta de PVDF contendo a incorporação de 0,05 g de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Ampliações: **(a)** 10.000 vezes e **(b)** 400 vezes.



Fonte: próprio autor.

**Figura 35:** Micrografias da manta de PVDF contendo a incorporação de 0,10 g de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Ampliações: **(a)** 10.000 vezes e **(b)** 400 vezes.

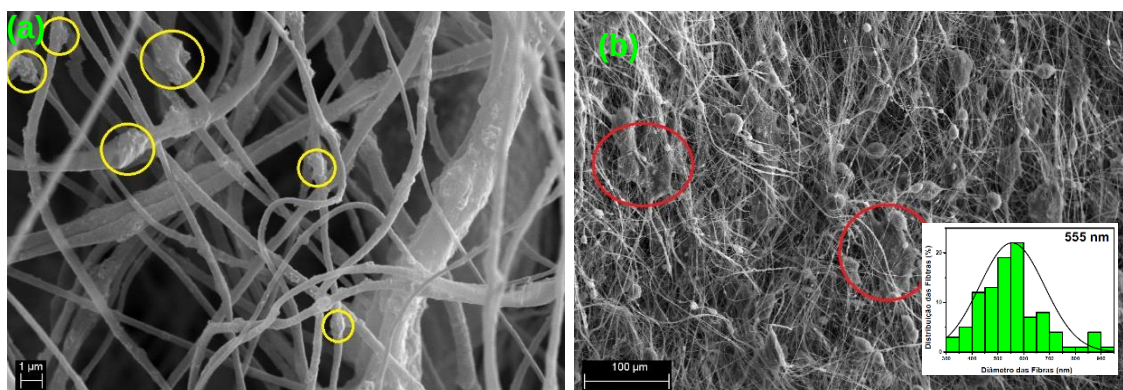


Fonte: próprio autor.

As micrografias 36 e 37 ilustram as morfologias das amostras contendo as concentrações de 0,20 g e 0,30 g de  $\text{TiO}_2$ . Pode-se verificar nas imagens um aumento no número de contas com o aumento da concentração de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , Figuras 36 (b) e 37 (b).

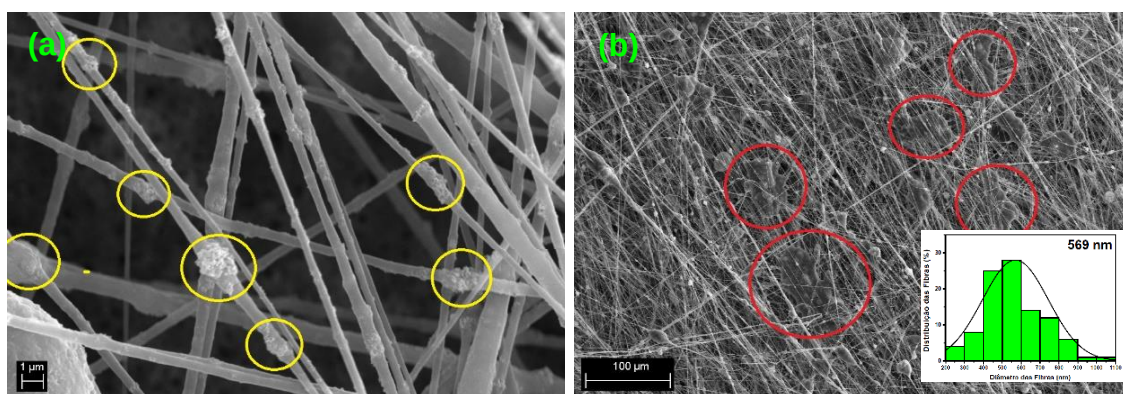
O aumento da incorporação das nanopartículas também resultou em alterações na morfologia das fibras. As micrografias com ampliações maiores mostram uma quantidade maior de aglomerados de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  distribuídos aleatoriamente nas fibras, deixando-as com aspectos mais rugosos, Figuras 36 (a) e 37 (a).

**Figuras 36:** Micrografias da manta de PVDF contendo a incorporação de 0,20 g de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. Ampliações: **(a)** 10.000 vezes e **(b)** 400 vezes.



Fonte: próprio autor.

**Figura 37:** Micrografias da manta de PVDF contendo a incorporação de 0,30 g de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. Ampliações: **(a)** 10.000 vezes e **(b)** 400 vezes.



Fonte: próprio autor.

Os *Inset* nas Figuras 32 a 37, também são mostrados os histogramas de cada amostra (calculados pós ajuste estatístico e Gaussiano). O diâmetro das fibras aumenta em função do aumento da concentração de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, variando de 412 a 563 nm.

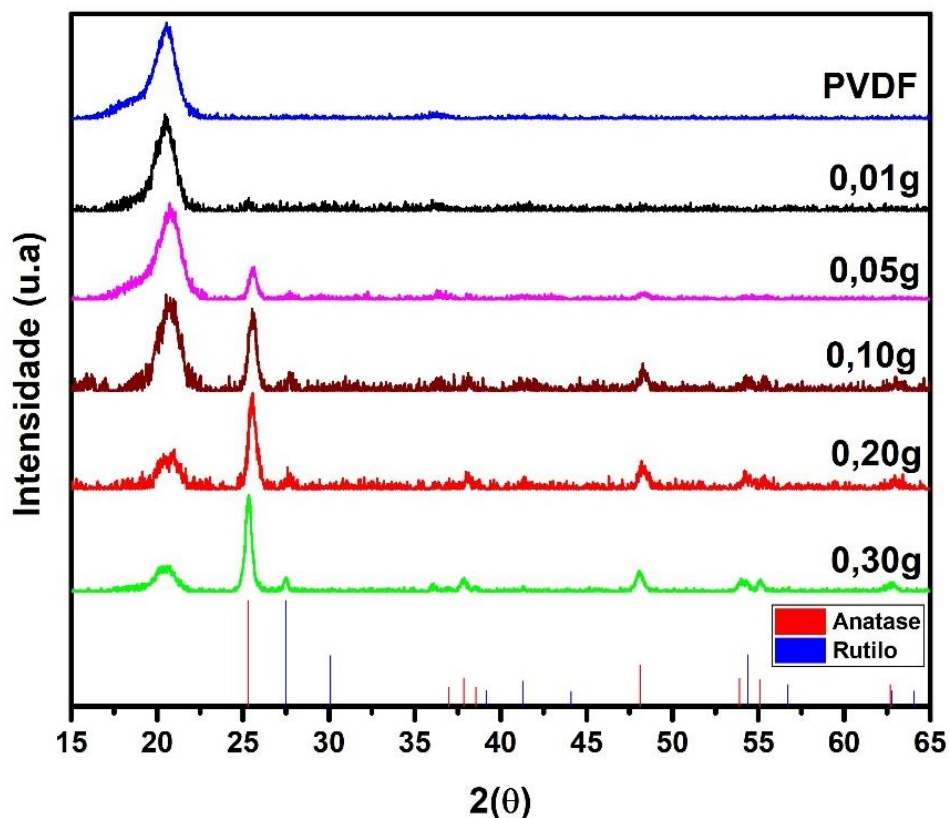
### 5.1.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A Figura 38 ilustra o difratograma de raios X para as fibras de PVDF puro e com a incorporação de TiO<sub>2</sub>. Nota-se para todas as amostras o pico  $2\theta = 20,5^\circ$  relativo ao plano (110) e correspondente a fase  $\beta$  polar do PVDF<sup>154,155</sup>. Para as amostras contendo incorporação de nanopartículas, identifica-se como picos principais as intensidades de  $2\theta = 25,3^\circ$  e  $2\theta = 27,3^\circ$ , referentes as fases anatase



e rutilo das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  P25<sup>156,157</sup>. Os resultados obtidos demonstram a incorporação das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  nas fibras de PVDF.

**Figura 38:** Difratoograma de Raios X das fibras de PVDF puro e dos compósitos de PVDF/ $\text{TiO}_2$ .



Fonte: Próprio autor.

O difratograma ilustrado pela Figura 38 também demonstrou que as incorporações de  $\text{TiO}_2$  não apresentaram influências significativas sobre a formação da fase do PVDF. Como mencionado, o PVDF é um material polimorfo e dentre os fatores responsáveis pela formação de suas fases, a taxa de cristalização do polímero é classificada como um dos fatores predominantes. Porém, para cristalização a partir da solução, a formação de fases no PVDF é influenciada pela taxa de evaporação do solvente. Para as taxas de evaporações altas, tem-se a indução da fase  $\alpha$ , considerada cineticamente favorável e para taxas de evaporação baixas, tem-se a indução da formação da fase  $\beta$ , classificada como termodinamicamente favorável. Portanto, como o processo de FSS trabalha com alta taxas de evaporação, deveria favorecer a formação da fase  $\alpha$  durante a evaporação do solvente. Entretanto, devido ao elevado estiramento sofrido pelo polímero durante o percurso de distância trabalho, tem-

se a indução da fase  $\alpha$  para a fase  $\beta$  à temperatura ambiente, resultando exclusivamente na fase  $\beta$ <sup>158</sup>.

Outra informação importante fornecida pelo difratograma está relacionada com as intensidades dos picos. Para a manta contendo a menor concentração de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (0,01 g), nota-se, de forma nítida, o pico referente ao PVDF e com intensidade muito baixa, o pico da fase anatase. À medida que as concentrações das nanopartículas aumentam os picos característicos das fases anatase e rutilo tornam-se mais intensos. Os picos característicos dessas fases representam o TiO<sub>2</sub> (P25) utilizado nas incorporações. De acordo com a literatura, o P25 foi elaborado contendo percentuais de anatase e rutilo para que se tenha um melhor desempenho fotocatalítico<sup>159,160</sup>.

### **5.1.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DIFERENCIAL (DTG)**

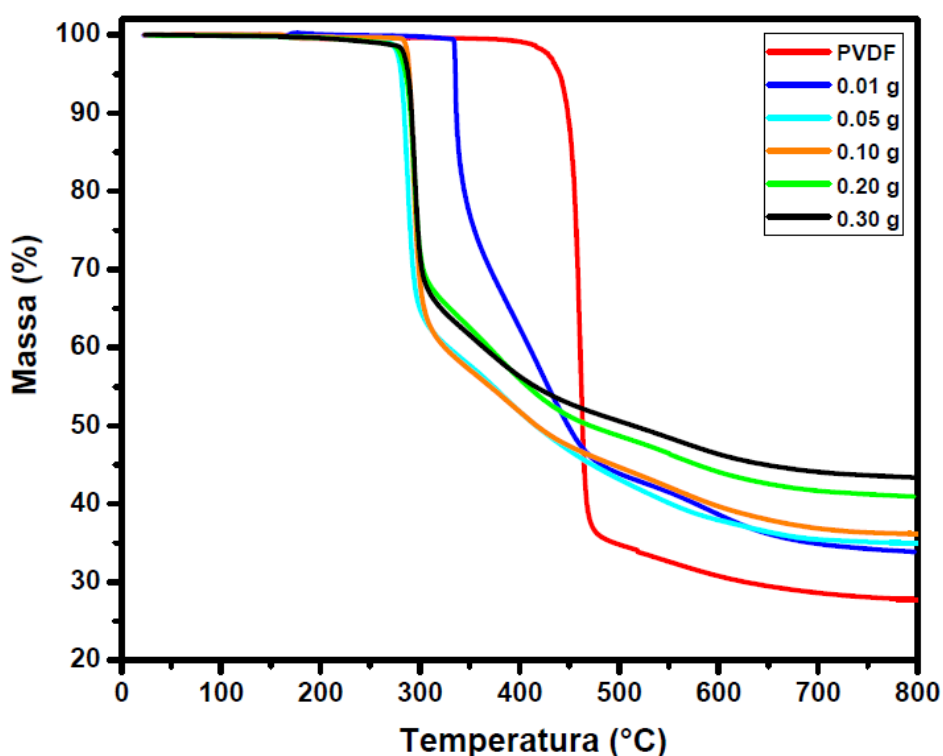
As análises de TG e DTG foram realizadas sobre as fibras de PVDF puro e dos compósitos, para obter informações a respeito da decomposição e da estabilidade térmica dessas fibras. Outra informação importante obtida pelas curvas de TG e DTG é a influência das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> no processo de degradação térmica da matriz. Os resultados obtidos, a partir dessas análises para as fibras de PVDF puro e para os compósitos, estão ilustrados nas Figuras 39 e 40.

A curva de degradação para o PVDF puro, assim como para as demais amostras, apresentou uma pequena perda de massa associada com impurezas voláteis residuais do PVDF a 160 °C, Figura 39. Para temperaturas maiores foi observado apenas um estágio de decomposição, no qual teve boa estabilidade térmica até aproximadamente 420 °C, perdendo 58 % de massa entre 420 e 460 °C. Durante a degradação o PVDF libera hidrogênio (H) e flúor (F), gerando o fluoreto de hidrogênio (HF), considerado o principal produto de degradação. O segundo produto de degradação possível de formação é o monômero (CH<sub>2</sub> = CF<sub>2</sub>), isto só é possível porque durante o processo térmico, os átomos de carbonos tornam-se livres, podendo ocorrer ligações entre si. O terceiro produto é a formação de resíduo (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>F<sub>3</sub>) e contém proporções

menores<sup>161,162</sup>. Para esta matriz foi identificado aproximadamente de 28% de resíduo do PVDF a partir de 700 °C.

Também pode-se observar na Figura 39 que as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> acelerou o processo de degradação da matriz polimérica, isso se deve a um efeito térmico maior devido as nanopartículas de TiO<sub>2</sub><sup>163</sup> e as ligações entre o hidrogênio do fluoreto do PVDF com a superfície do TiO<sub>2</sub> parcialmente hidroxilizada<sup>164</sup>. Para as fibras contendo 0,01 g de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> foi possível identificar dois processos de degradação. O primeiro processo ocorre entre 326 a 377 °C, contendo uma perda de massa de aproximadamente 33% e o segundo processo é identificado entre 404 a 496 °C, apresentando uma perda de massa de 17 %. Para temperaturas superiores a 700 °C essa amostra apresentou 33% de resíduos.

**Figura 39:** Curvas termogravimétricas do PVDF puro e dos compósitos de PVDF/TiO<sub>2</sub>.



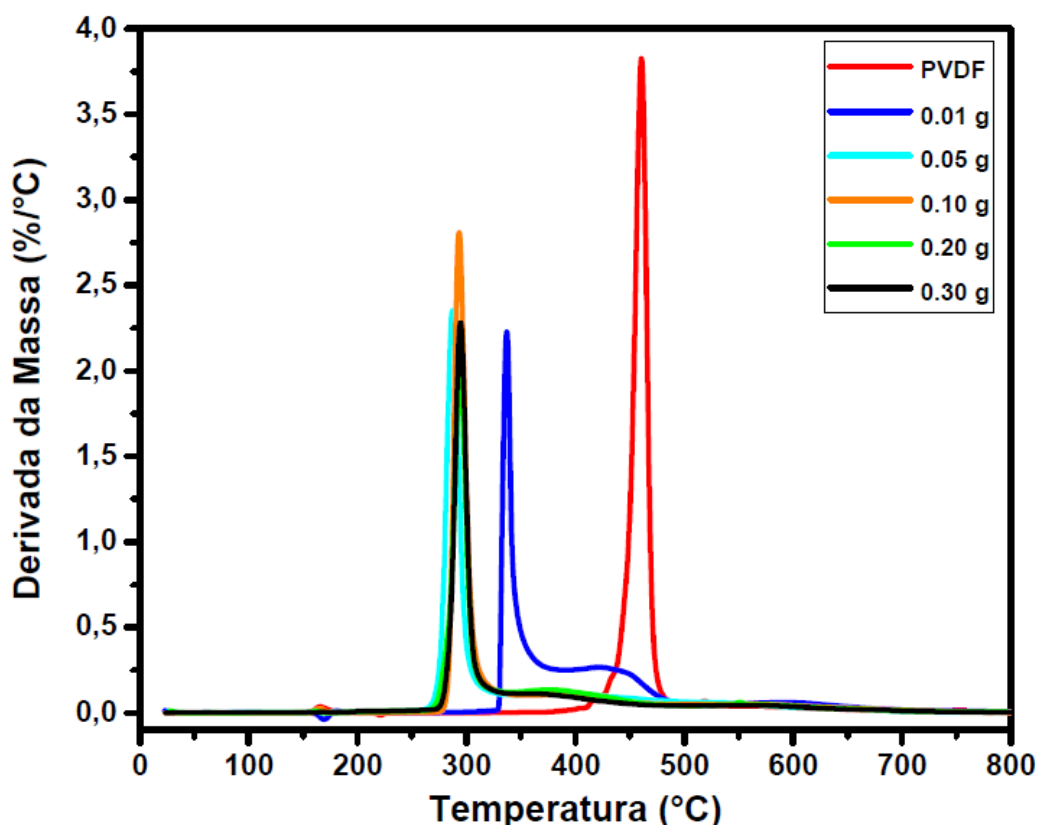
Fonte: Próprio autor.

As curvas de degradação para os compósitos contendo as incorporações de 0,05 g; 0,10 g, 0,20 g e 0,30 g de TiO<sub>2</sub> apresentam processos de degradação muito próximo. Porém, em temperaturas inferiores quando comparadas a matriz,

indicando que concentrações maiores de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  acelera o processo de degradação térmica. No entanto, as degradações não ocorrem em temperaturas cada vez menores com o aumento da concentração das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . O estágio de degradação para esses compósitos ocorreu praticamente entre  $273^\circ$  a  $312^\circ \text{C}$ , perdendo aproximadamente 35% de massa. Em relação aos resíduos, foi identificado a partir de  $700^\circ \text{C}$  um aumento do percentual desses resíduos em função do aumento das incorporações das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , apresentando percentuais residuais de 35 %, 38 %, 41 % e 44 % para os compósitos contendo de 0,05 g a 0,30 g de  $\text{TiO}_2$ . Os resíduos são compostos basicamente 49 % de oxigênio e 51 % de titânio.

A técnica de DTG foi realizada para obter uma melhor análise das curvas de degradação obtidas pelo TG, os resultados estão ilustrados na Figura 40. Para a matriz polimérica pura, o pico da primeira derivada está localizado em aproximadamente  $460^\circ \text{C}$ , o que está coerente com o processo de perda de massa apresentado pela curva de degradação da matriz.

**Figura 40:** Análise termogravimétrica diferencial para manta de PVDF puro e para os compósitos de  $\text{TiO}_2$ .



Fonte: Próprio autor.

Analisando as curvas de DTG para os compósitos, é possível identificar novamente que a incorporação de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  reduz a temperatura de degradação da matriz polimérica. Para as fibras contendo a incorporação de 0,01 g de nanopartículas, identifica-se dois picos mais intensos na curva de DTG. O primeiro processo (pico com maior intensidade) está localizado em 334 °C, indicando em qual temperatura ocorreu a maior perda de massa do compósito, o que está condizente com o gráfico de TG. O segundo pico (com intensidade menor) está localizado em aproximadamente 440 °C. Os demais compósitos (contendo 0,05 g a 0,30 g) apresentaram praticamente o mesmo pico da primeira derivada, todos estão localizados em aproximadamente 296 °C.

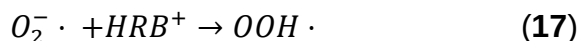
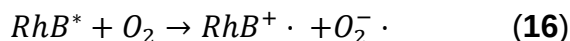
Como mencionado a curvas de TG e DTG demonstraram que os compósitos apresentam menores estabilidades térmicas quando comparados com a manta de PVDF puro, indicando que incorporações das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  acelerou o processo de degradação térmica da matriz. Com relação à porção residual, os resíduos dos compósitos aumentaram com o aumento da incorporação das nanopartículas. Identificando 28% de resíduo para a manta de PVDF puro e 44 % para o compósito contendo 0,30 g de  $\text{TiO}_2$ .

#### **5.1.4. ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DAS FIBRAS DE PVDF/ $\text{TiO}_2$**

As propriedades fotocatalíticas das fibras de PVDF/ $\text{TiO}_2$  estão ilustradas na Figura 41, o resultado demonstra a degradação do corante RhB após exposição à radiação ultravioleta por 60 min. Inicialmente, nota-se que a solução contendo RhB sem a presença do catalisador não apresentou uma degradação significativa, degradando aproximadamente 7 %. Um possível mecanismo de degradação para o corante sem a presença do catalisador é apresentado pelas Equações de 16 a 18.

A RhB é excitada por meio da absorção de um fóton após ser irradiada por luz ultravioleta (Equação 16) e o corante reage com a molécula de oxigênio ( $\text{O}_2$ ), causando uma redução, Equação 17. O superóxido  $\text{O}_2^- \cdot$  formado, pode reagir com os íons do hidrogênio ( $\text{H}^+$ ) formando o radical hidroperoxila  $\text{OOH}^{\cdot}$ , que

possui potencial de degradar o corante sem a presença do catalisador, Equação 18<sup>165</sup>.

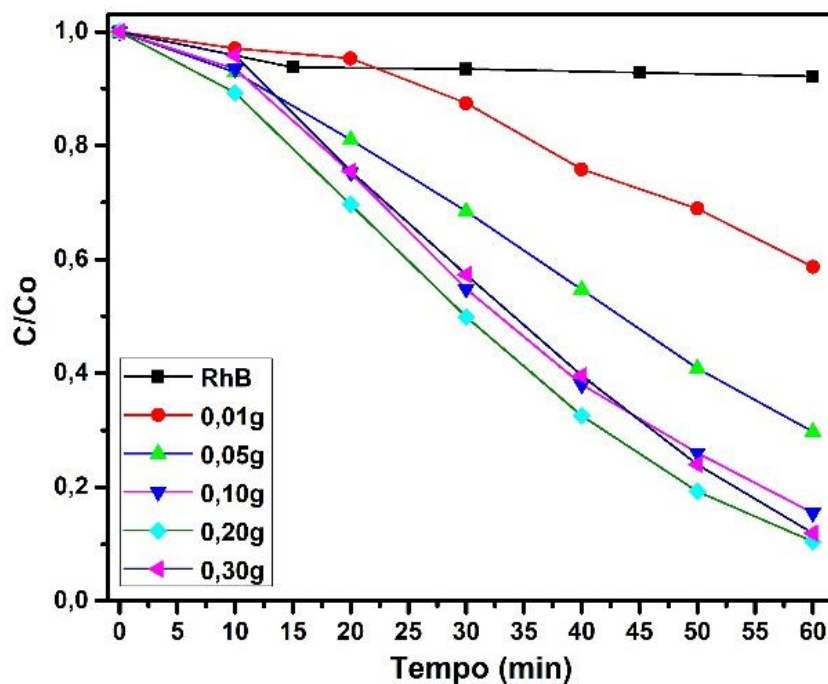


Ao adicionar fibras de PVDF/TiO<sub>2</sub> à solução de RhB e incidir radiação ultravioleta sobre a mesma, identifica-se um grande aumento na degradação do corante, Figura 41. Nota-se que o compósito contendo a menor concentração de TiO<sub>2</sub> (0,01 g) apresentou a menor eficiência fotocatalítica quando comparada com as demais amostras, degradando apenas 40 % do corante em 60 min de exposição. Com o acréscimo da incorporação das nanopartículas é possível identificar que ocorreu um aumento na atividade fotocatalítica para as amostras contendo 0,05 g; 0,10 g e 0,20 g de TiO<sub>2</sub>, apresentando uma degradação de 70, 85 e 92 %, respectivamente.

Para as fibras contendo a maior incorporação de TiO<sub>2</sub> (0,30 g), observa-se um decréscimo na eficiência fotocatalítica, degradando 89 % do corante no mesmo período de exposição. Este resultado pode ser consequência da morfologia das fibras. Como ilustra a micrografia na Figura 37, as fibras contendo 0,30 g de nanopartículas apresentaram uma formação elevada de contas, o que pode contribuir para uma redução na área superficial das fibras e como consequência uma redução na eficiência fotocatalítica<sup>166,167</sup>.

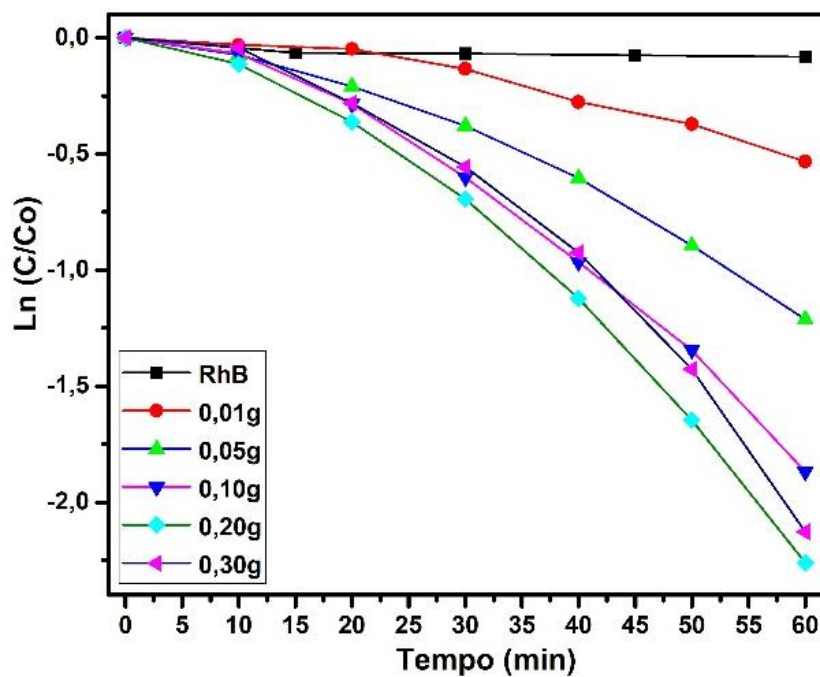
Para investigar a cinética de degradação da RhB foi aplicado aos resultados apresentados pela Figura 41 um modelo de pseudo-primeira ordem, expresso pela equação  $\ln(C/Co) = Kt$ , no qual  $C$  é a concentração final,  $Co$  é a concentração inicial,  $K$  é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem e  $t$  é o tempo de exposição à radiação ultravioleta, Figura 42. Para a comprovação de que o modelo utilizado se enquadra em um pseudo-primeira ordem, foi realizado o cálculo do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), no qual valores próximos de 1 indica o ajuste ao modelo, Tabela 6.

**Figura 41:** Curvas de degradação do corante *RhB* em função das fibras de PVDF com diferentes concentrações de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .



Fonte: Próprio autor.

**Figura 42:** Cinética de degradação da *RhB* das fibras de PVDF com incorporações de  $\text{TiO}_2$ .



Fonte: Próprio autor.

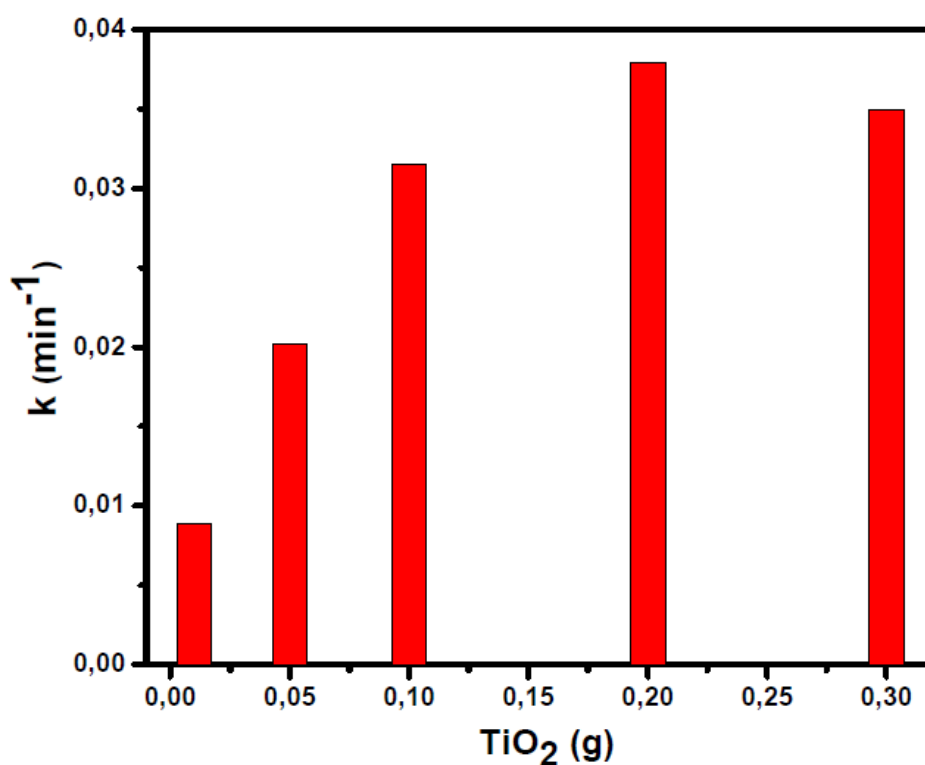
**Tabela 6:** Constantes de degradação da RhB para as fibras de PVDF contendo incorporações de TiO<sub>2</sub>.

| Incorporação de<br>TiO <sub>2</sub> (g) | K<br>(min <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|-----------------------------------------|---------------------------|----------------|
| 0,01                                    | 0,0089                    | 0,9140         |
| 0,05                                    | 0,0202                    | 0,9472         |
| 0,10                                    | 0,0315                    | 0,9488         |
| 0,20                                    | 0,0379                    | 0,9437         |
| 0,30                                    | 0,0349                    | 0,9100         |

Fonte: Próprio autor.

Para uma melhor visualização da eficiência fotocatalítica das amostras de PVDF/TiO<sub>2</sub>, foi traçado um gráfico da constante de degradação K em função da massa incorporada de TiO<sub>2</sub>, Figura 43. Analisando os valores das constantes de degradação, tem-se a confirmação de que a amostra contendo 0,20 g de TiO<sub>2</sub> apresentou a melhor eficiência fotocatalítica entre os demais compósitos.

**Figura 43:** Constantes de degradação da RhB para as fibras de PVDF contendo diferentes incorporações de TiO<sub>2</sub>.



Fonte: Próprio autor



Os resultados obtidos pelas caracterizações estruturais e morfológicas das mantas de PVDF/TiO<sub>2</sub>, comprovaram a eficiência de sua produção pela técnica de FSS. Matrizes poliméricas de PVDF com incorporações de TiO<sub>2</sub> possuem diversas aplicações como em remoção de metais pesados, obtenção de água pura<sup>168,169</sup> e produção de membranas híbridas para ultrafiltração<sup>170,171,172</sup>. Outra aplicação de relevância desses compósitos é para a fabricação de pele eletrônica flexível de auto-alimentação e auto-limpeza, capaz de detectar movimentos do corpo e degradar poluentes orgânicos. Esta propriedade é devido ao acoplamento da atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> com o efeito piezoelétrico do PVDF, realizado a partir de um único processo físico/químico<sup>173</sup>.

## 5.2 FIBRAS DE TiO<sub>2</sub>

O TiO<sub>2</sub> é um material muito estudado devido apresentar estabilidade química (resistência a ácidos e álcalis), estabilidade fotoquímica (fotocorrosão), o que faz ser muito utilizado em aplicações fotocatalítica<sup>174</sup> e aplicações também em alimentos e medicamentos<sup>175</sup>. Assim, aplicações fotocatalíticas baseadas em TiO<sub>2</sub> vem se destacando como uma forte tecnologia para a degradação de poluentes orgânicos em águas subterrâneas e águas industriais<sup>176</sup>. Portanto, fibras de TiO<sub>2</sub> estão ganhando destaque e sendo cada vez mais utilizadas em processos fotocatalíticos<sup>177,178</sup>.

Nesta etapa, os parâmetros estudados para a obtenção das fibras de TiO<sub>2</sub> puro, após tratamento térmico das fibras de PEO/TiP foram, distância de trabalho, taxa de injeção e rotação do coletor. As fibras de PEO/TiP obtidas após o processo de FSS, foram tratadas termicamente a uma temperatura de 600 °C, utilizando a rampa de aquecimento de 1°C/min, permanência de 4 h. Finalizado o processo de tratamento térmico, todas as fibras de TiO<sub>2</sub> obtidas contém a fase anatase.

Após os estudos dos parâmetros de distância de trabalho, taxa de injeção e rotação do coletor, foi selecionado a melhor variável de cada um desses parâmetros, em função das propriedades fotocatalíticas e morfológicas das fibras de TiO<sub>2</sub>. A partir das variáveis selecionadas, as fibras de PEO/TiP foram fiadas novamente e submetidas a tratamentos térmicos de 500; 600; 700; 800;

900 e 1000 °C. A rampa de aquecimento utilizada foi de 1°C/min com permanência de 4 h. A seguir segue detalhadamente os estudos de cada um dos parâmetros realizados.

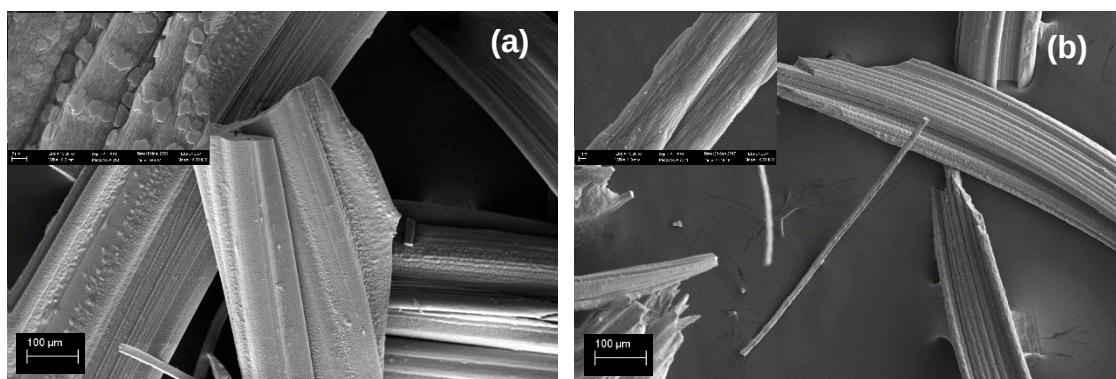
### **5.2.1 EFEITO DA DISTÂNCIA TRABALHO NA FORMAÇÃO DAS FIBRAS**

#### **5.2.1.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)**

As figuras de 44 a 48 ilustram as imagens obtidas por MEV das amostras fiadas a partir da variação do parâmetro distância de trabalho, contendo ampliações de 250 vezes e 10.000 vezes (canto superior esquerdo). Também estão ilustrados, somente para as fibras que forneceram condições adequadas para tais cálculos, os histogramas com a distribuição dos diâmetros das fibras e o respectivo diâmetro médio (canto superior direito), de cada amostra. Para melhor visualização, os histogramas, referentes as fibras sem tratamento térmico, estão ilustrados com a cor verde e para as fibras obtidas pós tratamento térmico, com a cor amarela.

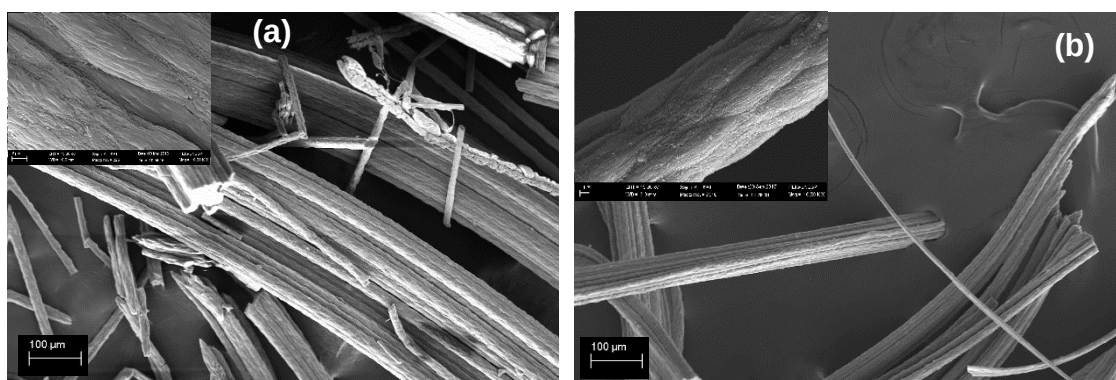
Para as distâncias de trabalho de  $(5,00 \pm 0,05)$  cm e  $(10,00 \pm 0,05)$  cm nota-se claramente à má formação das fibras, tanto para as fibras obtidas após a fiação, Figuras 44 (a) e 45 (a), quanto para as fibras obtidas após tratamento térmico, Figuras 44 (b) e 45 (b). Este resultado possivelmente se deve ao baixo estiramento das fibras durante o processo de FSS, de maneira que elas estão sendo coletadas com excesso de solvente, resultando em fibras mais espessas. Quando essas fibras são submetidas ao tratamento térmico os cristalitos do  $\text{TiO}_2$  crescem ao longo das fibras, mas não se unem totalmente entre si. Portanto, não conseguem manter uma estrutura fibrosa e acabam formando pequenos aglomerados de fibras.

**Figura 44:** Micrografias das fibras de  $\text{TiO}_2$  obtidas com distância de trabalho de 5 cm: **(a)** Sem tratamento térmico e **(b)** tratada termicamente.



Fonte: Próprio autor.

**Figura 45:** Micrografias das fibras de  $\text{TiO}_2$  obtidas com distância de trabalho de 10 cm: **(a)** Sem tratamento térmico e **(b)** tratada termicamente.

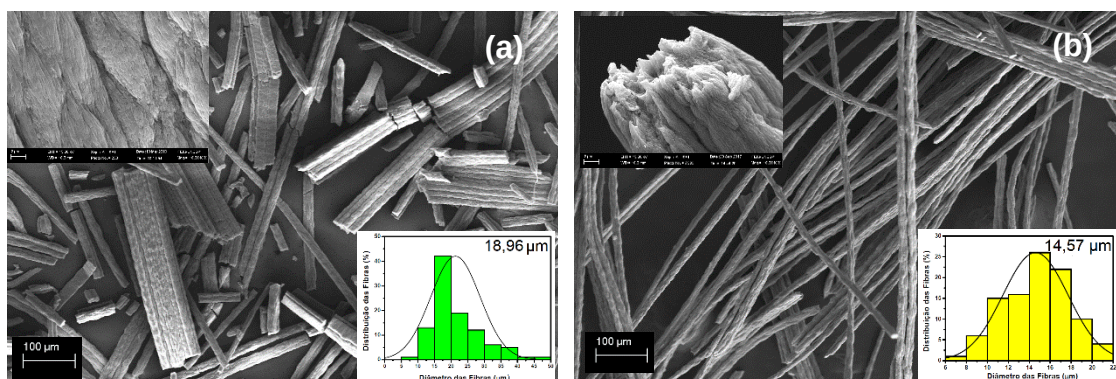


Fonte: Próprio autor.

Para distâncias de trabalho maiores,  $(15,00 \pm 0,05)$  cm,  $(25,00 \pm 0,05)$  cm e  $(35,00 \pm 0,05)$  cm, obtêm-se fibras com características melhores em comparação as obtidas com menor distância de trabalho. As fibras obtidas apresentam formatos cilíndricos, estão aleatoriamente dispersas, não apresentam a formação de contas ou aglomerados, Figuras 46 a 48. Também pode ser visto que após a calcinação as fibras puras de  $\text{TiO}_2$  obtidas mantém a estrutura fibrosa das fibras de PEO/TiP sem tratamento térmico. Este resultado se deve a um maior estiramento sofrido pelas fibras durante o processo de fiação. Como as fibras sofrem estiramentos mais intensos ocorrem maiores evaporações do solvente e conseqüentemente são coletadas no coletor mais secas e finas. Estas características podem facilitar a união dos cristalitos de  $\text{TiO}_2$  durante o processo de remoção da parte orgânica.

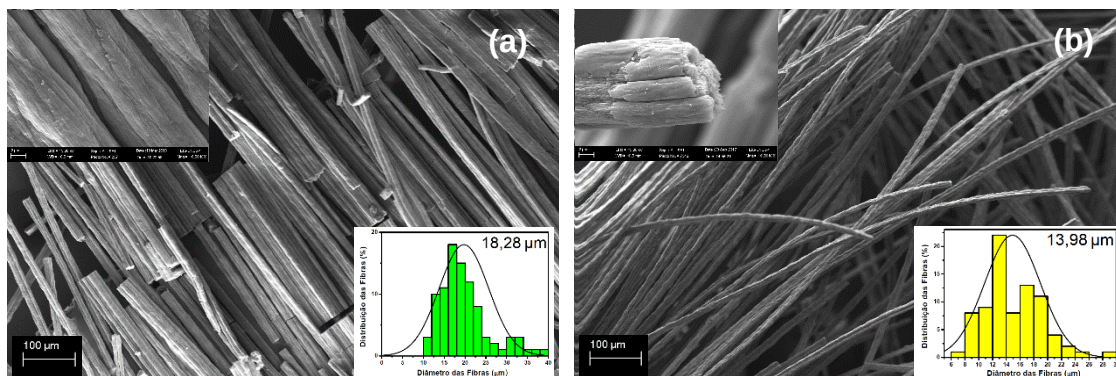


**Figura 46:** Micrografias das fibras de  $\text{TiO}_2$  obtidas com distância de trabalho de 15 cm: **(a)** Sem tratamento térmico e **(b)** tratada termicamente.



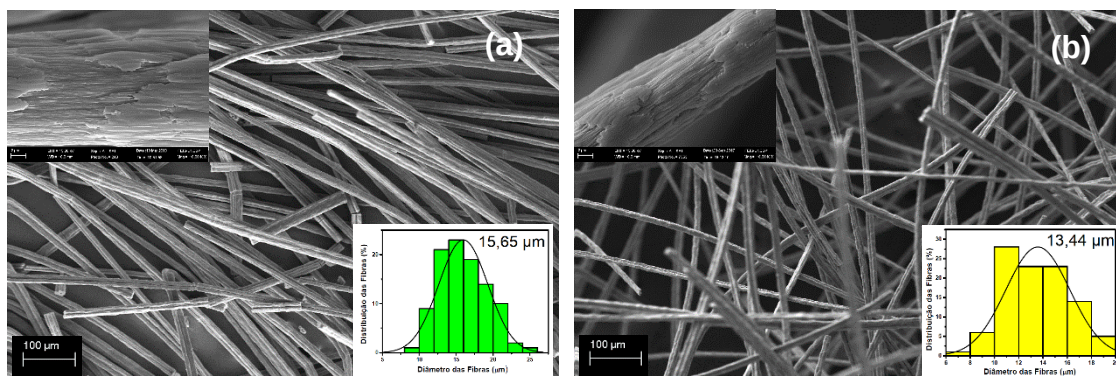
Fonte: Próprio autor.

**Figura 47:** Micrografias das fibras de  $\text{TiO}_2$  obtidas com distância de trabalho de 25 cm: **(a)** Sem tratamento térmico e **(b)** tratada termicamente.



Fonte: Próprio autor.

**Figura 48:** Micrografias das fibras de  $\text{TiO}_2$  obtidas com distância de trabalho de 35 cm: **(a)** Sem tratamento térmico e **(b)** tratada termicamente.



Fonte: Próprio autor.

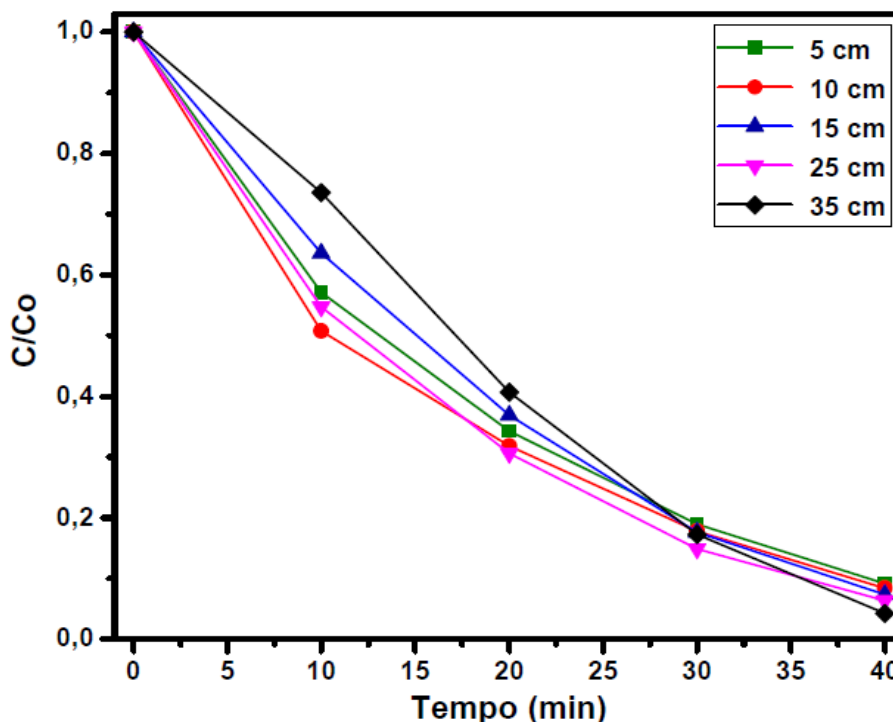
Com relação a obtenção do diâmetro médio das fibras, somente as amostras fiadas com distância de trabalho de  $(15,00 \pm 0,05)$  cm a  $(35,00 \pm 0,05)$  cm apresentaram condições adequadas para tais cálculos, Figuras 46 a 48. Nota-se que as fibras apresentaram diâmetros com dimensões micro. Os diâmetros médios das fibras obtidas, após o processo de fiação, diminuíram de 18,98  $\mu$ m para 15,65  $\mu$ m em função do aumento da distância de trabalho de  $(15,00 \pm 0,05)$  cm para  $(35,00 \pm 0,05)$  cm. A redução observada está relacionada com maiores estiramentos durante o processo de FSS. O histograma também mostra uma diminuição do diâmetro médio das fibras quando submetidas ao tratamento térmico, indicando que houve eliminação da parte orgânica durante o tratamento.

#### **5.2.1.2 PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS**

O gráfico da cinética de degradação da RhB em função do tempo de exposição à radiação ultravioleta, para as fibras de  $\text{TiO}_2$  puro obtidas após o tratamento térmico, utilizando valores diferentes de distância de trabalho, estão ilustrados na Figura 49.

A partir desses resultados, é possível observar que algumas amostras apresentaram eficiências fotocatalíticas próximas. Entretanto, a amostra fiada com a distância de trabalho de  $(35,00 \pm 0,05)$  cm apresentou melhor eficiência fotocatalítica entre as demais, degradando 95 % do corante em 40 min de exposição à radiação ultravioleta. As amostras fiadas sobre as distâncias de trabalho de  $(25,00 \pm 0,05)$  cm,  $(15,00 \pm 0,05)$  cm,  $(10,00 \pm 0,05)$  cm e  $(5,00 \pm 0,05)$  cm apresentaram um percentual de degradação em 91, 92, 93, 90 %, respectivamente no mesmo intervalo de tempo, Figura 49.

**Figura 49:** Degradação fotocatalítica das fibras de  $\text{TiO}_2$  obtidas com diferentes distâncias de trabalho.

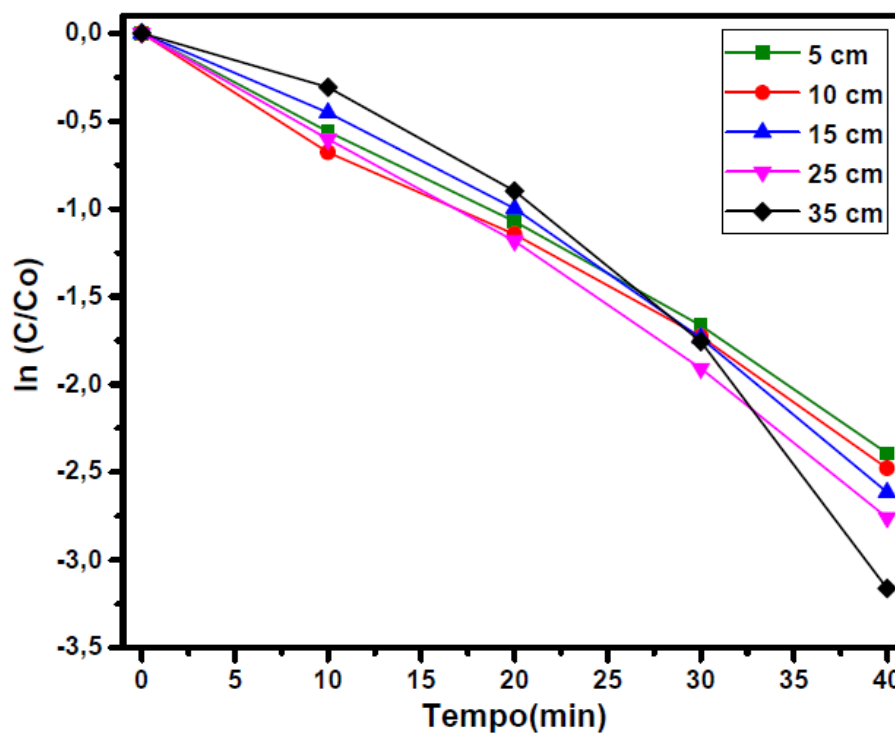


Fonte: Próprio autor.

A partir do resultado fotocatalítico apresentado pela Figura 49, realizou-se a aplicação do modelo de pseudo-primeira ordem sobre os resultados, com o intuito de obter uma melhor análise da cinética de degradação dessas amostras (ver Figura 50). Analisando tais resultados nota-se com clareza que a amostra fiada com a distância de trabalho de  $(35,00 \pm 0,05)$  cm apresentou melhor eficiência fotocatalítica entre as demais amostras.

Para melhor visualização da eficiência fotocatalítica apresentada pela Figura 50, também foi calculado a constante de degradação das amostras, os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 7. A partir desses resultados nota-se com mais clareza a eficiência fotocatalítica da amostra fiada com a distância de trabalho de  $(35,0 \pm 0,05)$  cm em relação as demais. Ainda com intuito de melhorar a visualização desses resultados, foi plotado um gráfico das constantes de degradação em função das distâncias de trabalho utilizadas, Figura 51. A distância de trabalho de  $(35,0 \pm 0,05)$  cm foi selecionada para as próximas etapas dos estudos, devido as fibras apresentarem melhores eficiências fotocatalíticas e o menor diâmetro médio.

**Figura 50:** Cinética de degradação da RhB das fibras de TiO<sub>2</sub> obtidas com diferentes distâncias de trabalho.



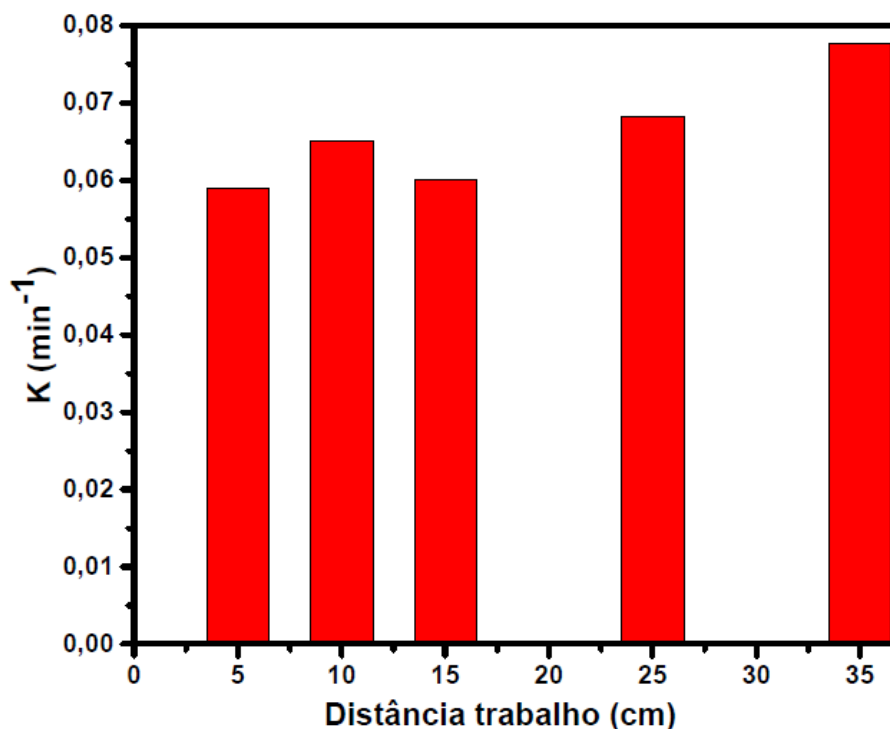
Fonte: Próprio autor.

**Tabela 7:** Constantes de degradação da RhB para as fibras de TiO<sub>2</sub> sintetizadas com diferentes distâncias de trabalho.

| Distância Trabalho<br>(cm) | K<br>(min <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|----------------------------|---------------------------|----------------|
| 5                          | 0,0589                    | 0,9756         |
| 10                         | 0,0650                    | 0,9926         |
| 15                         | 0,0600                    | 0,9909         |
| 25                         | 0,0682                    | 0,9938         |
| 35                         | 0,0777                    | 0,9758         |

Fonte: Próprio autor

**Figura 51:** Constantes de degradação da RhB para as fibras de  $\text{TiO}_2$  obtidas com diferentes distâncias de trabalho.



Fonte: Próprio autor.

## 5.2.2 EFEITO DA TAXA DE INJEÇÃO NA FORMAÇÃO DAS FIBRAS

### 5.2.2.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

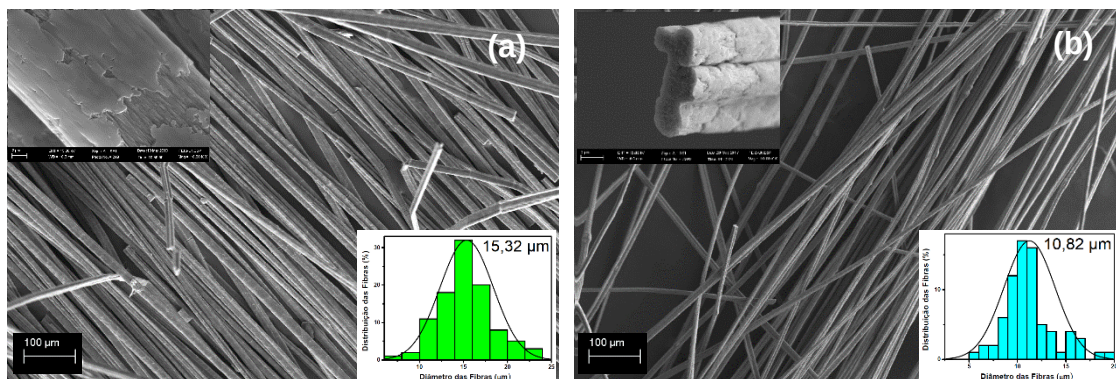
As Figuras de 52 a 56 ilustram as micrografias das fibras obtidas pela técnica de FSS após a variação do parâmetro taxa de injeção. As micrografias estão organizadas com ampliações de 250 vezes e 10.000 vezes (canto superior esquerdo). Também estão ilustrados os histogramas com a distribuição dos diâmetros das fibras e o respectivo diâmetro médio (canto superior direito), de cada amostra. Os histogramas referentes as fibras sem tratamento térmico estão ilustradas com a cor verde e para as fibras obtidas pós tratamento térmico, os histogramas estão ilustrados com a cor azul.

Analisando as micrografias apresentadas nas Figuras de 52 a 56, identifica-se de maneira geral que as fibras calcinadas mantiveram as



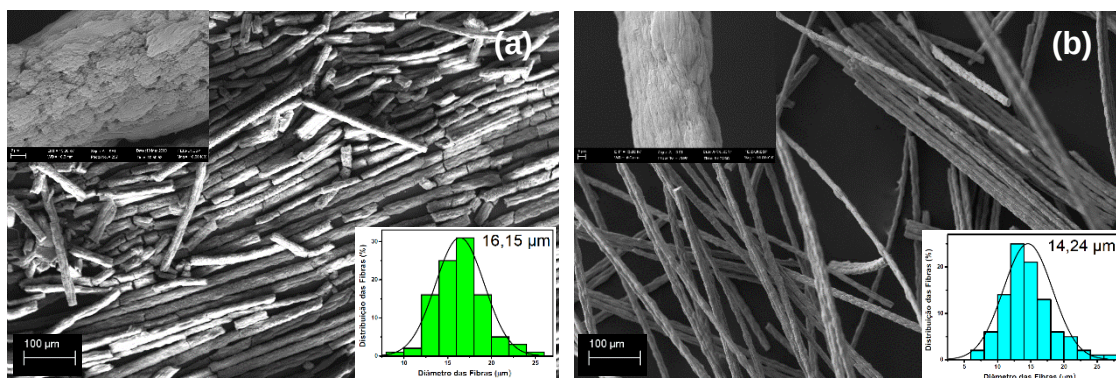
características das fibras de PEO/TiP, ou seja, uma estrutura fibrosa, cilíndrica, homogênea e rugosa.

**Figura 52:** Micrografias das fibras de TiO<sub>2</sub> processadas com taxa de Injeção de 53  $\mu\text{L}/\text{min}$ : **(a)** Sem tratamento térmico e **(b)** tratada termicamente.



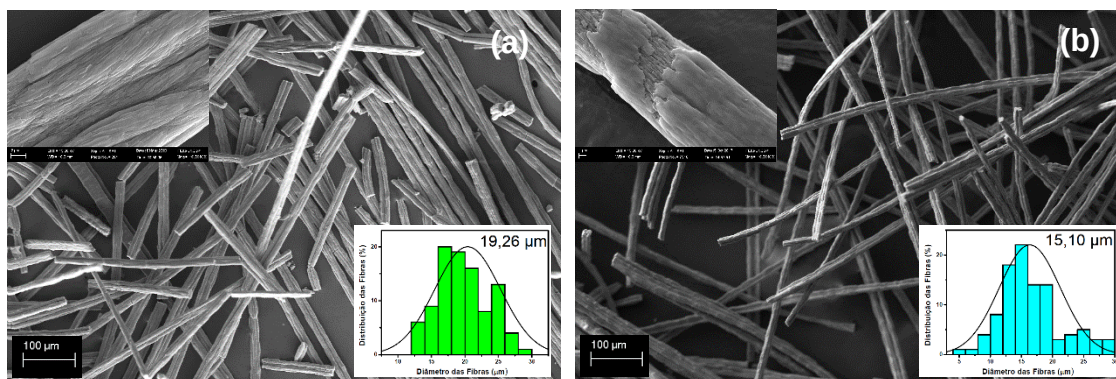
Fonte: Próprio autor.

**Figura 53:** Micrografias das fibras de TiO<sub>2</sub> processadas com taxa de Injeção de 71  $\mu\text{L}/\text{min}$ : **(a)** Sem tratamento térmico e **(b)** tratada termicamente.



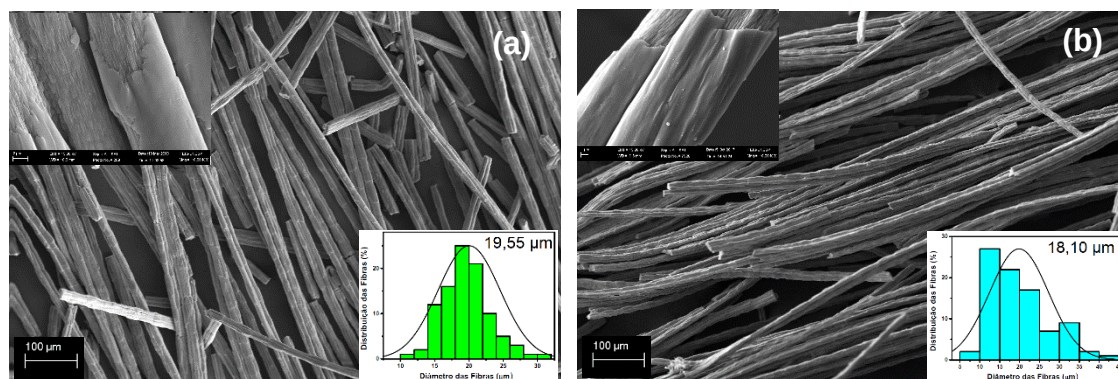
Fonte: Próprio autor.

**Figura 54:** Micrografias das fibras de TiO<sub>2</sub> processadas com taxa de Injeção de 89  $\mu\text{L}/\text{min}$ : **(a)** Sem tratamento térmico e **(b)** tratada termicamente.



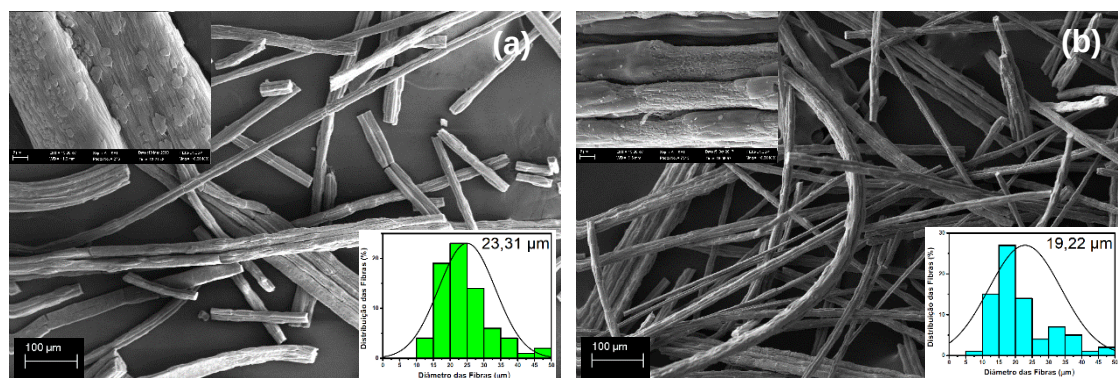
Fonte: Próprio autor.

**Figura 55:** Micrografias das fibras de TiO<sub>2</sub> processadas com taxa de Injeção de 107  $\mu$ L/min: **(a)** Sem tratamento térmico e **(b)** tratada termicamente.



Fonte: Próprio autor.

**Figura 56:** Micrografias das fibras de TiO<sub>2</sub> processadas com taxa de Injeção de 125  $\mu$ L/min: **(a)** Sem tratamento térmico e **(b)** tratada termicamente.



Fonte: Próprio autor.

Analisando os histogramas nota-se que os diâmetros médios aumentaram com o aumento da taxa de injeção de solução. Esse resultado se deve ao fato de que para taxas de injeções maiores, tem-se menores estiramentos das fibras durante o processo de fiação e as fibras acabam sendo coletadas com excesso de solução, resultando em fibras com diâmetros maiores. Nota-se que as fibras obtidas após o processo de fiação apresentaram diâmetros com dimensões micro, aumentando de 15,32  $\mu$ m (taxa de injeção de 53  $\mu$ L/min), para 23,31  $\mu$ m (taxa de injeção de 125  $\mu$ L/min). Também é possível observar que ocorreu a diminuição do diâmetro médio das fibras obtidas após tratamento térmico, tal diminuição se deve a eliminação da parte orgânica das fibras durante o tratamento.

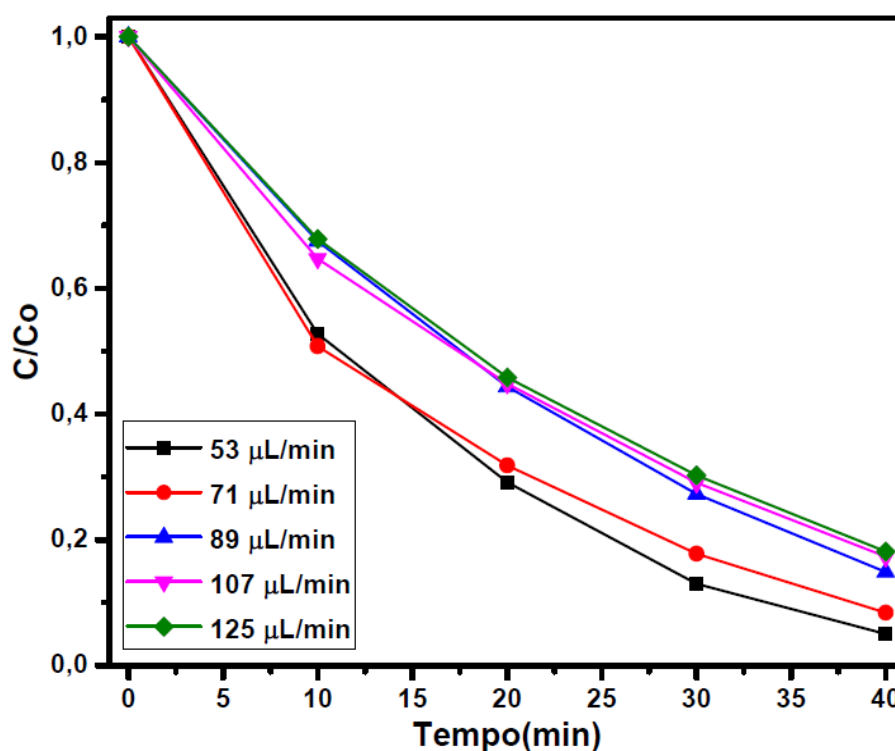


### 5.2.2.2 PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS

Para analisar a influência da variação da taxa de injeção na eficiência fotocatalítica das fibras puras de  $\text{TiO}_2$ , as amostras foram submetidas a ensaios fotocatalíticos. Os gráficos referentes a cinética de degradação da RhB estão expostos na Figura 57.

Analizando as degradações apresentadas, observa-se que a menor taxa de injeção, 53  $\mu\text{L}/\text{min}$ , apresentou a melhor eficiência fotocatalítica, degradando aproximadamente 95 % do corante após 40 min de exposição à radiação ultravioleta. Este resultado pode estar associado a um estiramento maior das fibras durante o processo de FSS, obtendo-se fibras mais finas. Fibras com diâmetros menores apresentam maiores áreas superficiais, favorecendo o processo fotocatalítico<sup>166</sup>. As demais amostras obtidas sobre as taxas de 71; 89; 107; e 125  $\mu\text{L}$ , degradaram aproximadamente 91, 86, 83 e 81 %, respectivamente, do corante no mesmo período de exposição à radiação.

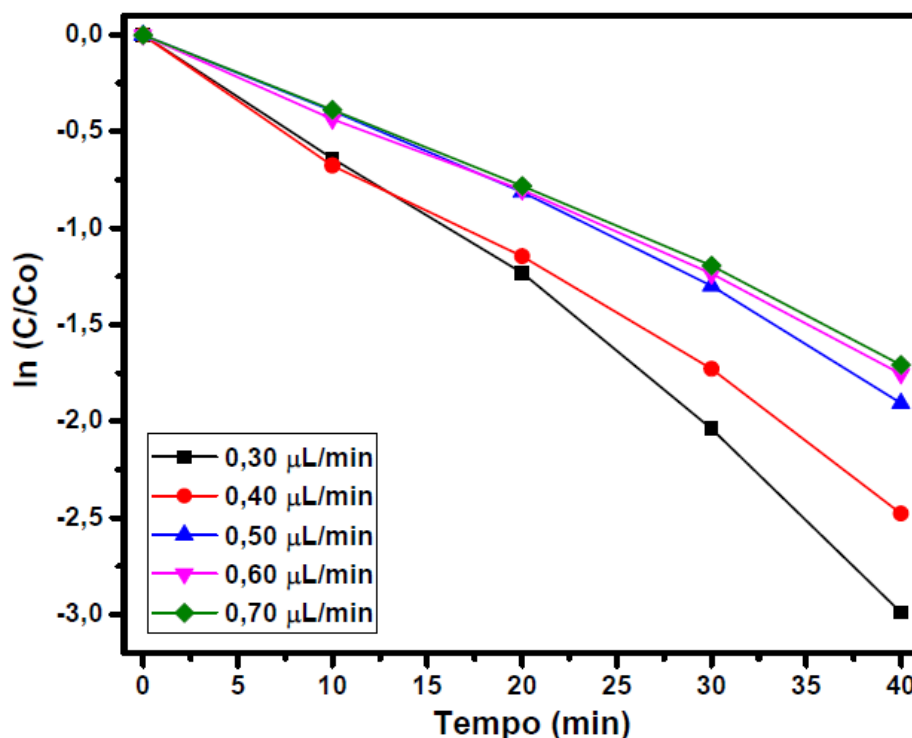
**Figura 57:** Degradação fotocatalítica das fibras de  $\text{TiO}_2$  processadas com diferentes Taxas de Injeção.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 58 mostra os resultados obtidos após aplicado o modelo de pseudo-primeira ordem. Os resultados demonstram de forma nítida a eficiência fotocatalítica das fibras fiadas com a taxa de injeção de 53  $\mu\text{L}$  em relação as demais amostras.

**Figura 58:** Cinética de degradação da RhB das fibras de  $\text{TiO}_2$  processadas com diferentes Taxas de Injeção.



Fonte: Próprio autor

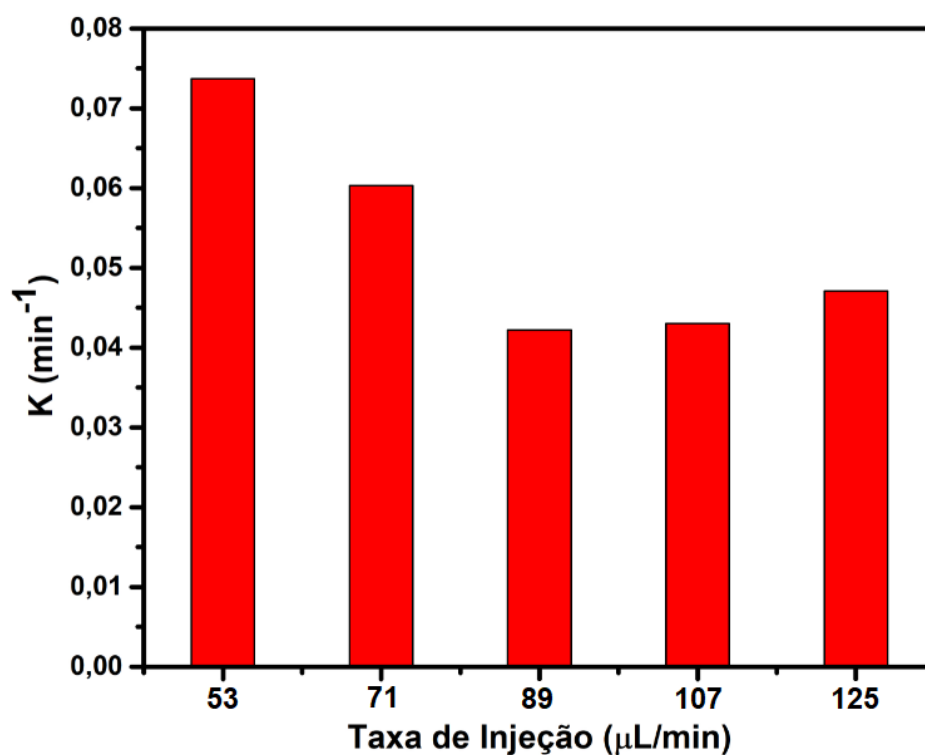
A partir do modelo de pseudo-primeira ordem (Figura 60), foi possível obter os valores das constantes de degradação  $K$  para cada amostra. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 8. Novamente pode-se observar a eficiência fotocatalítica da amostra fiada à taxa de injeção de 53  $\mu\text{L}$  em relação as demais amostras. Para melhor entendimento e visualização, a Figura 59 apresenta os resultados apresentados na Tabela 8 em um gráfico com o formato de colunas. A taxa de injeção de 53  $\mu\text{L}$  foi selecionada para dar continuidade nas próximas etapas dos estudos, devido apresentar melhor eficiência fotocatalítica.

**Tabela 8:** Constantes de degradação da RhB para as fibras de TiO<sub>2</sub> processadas com diferentes Taxas de Injeção.

| Taxa de injeção<br>( $\mu\text{L}/\text{min}$ ) | K<br>( $\text{min}^{-1}$ ) | R <sup>2</sup> |
|-------------------------------------------------|----------------------------|----------------|
| 53                                              | 0,0737                     | 0,9866         |
| 71                                              | 0,0603                     | 0,9926         |
| 89                                              | 0,0422                     | 0,9953         |
| 107                                             | 0,0430                     | 0,9953         |
| 125                                             | 0,0471                     | 0,9891         |

Fonte: Próprio autor.

**Figura 59:** Constantes de degradação da RhB para as fibras de TiO<sub>2</sub> processadas com diferentes Taxas de Injeção.



Fonte: Próprio autor

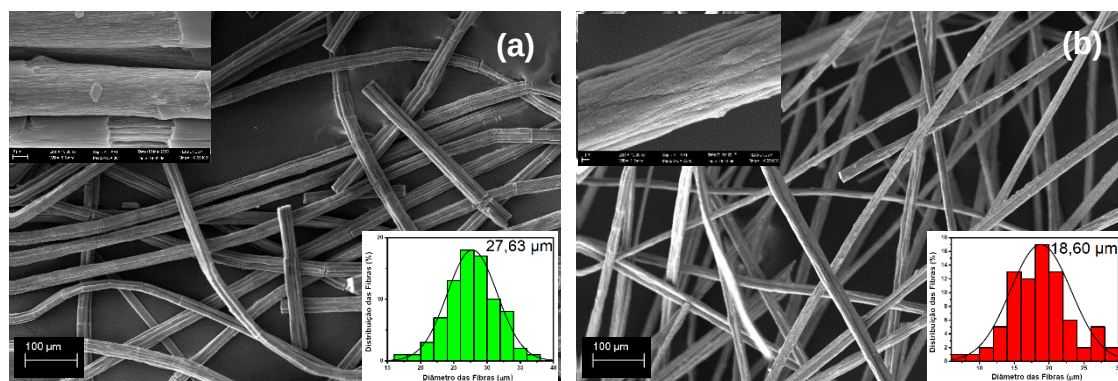
### 5.2.3 EFEITO DA ROTAÇÃO DO COLETOR NA FORMAÇÃO DAS FIBRAS

#### 5.2.3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As amostras obtidas após o processo de FSS utilizando diferentes velocidades de rotação do coletor, foram submetidas à técnica de microscopia eletrônica de varredura, para analisar possíveis influências nas morfologias das fibras devido a essa variação de rotação. As micrografias estão organizadas com ampliações de 250 vezes e 10.000 vezes (canto superior esquerdo). Também estão ilustrados os histogramas com a distribuição dos diâmetros das fibras e o respectivo diâmetro médio, canto superior direito, de cada amostra. Os histogramas, referentes as fibras sem tratamento térmico, estão ilustrados com a cor verde e os histogramas, referentes as fibras obtidas pós tratamento térmico, estão ilustrados com a cor vermelha.

Analizando as micrografias apresentadas nas Figuras de 60 a 64, observa-se que não houve alterações significativas na morfologia e na orientação das fibras em função do aumento da velocidade de rotação do coletor. De uma maneira geral, é possível observar que as fibras apresentaram uma estrutura homogênea, lisa, rugosa, sobreposta em planos fibrosos e sem aparecimento de contas ou aglomerados.

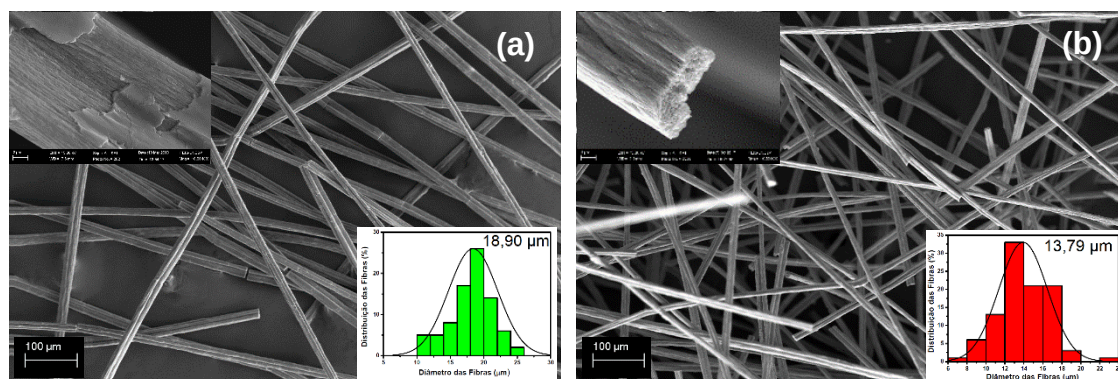
**Figura 60:** Micrografias das fibras de  $\text{TiO}_2$  processadas com rotação do coletor em 40 rpm: **(a)** Sem tratamento térmico e **(b)** tratadas termicamente.



Fonte: Próprio autor.

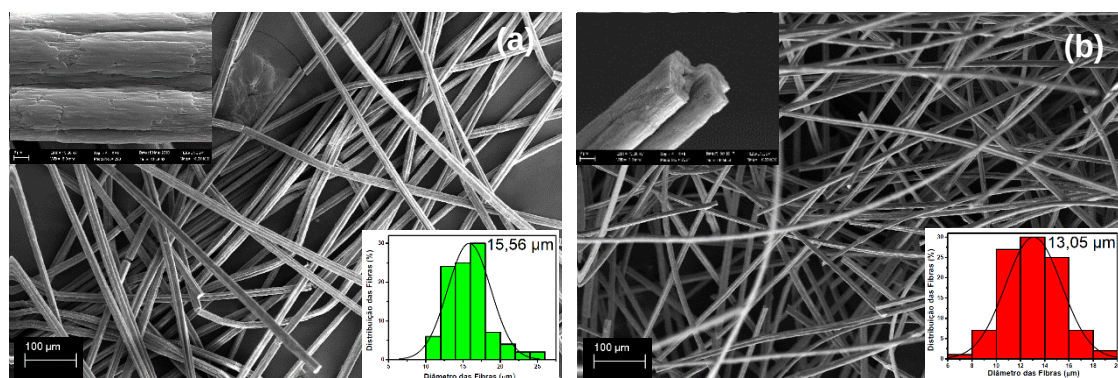


**Figura 61:** Micrografias das fibras de  $\text{TiO}_2$  processadas com a rotação do coletor em 60 rpm: **(a)** Sem tratamento térmico e **(b)** tratadas termicamente.



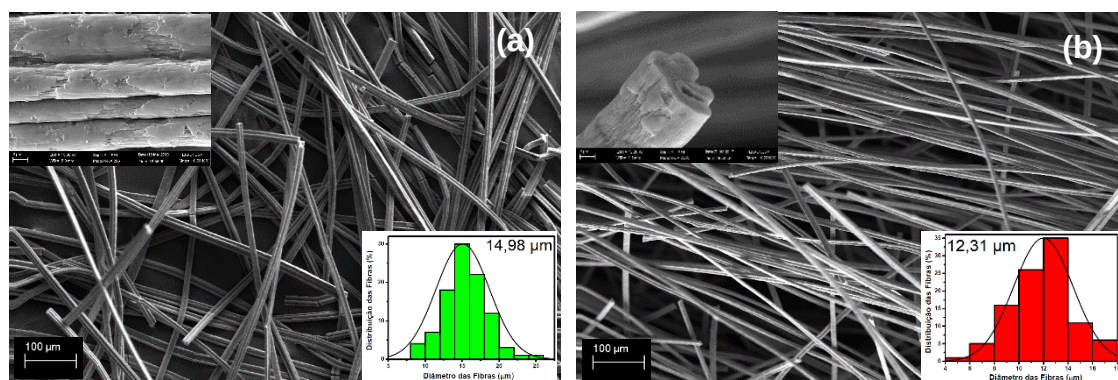
Fonte: Próprio autor.

**Figura 62:** Micrografias das fibras de  $\text{TiO}_2$  processadas com a rotação do coletor em 80 rpm: **(a)** Sem tratamento térmico e **(b)** tratadas termicamente.



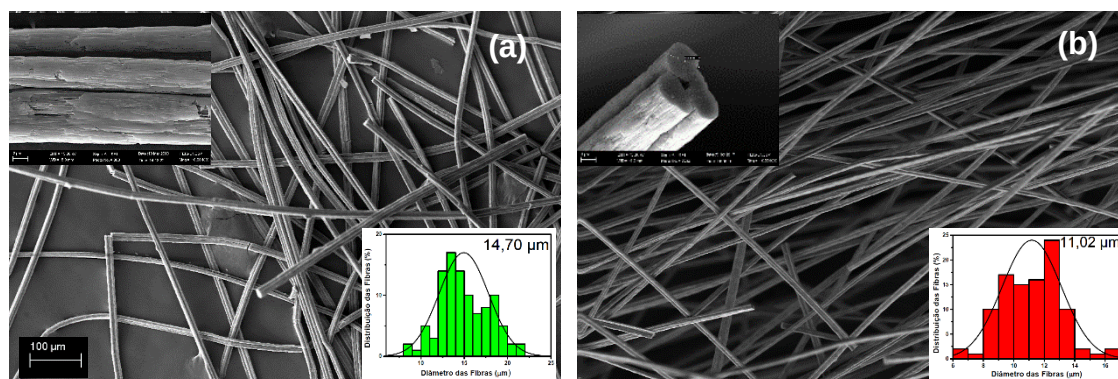
Fonte: Próprio autor.

**Figura 63:** Micrografias das fibras de  $\text{TiO}_2$  processadas com a rotação do coletor em 100 rpm: **(a)** Sem tratamento térmico e **(b)** tratadas termicamente.



Fonte: Próprio autor.

**Figura 64:** Micrografias das fibras de TiO<sub>2</sub> processadas com a rotação do coletor em 120 rpm: **(a)** Sem tratamento térmico e **(b)** tratadas termicamente.



Fonte: Próprio autor.

A partir dos resultados apresentados pelos histogramas é possível observar que o diâmetro médio das fibras diminuiu com o aumento da velocidade de rotação do coletor. Para a menor rotação (40 rpm), foi obtido fibras, após o processo de fiação, com o diâmetro médio de 18,90 µm e para a maior rotação (120 rpm), fibras com diâmetros na ordem de 14,70 µm. Essa redução do diâmetro pode ser resultado de um estiramento maior sofrido pelas fibras em função do aumento da rotação, além de serem coletadas praticamente sem excesso de solvente. Novamente os diâmetros das fibras tratadas termicamente apresentaram diminuição após tratamento térmico, indicando a eliminação da parte orgânica.

### 5.2.3.2 PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS

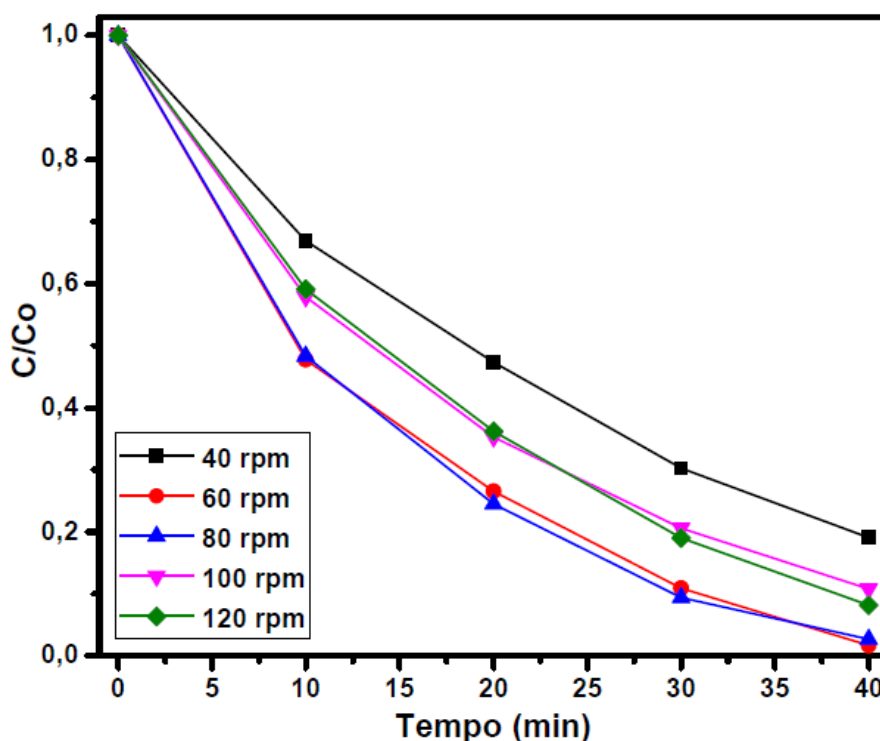
As caracterizações fotocatalíticas foram realizadas com o intuito de identificar a influência da rotação do coletor na eficiência fotocatalítica das fibras. A cinética de degradação do corante para a variação deste parâmetro está ilustrada na Figura 65.

Analisando os resultados nota-se que as amostras obtidas a partir das rotações de 60 rpm e 80 rpm apresentaram degradações muito próximas. Entretanto, para as amostras obtidas a partir da rotação de 60 rpm, observa-se uma degradação de 99 % do corante e para as amostras obtidas a partir da rotação de 80 rpm foi identificado uma degradação de 97 % do corante. A partir



das micrografias, Figuras 61 (b) a 62 (b), nota-se que as amostras também apresentaram diâmetros médios muito próximos, sendo 13,79  $\mu\text{m}$  para as fibras fiadas com a rotação de 60 rpm e 13,05  $\mu\text{m}$  para as fibras fiadas com a rotação de 80 rpm. Portanto, a diferença na eficiência fotocatalítica pode ser devido a morfologia e o espaçamento entre as fibras de ambas amostras. Para as demais fibras obtidas a partir das rotações de 40, 100 e 120 rpm, foi determinado os percentuais de degradação de 81, 89 e 92 % respectivamente, no mesmo período de exposição à radiação ultravioleta.

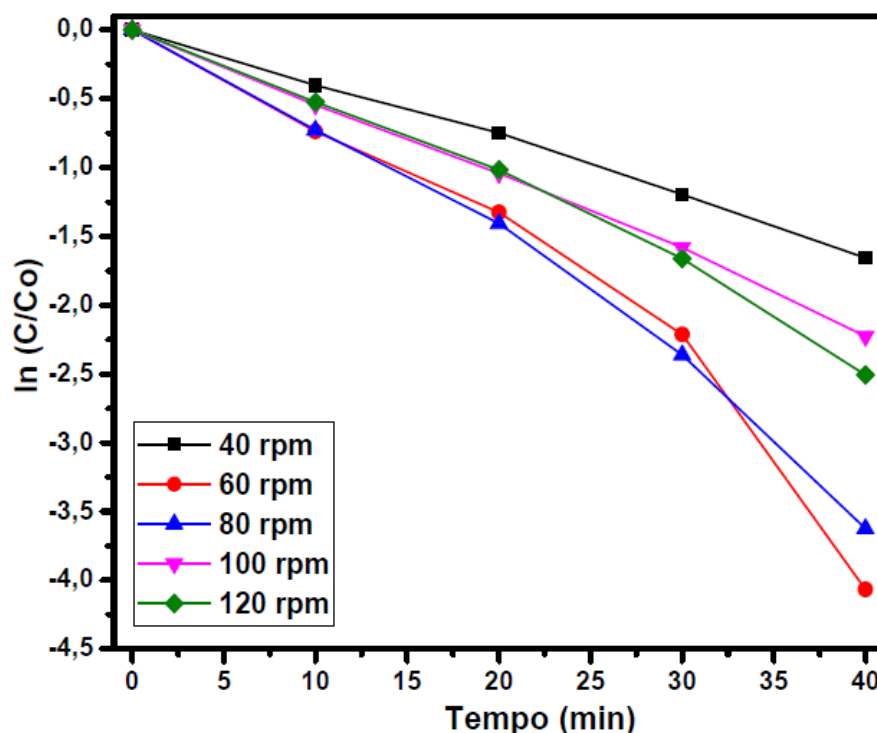
**Figura 65:** Degradação fotocatalítica das fibras de  $\text{TiO}_2$  processadas com diferentes velocidades de Rotação do Coletor.



Fonte: Próprio autor.

A partir dos dados obtidos da cinética de degradação da RhB, foi aplicado o modelo de pseudo-primeira para uma melhor análise dessa eficiência fotocatalítica, Figura 66. Fica evidente que a amostra fiada a 60 rpm apresentou melhor eficiência em relação as demais amostras.

**Figura 66:** Cinética de degradação da RhB das fibras de TiO<sub>2</sub> processadas com diferentes rotações do coletor.

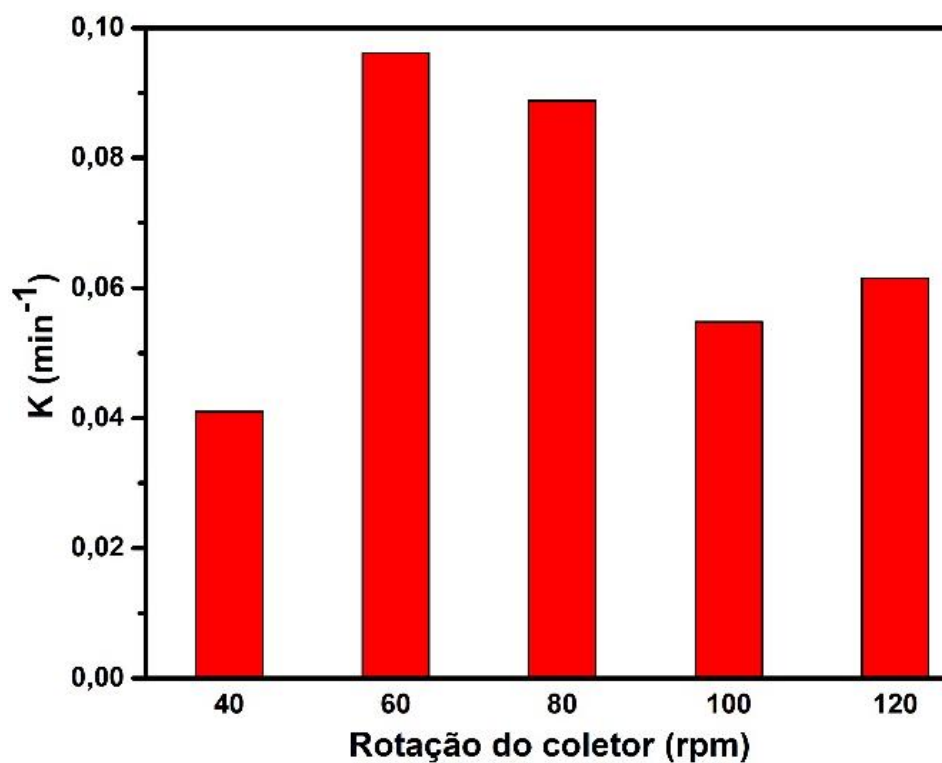


Fonte: Próprio autor.

Para melhor compreensão dos resultados apresentados pelo gráfico de pseudo-primeira ordem (Figura 66), foi calculado o valor da constante de degradação para todas as amostras coletadas com diferentes rotações, ver Tabela 9. Novamente, pode ser observado que a amostra obtida com a rotação de 60 rpm apresentou o maior valor da constante de degradação ( $0,961 \text{ min}^{-1}$ ). Para uma melhor visualização dessas constantes, foi plotado um gráfico em forma de barra, com os valores das constantes de degradação em função da velocidade de rotação do coletor, sendo representado pela Figura 67.

Também é possível observar a partir da Tabela 9 os valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ). Quanto mais próximos de 1 forem esses valores mais próximo do modelo de pseudo-primeira ordem o modelo utilizado se encontra. Para dar continuidade nos estudos, a rotação do coletor de 60 rpm foi selecionada para a próxima etapa, devido apresentar a melhor constante de degradação fotocatalítica em relação as demais rotações.

**Figura 67:** Constantes de degradação da RhB para as fibras de TiO<sub>2</sub> processadas com diferentes rotações do coletor.



Fonte: próprio autor.

**Tabela 9:** Constantes de degradação da RhB para as fibras de TiO<sub>2</sub> processadas com diferentes rotações do coletor.

| Rotação do Coletor<br>(rpm) | K<br>(min <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|-----------------------------|---------------------------|----------------|
| 40                          | 0,0410                    | 0,9962         |
| 60                          | 0,0961                    | 0,9208         |
| 80                          | 0,0888                    | 0,9763         |
| 100                         | 0,0548                    | 0,9971         |
| 120                         | 0,0615                    | 0,9823         |

Fonte: Próprio autor.

## **5.2.4 EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NA FORMAÇÃO DAS FIBRAS**

### **5.2.4.1 MICROSCPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)**

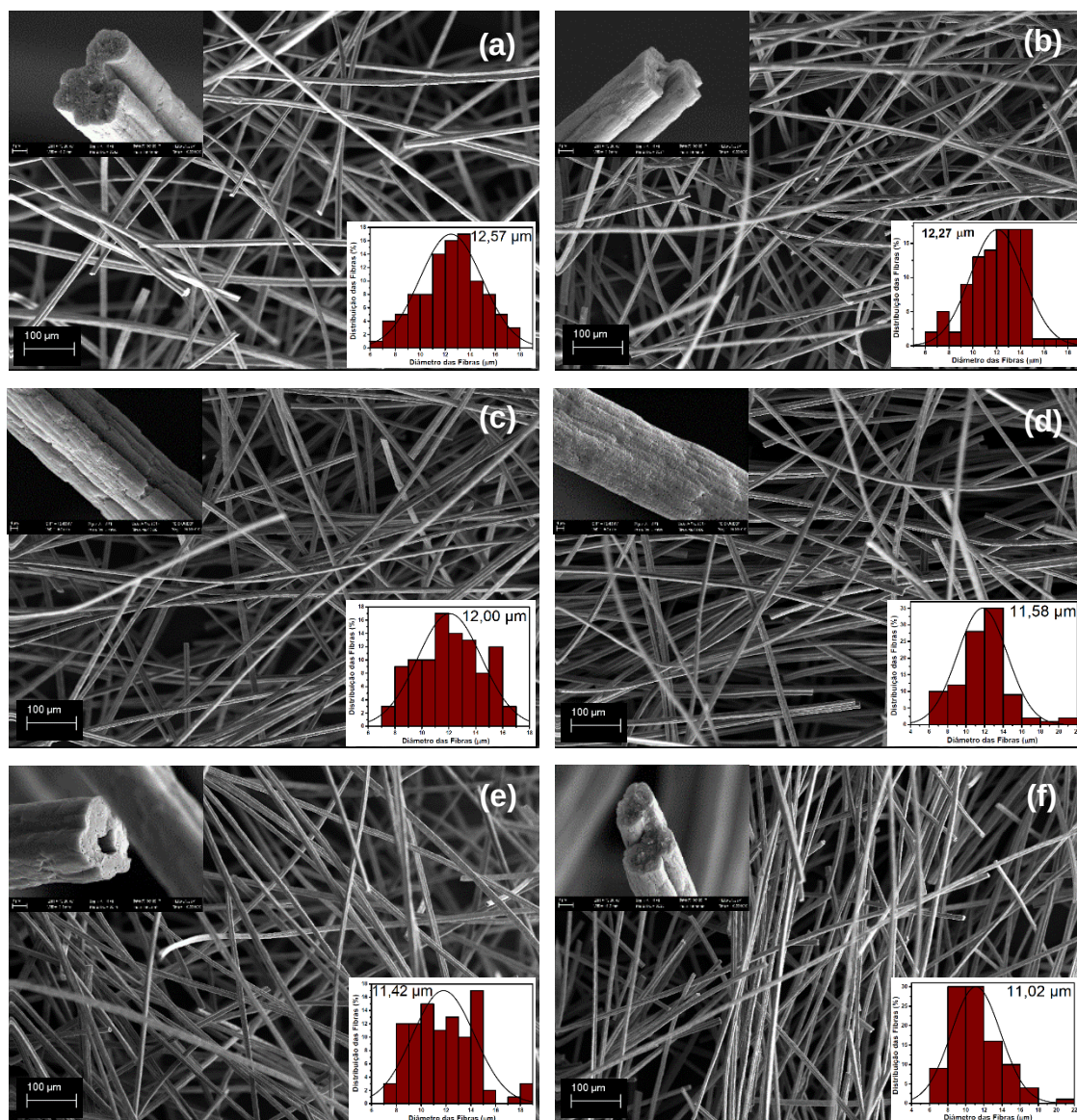
Nesta etapa foi selecionado a melhor variável, classificadas em termos de eficiência fotocatalítica e morfologia, de cada parâmetro estudado até o momento. Portanto, para dar sequência aos estudos foram selecionadas as seguintes variáveis: distância de trabalho de  $(35,00 \pm 0,05)$  cm, taxa de injeção de 53  $\mu\text{L}/\text{min}$  e rotação do coletor de 60 rpm. Esses parâmetros foram os mesmos utilizados para a obtenção da amostra apresentada pela Figura 61. Assim, as fibras foram fibradas novamente utilizando tais variáveis e após o processo de fiação foram tratadas termicamente a 500, 600, 700, 800, 900, e 1000 °C.

As micrografias das fibras obtidas; pós tratamento térmico; estão organizadas com ampliações de 10.000 vezes (canto superior esquerdo) e 250 vezes. Também estão ilustrados os histogramas com a distribuição dos diâmetros das fibras e o respectivo diâmetro médio, canto superior direito, de cada amostra, Figura 68 (a-f).

Analizando as morfologias das fibras, obtidas pós tratamento térmico, é possível observar que as temperaturas utilizadas não apresentaram influências significativas nas morfologias das mesmas. As fibras continuaram com a estrutura fibrosa, homogêneas, aleatoriamente dispersas, lisas, rugosas e sobrepostas em planos fibrosos.

Com relação ao diâmetro médio das fibras, foi possível observar que houve uma redução do mesmo com o aumento da temperatura utilizada durante o tratamento térmico. Foi identificado inicialmente o diâmetro médio na ordem de 12,57  $\mu\text{m}$  para as fibras tratadas termicamente a 500 °C, apresentando redução gradual de 12,27; 12,00; 11,58; 11,42 e 11,02  $\mu\text{m}$ , para as fibras tratadas termicamente a 600; 700; 800; 900 e 1000 °C, respectivamente. Estes resultados podem ser atribuídos à compactação e redução do volume do compósito em função do tratamento térmico realizado.

**Figura 68:** Micrografias das fibras puras de  $\text{TiO}_2$  obtidas após o tratamento térmico: **(a)** 500 °C, **(b)** 600 °C, **(c)** 700 °C, **(d)** 800 °C, **(e)** 900 °C e **(f)** 1000 °C.



Fonte: Próprio autor.

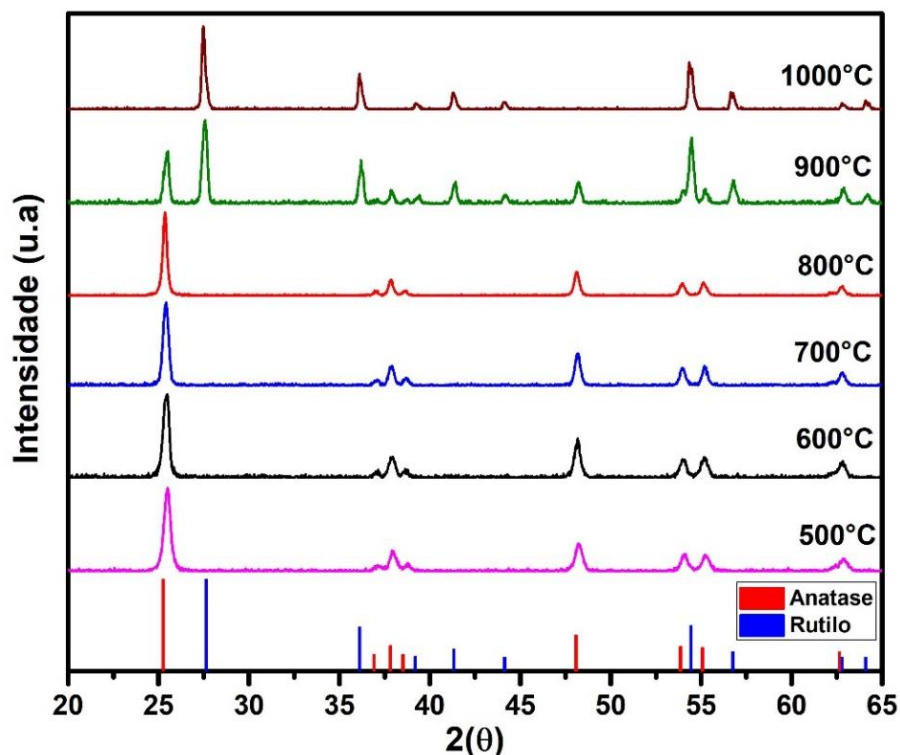
#### 5.2.4.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

As estruturas cristalinas das fibras puras de  $\text{TiO}_2$  foram analisadas com o auxílio da técnica de difração de raios X. Os difratogramas obtidos estão apresentados na Figura 69.

Analisando os difratogramas apresentados na Figura 69, observa-se que a variação da temperatura utilizada no tratamento térmico influenciou na fase cristalográfica das fibras. Nota-se que para as fibras tratadas termicamente a

500; 600; 700 e 800 °C, foi identificado picos característicos somente da fase anatase, tendo como principal pico  $2\theta = 25,3^\circ$ . Entretanto, para as fibras tratadas a 900 °C e a 1000 °C é nítido o surgimento dos picos da fase rutilo, tendo como principal pico característico  $2\theta = 27,3^\circ$ , este resultado corrobora com tais temperaturas utilizadas para tratamento térmico<sup>156,157</sup>.

**Figura 69:** Diagrama de raios X das fibras de  $\text{TiO}_2$  submetidas a diferentes tratamentos térmicos.



Fonte: Próprio autor.

A transição total da fase anatase para rutilo ocorre somente para as fibras submetidas ao tratamento térmico a 1000 °C, apresentando somente picos característicos da fase rutilo, Figura 69. Em termos de temperaturas de transições de fases do  $\text{TiO}_2$  de acordo com a literatura, considera-se que a fase anatase pura começa a se transformar irreversivelmente em rutilo, com tratamentos térmicos acima de 600 °C à atmosfera de ar. No entanto, devido ao uso de diferentes métodos para a determinação dessas temperaturas de transição, processamentos e matérias-primas, as temperaturas de transições relatadas para as transformações da fase anatase em rutilo podem variar na faixa de 400 a 1200 °C<sup>76,179</sup>. A cinética de transformação dessas fases é interpretada em termos de diversos parâmetros, como o tamanho da partícula;



forma da partícula, atmosfera, área de superfície, volume de amostra, taxa de aquecimento, natureza do recipiente da amostra, impurezas (de matérias-primas e container) e técnicas de medição<sup>76</sup>.

Para as fibras tratadas a 900 °C identifica-se coexistência das fases anatase e rutilo. Com o auxílio da Equação (19) é possível estimar os percentuais presentes das fases. Na Equação,  $W_R$  é definido como o percentual da fase rutilo presente na amostra e  $I_R$  e  $I_A$  representam, respectivamente, as intensidades dos picos de difração característicos da fase rutilo e anatase<sup>180,181</sup>.

$$W_R = \frac{I_R}{0,884I_A + I_R} \quad (18)$$

A partir da equação 19 foi possível definir o percentual da fase rutilo em 64,36 % e de 35,64 % para a fase anatase (Tabela 10). A partir do difratograma apresentado pela Figura 69 e com o auxílio da equação de Scherrer, Equação (16), também foi possível determinar de maneira aproximada o tamanho médio do cristalito para o TiO<sub>2</sub> nas fases cristalográficas anatase e rutilo, os dados também estão apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10:** Percentual das fases anatase e rutilo das fibras de TiO<sub>2</sub>, submetidas a diferentes tratamentos térmico.

| Tratamento   |         | Percentual    |         | Tamanho médio        |  |
|--------------|---------|---------------|---------|----------------------|--|
| Térmico (°C) |         | das fases (%) |         | dos Cristalitos (nm) |  |
| Temperatura  | Anatase | Rutilo        | Anatase | Rutilo               |  |
| 500          | 100     | 0             | 22,98   | ---                  |  |
| 600          | 100     | 0             | 25,26   | ---                  |  |
| 700          | 100     | 0             | 30,63   | ---                  |  |
| 800          | 100     | 0             | 36,73   | ---                  |  |
| 900          | 35,64   | 64,36         | 26,24   | 29,18                |  |
| 1000         | 0       | 100           | ---     | 46,86                |  |

Fonte: Próprio autor.

#### 5.2.4.3 PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS

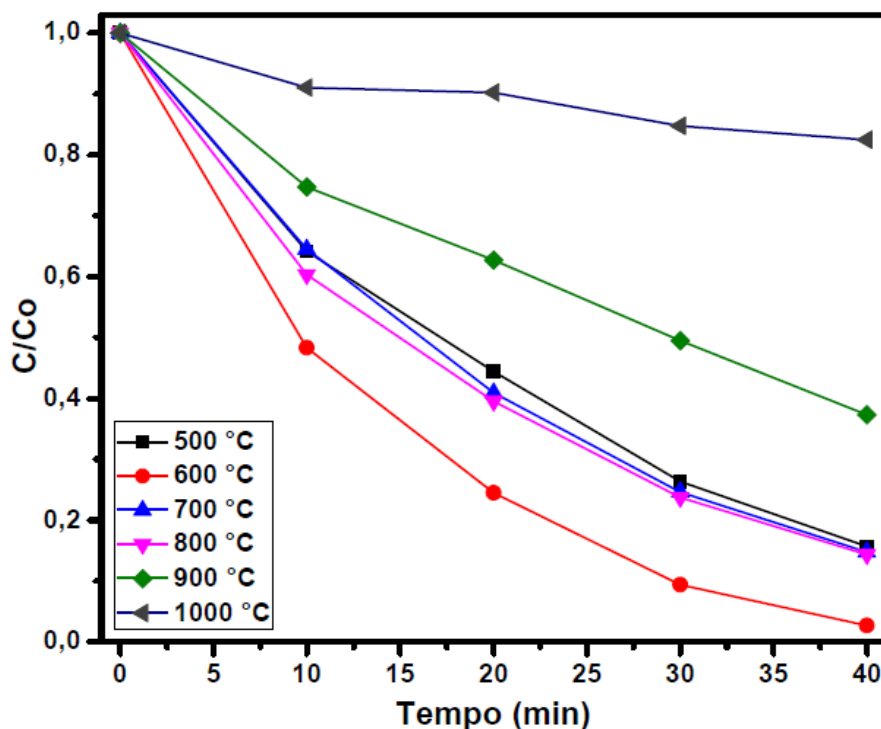
As degradações fotocatalíticas das fibras puras de  $\text{TiO}_2$  estão apresentadas na Figura 70. A partir desses resultados foi possível identificar que as fibras tratadas termicamente a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  apresentaram a melhor eficiência fotocatalítica, degradando totalmente o corante em 40 min. As demais fibras tratadas em  $500$ ;  $700$ ; e  $800\text{ }^\circ\text{C}$  apresentaram praticamente a mesma eficiência entre si, degradando aproximadamente 83% do corante. Por fim, as fibras tratadas a  $900$  e  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  contém as menores eficiências fotocatalíticas, apresentando percentuais de 60 % e 18 % respectivamente.

O difratograma apresentado pela Figura 69 ilustrou que as fibras submetidas ao tratamento térmico de  $500$  a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , são compostas somente pela fase anatase. Porém, a cinética de degradação das fibras demonstrou que as fibras tratadas a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  apresentou a melhor eficiência fotocatalítica em relação as demais amostras, Figura 70. Para as fases puras do  $\text{TiO}_2$  é geralmente aceito que a anatase é superior a rutilo em termos fotocatalíticos<sup>182</sup>. Porém, além dos polimorfos apresentarem fotoatividades variáveis, o tamanho do cristalito assim como, as orientações cristalográficas de um mesmo material também podem interferir no processo fotocatalítico. Apesar de um estudo intensivo do  $\text{TiO}_2$ , não há uma explicação totalmente aceita para as diferenças fotocatalíticas de diferentes polimorfos ou suas orientações de superfície<sup>182</sup>.

As propriedades de superfície desempenham um papel importante na adsorção de moléculas e subsequentemente na transferência de carga para a mesma. Mesmo contendo materiais com a mesma fase, as propriedades de superfícies podem conter diferentes orientações superficiais. As análises das propriedades de superfícies são complexas e podem ser subdivididas em efeitos químicos, interações de moléculas com defeitos superficiais, estrutura eletrônica da superfície e diferenças do potencial de superfície<sup>182</sup>.



**Figura 70:** Degradação fotocatalítica das fibras de TiO<sub>2</sub> tratadas termicamente sobre diferentes temperaturas.



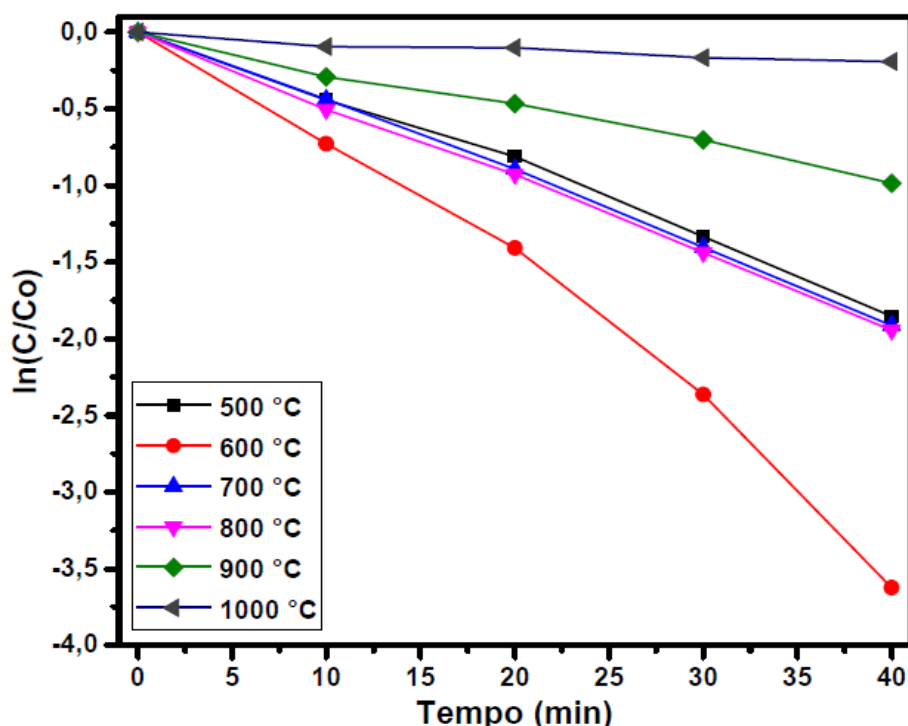
Fonte: Próprio autor

Como mencionado, as amostras tratadas a 900 e 1000 °C apresentaram uma eficiência fotocatalítica reduzida. Porém, as amostras sofreram uma redução fotocatalítica com o aumento do percentual da fase rutilo. Este resultado se deve à algumas propriedades da fase anatase que são superiores a fase rutilo, como áreas superficiais, tempo de vida e a mobilidade dos portadores de cargas fotoexcitados<sup>182,183</sup>.

Apesar das fibras tratadas termicamente a 900 °C apresentarem coexistência de fase, isso não significa, necessariamente, que a heterojunção foi formada no fotocatalizador<sup>184,185</sup>. Dentro de um determinado conjunto de protocolos de processamento que precisa ser realizado para a obtenção de fotocatalisadores de fase mista de TiO<sub>2</sub>, é necessária uma compreensão mais abrangente, do tempo de tratamento térmico, temperatura, composição química, distribuição do tamanho da partícula, distribuição do tamanho do aglomerado, morfologia dos grãos e morfologia dos aglomerados<sup>76</sup>.

Para uma melhor análise da eficiência fotocatalítica da cinética de degradação apresentada pelas fibras (Figura 70), foi realizado o modelo de pseudo-primeira, os dados obtidos estão apresentados na Figura 71. Novamente é possível observar que a fibras tratadas a 600 °C apresentaram a melhor eficiência fotocatalítica em relação as demais amostra.

**Figura 71:** Cinética de degradação da RhB das fibras de TiO<sub>2</sub> tratadas termicamente sobre diferentes temperaturas.



Fonte: Próprio autor.

A partir do gráfico da pseudo-primeira ordem (Figura 71), foi possível calcular os valores das constantes de degradação de cada amostra. Os valores obtidos estão listados na Tabela 11. Novamente é possível comprovar que a amostra tratada termicamente a 600 °C apresentou a melhor eficiência fotocatalítica, pois esta apresentou, entre as demais amostras, o maior valor da constante de degradação ( $K = 0,0888 \text{ min}^{-1}$ ).

Os valores das constantes de degradação para as amostras apresentado pela Tabela 11, foram plotados em um gráfico em forma de barra para melhor visualização da eficiência fotocatalítica de cada amostra, podendo novamente

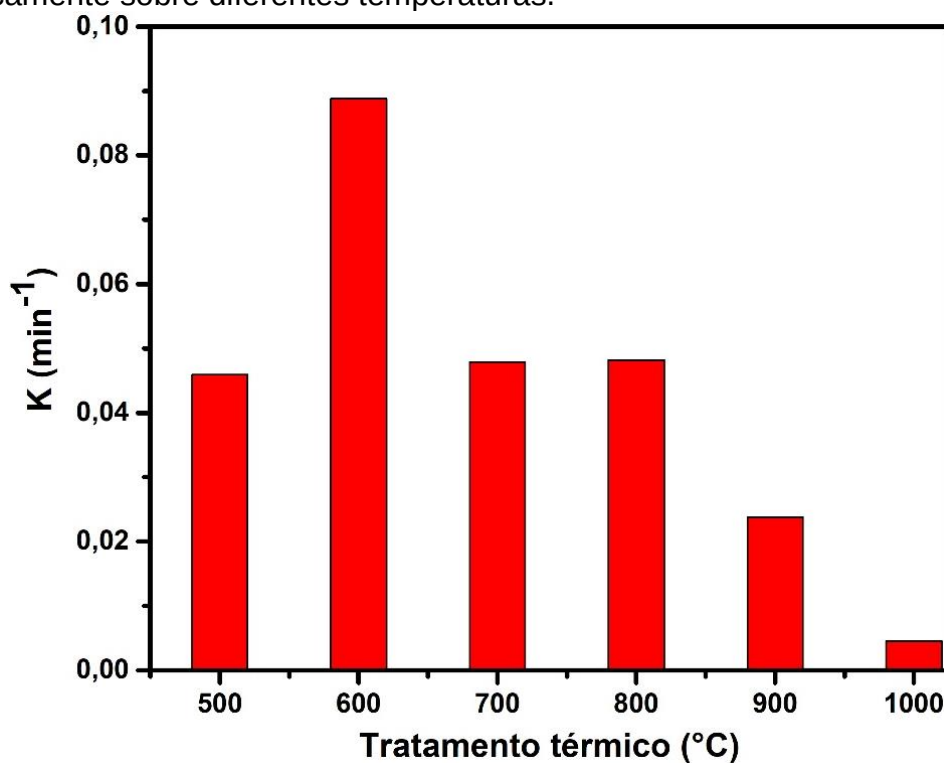
observar que as fibras tratadas a 600 °C apresentaram a melhor eficiência fotocatalítica entre as demais amostras, Figura 72.

**Tabela 11:** Constantes de degradação da RhB para as fibras de TiO<sub>2</sub> tratadas termicamente sobre diferentes temperaturas.

| Tratamento<br>térmico (°C) | K<br>(min <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|----------------------------|---------------------------|----------------|
| 500                        | 0,0459                    | 0,9940         |
| 600                        | 0,0888                    | 0,9763         |
| 700                        | 0,0479                    | 0,9982         |
| 800                        | 0,0482                    | 0,9988         |
| 900                        | 0,0238                    | 0,9922         |
| 1000                       | 0,0045                    | 0,9134         |

Fonte: Próprio autor.

**Figura 72:** Constantes de degradação da RhB para as fibras de TiO<sub>2</sub> tratadas termicamente sobre diferentes temperaturas.



Fonte: Próprio autor

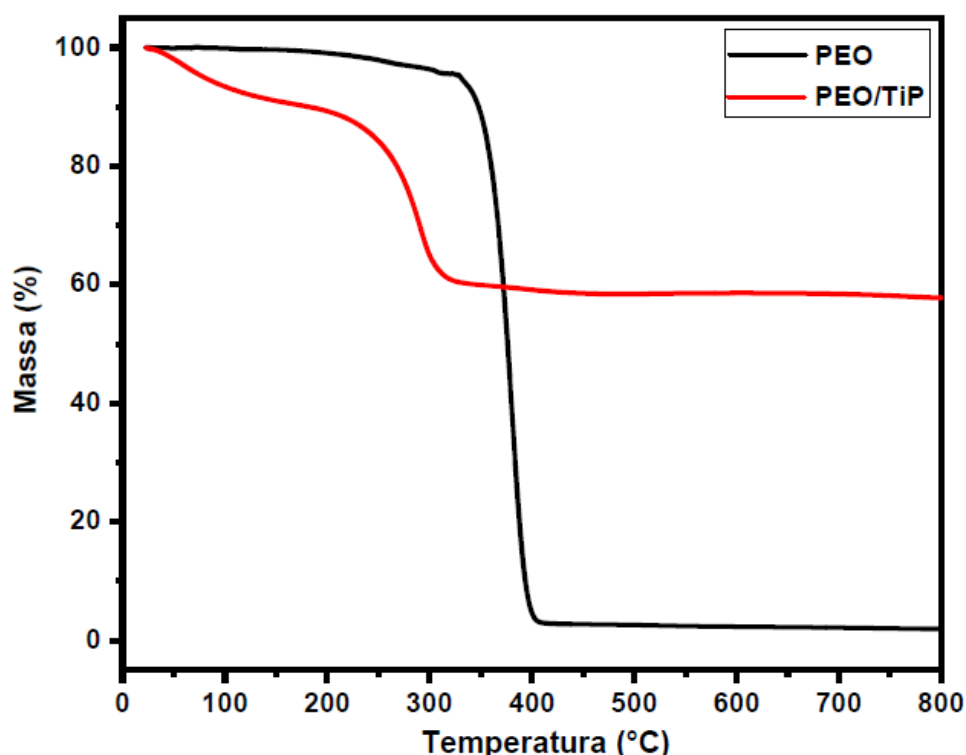
#### **5.2.4.5. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRIA (TG) E CALORIMETRIA EXPLOATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)**

As técnicas de TG e DSC, foram realizadas sobre as fibras puras de PEO e PEO/TiP, com o intuito de obter informações a respeito da decomposição e estabilidade térmica da matriz polimérica e também de identificar a influência da incorporação do precursor TiP no processo de degradação. Os resultados obtidos das técnicas de TG e DSC estão ilustrados nas Figuras 73 e 74, respectivamente.

Para a matriz polimérica (PEO), foi observado apenas um único evento de perda de massa correspondente à sua decomposição, Figura 73. O processo de perda ocorre em 327 °C, reduzindo sua intensidade até 405 °C, decompondo aproximadamente 92 % da amostra. Após este evento, o processo permanece estável até a temperatura final de 1000 °C, a estabilidade do processo é provavelmente devido ao ambiente inerte (fluxo de nitrogênio) no qual o teste foi conduzido<sup>186</sup>. Durante o processo de perda de massa do PEO, os principais produtos de sua decomposição são álcool metílico, álcool etílico, alceno, formaldeído, éteres não cíclicos, óxido de etileno, aldeído acético, água, CO e CO<sub>2</sub><sup>187</sup>. As fibras puras de PEO apresentaram apenas 2 % de resíduos a partir de 700 °C.

Para o compósito PEO/TiP é possível observar que a incorporação do precursor causou uma redução na temperatura inicial do processo de degradação da matriz polimérica, Figura 73. Para esse compósito dois eventos térmicos podem ser observados. O primeiro evento apresenta uma pequena perda de massa de aproximadamente 9 %, entre as temperaturas de 33 °C e 176 °C. Esta perda de massa se deve à perda de etanol e água<sup>188</sup>. O segundo processo de perda ocorre entre as temperaturas de 209 °C e 324 °C, correspondendo a uma perda de massa de aproximadamente 27 %. Esta redução de massa se deve a eliminação da parte orgânica da matriz polimérica<sup>186</sup>. Para este compósito foi possível localizar aproximadamente 58 % de resíduos a partir da temperatura de 700 °C.

**Figura 73:** Curvas de TG do PEO puro e do compósito PEO/TiP.

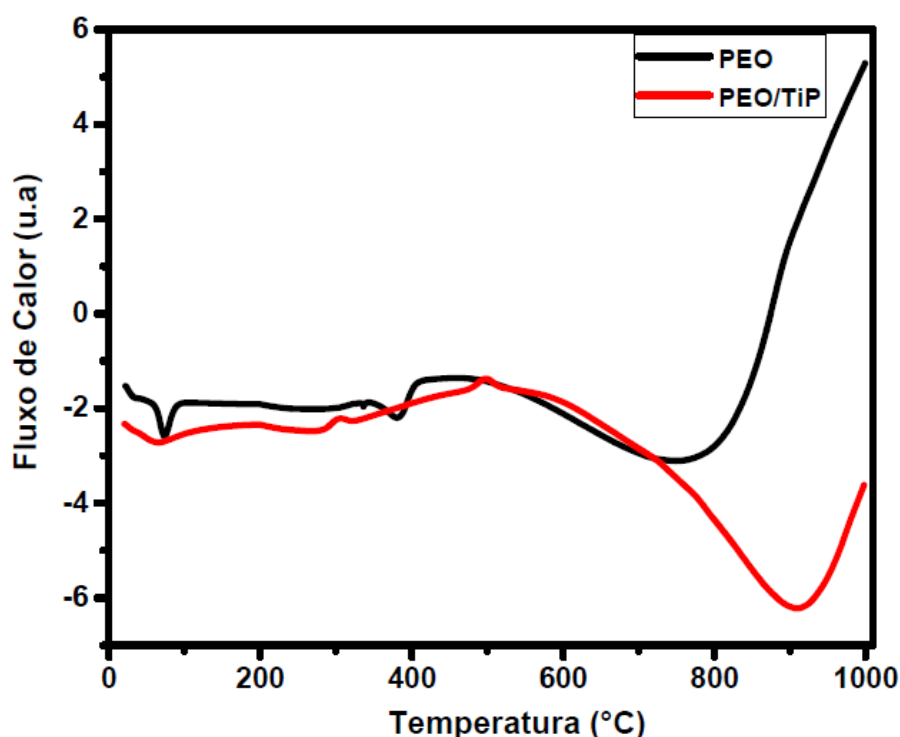


Fonte: Próprio autor.

A Figura 74 mostra os termogramas obtidos por DSC para a matriz PEO e para o compósito PEO/TiP. A única temperatura de fusão encontrada foi para matriz, correspondente ao pico endotérmico em 73 °C, o que está próximo dos valores obtidos na literatura<sup>186</sup>. Os picos endotérmicos apresentados pelas temperaturas de 336 e 400 °C são possivelmente causados pela decomposição do PEO, o que corrobora com a perda de massa apresentada pela curva do TG<sup>186</sup>, Figura 73.

Para o compósito PEO/TiP a curva de DSC apresenta o pico endotérmico entre as temperaturas de 24 °C e 116 °C, podendo ser atribuída a perda de etanol e água<sup>188</sup>, ver Figura 74. Os picos exotérmicos em 303 °C e 495 °C são atribuídos a transformação de fase de amorfo para a fase anatase do TiO<sub>2</sub><sup>189</sup>. Por fim, nota-se que o pico de decomposição referente a matriz polimérica em 800 °C, é alterado para 900 °C referente ao compósito PEO/TiP. Este fato demonstra que o resíduo do compósito é composto basicamente de TiO<sub>2</sub> (rutilo), corroborando com os dados do difratograma das fibras de PEO/TiP apresentados pela Figura 69.

**Figura 74:** Curvas de DSC do PEO puro e do compósito PEO/TiP.



Fonte: Próprio autor.

### 5.3 FIBRAS DE TiO<sub>2</sub>/Ag

Os fotocatalisadores apresentam uma redução em sua eficiência fotocatalítica em decorrência da rápida recombinação do par elétron-buraco. Como uma alternativa para tais problemas, estudos recentes demonstram que as propriedades fotocatalíticas do TiO<sub>2</sub> podem ser melhoradas com a adição de metais, tais como Pd, Ag e Au. Dentre os metais mais utilizados, a Ag além de melhorar a eficiência de fotocatalisadores possibilita aplicações nas áreas medicas, devido as propriedades antibacterianas<sup>190,191</sup>.

Neste estudo, fibras puras TiO<sub>2</sub>/Ag obtidas após tratamento térmico (rampa de aquecimento de 1 °C/min, até 600 °C e permanência de 4h), das fibras de PEO/TiP/Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, foram caracterizadas em função de sua morfologia, estrutura, eficiência fotocatalítica e propriedades térmicas.

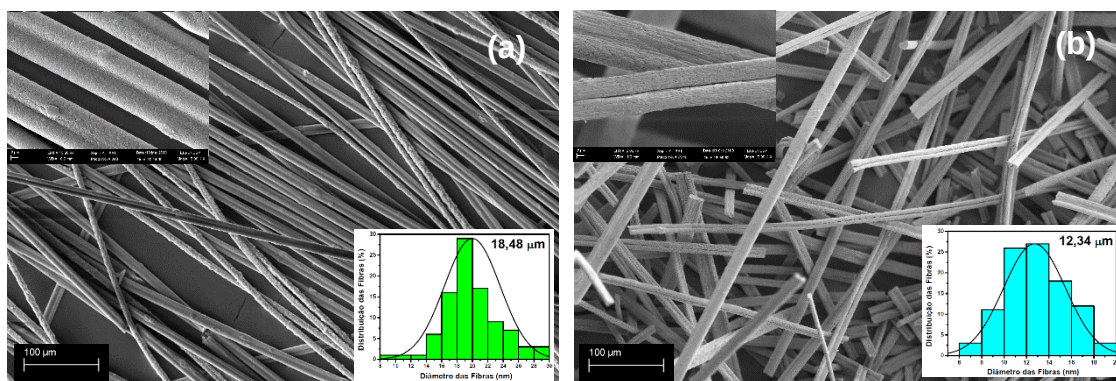
### 5.3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As morfologias dos compósitos de  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  foram estudadas com o auxílio da técnica de microscopia eletrônica de varredura e os resultados obtidos estão ilustrados nas Figuras 75 a 79. As micrografias foram organizadas com ampliações de 400 e 5.000 vezes (inset), também foi apresentado os histogramas com a distribuição dos diâmetros das fibras e o respectivo diâmetro médio (inset), de cada amostra. Os histogramas referentes as fibras sem tratamento térmico estão ilustradas com a cor verde e para as fibras obtidas pós tratamento térmico, os histogramas estão ilustrados com a cor azul.

As morfologias das fibras contendo as concentrações de 0,005; 0,010 e 0,050 g de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , antes e depois do tratamento térmico, estão apresentadas nas Figuras 75 a 77. As imagens demonstram que as fibras não apresentaram alterações morfológicas significativas, mantendo um perfil rugoso, sem aparecimento de contas ou aglomerados de solução. As fibras também estão aleatoriamente dispersas e sobrepostas umas sobre as outras. Nota-se que esses compósitos apresentaram não apenas formatos cilíndricos, mas também fibras retangulares e achatadas.

Nas Figuras 78 (a) e 79 (a) são mostradas as fibras contendo as maiores concentrações de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , 0,250 g e 0,500 g. As fibras sem tratamento térmico, quando comparadas com as fibras de menor concentração de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , são mais rugosas, no entanto, após tratamento térmico a rugosidade é reduzida, ver Figuras 78 (b) e 79 (b).

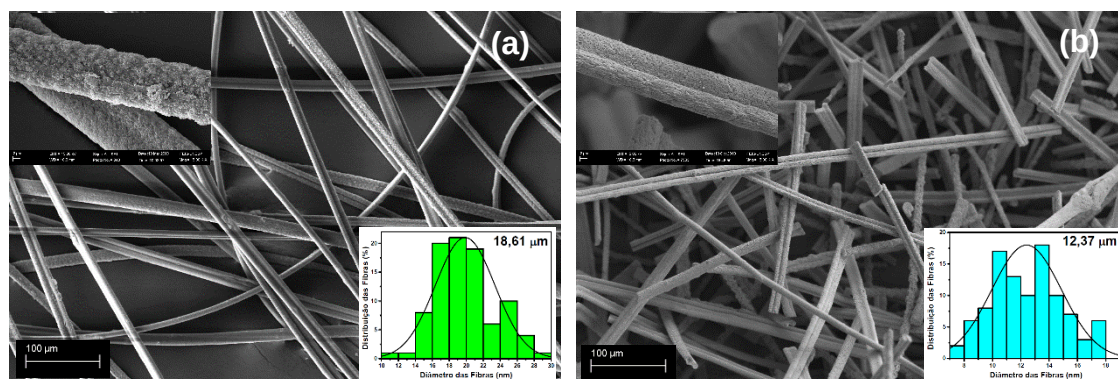
**Figura 75:** Micrografias das fibras de  $\text{TiO}_2$  contendo incorporação de 0,005 g de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ : **(a)** Sem tratamento térmico e **(b)** tratadas termicamente.



Fonte: Próprio autor.

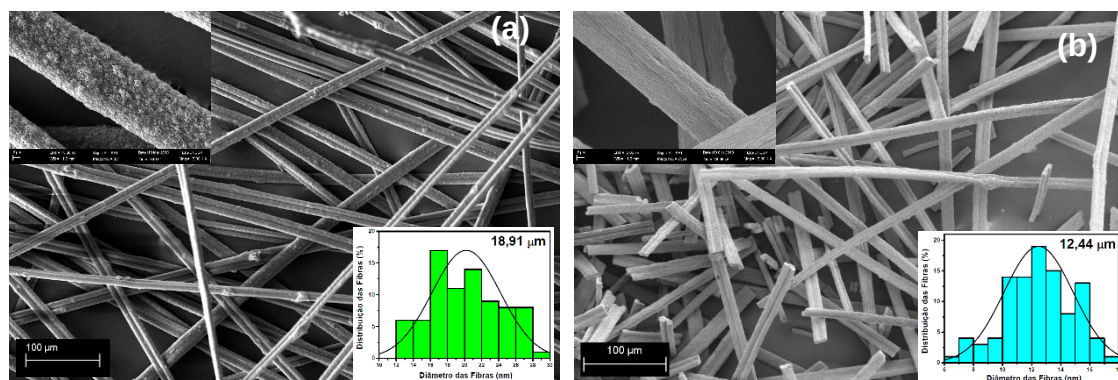


**Figura 76:** Micrografias das fibras de  $\text{TiO}_2$  contendo incorporação de 0,010 g de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ : **(a)** Sem tratamento térmico e **(b)** tratadas termicamente.



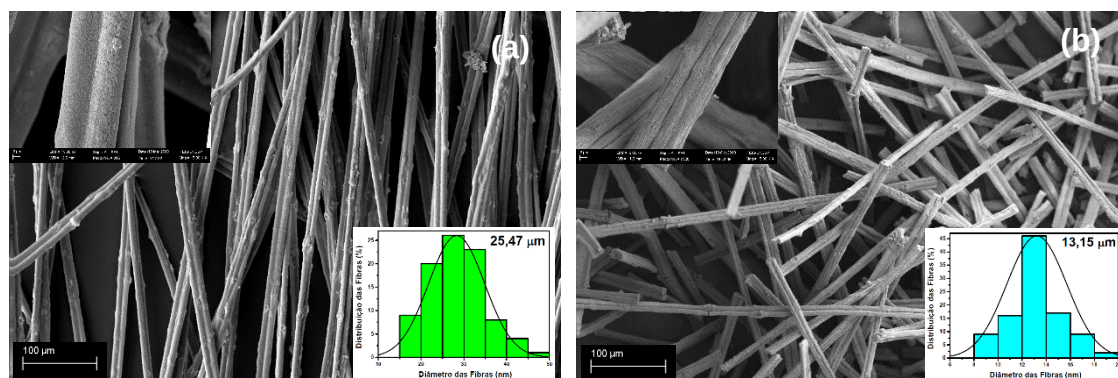
Fonte: Próprio autor.

**Figura 77:** Micrografias das fibras de  $\text{TiO}_2$  contendo incorporação de 0,050 g de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ : **(a)** Sem tratamento térmico e **(b)** tratadas termicamente.



Fonte: Próprio autor.

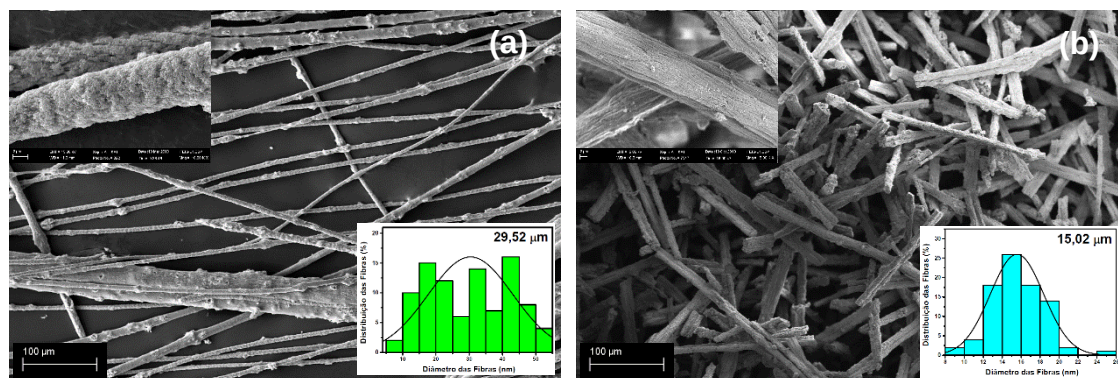
**Figura 78:** Micrografias das fibras de  $\text{TiO}_2$  contendo incorporação de 0,250 g de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ : **(a)** Sem tratamento térmico e **(b)** tratadas termicamente.



Fonte: Próprio autor.



**Figura 79:** Micrografias das fibras de  $\text{TiO}_2$  contendo incorporação de 0,500 g de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ : **(a)** Sem tratamento térmico e **(b)** tratadas termicamente.



Fonte: Próprio autor.

A partir dos histogramas das Figuras 75 a 79 é possível observar um aumento no diâmetro médio das fibras com o aumento da adição de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . No entanto, para uma melhor visualização desse resultado, os diâmetros médios de cada amostra foram plotados na Tabela 12.

**Tabela 12:** Diâmetro médio das fibras de  $\text{TiO}_2$  em função do aumento da concentração de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .

| Diâmetro médio ( $\mu\text{m}$ ) | Concentração de $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ (g) |
|----------------------------------|----------------------------------------------|
| 18,48                            | 0,005                                        |
| 18,68                            | 0,010                                        |
| 18,91                            | 0,050                                        |
| 25,47                            | 0,250                                        |
| 29,52                            | 0,500                                        |

Fonte: Próprio autor.

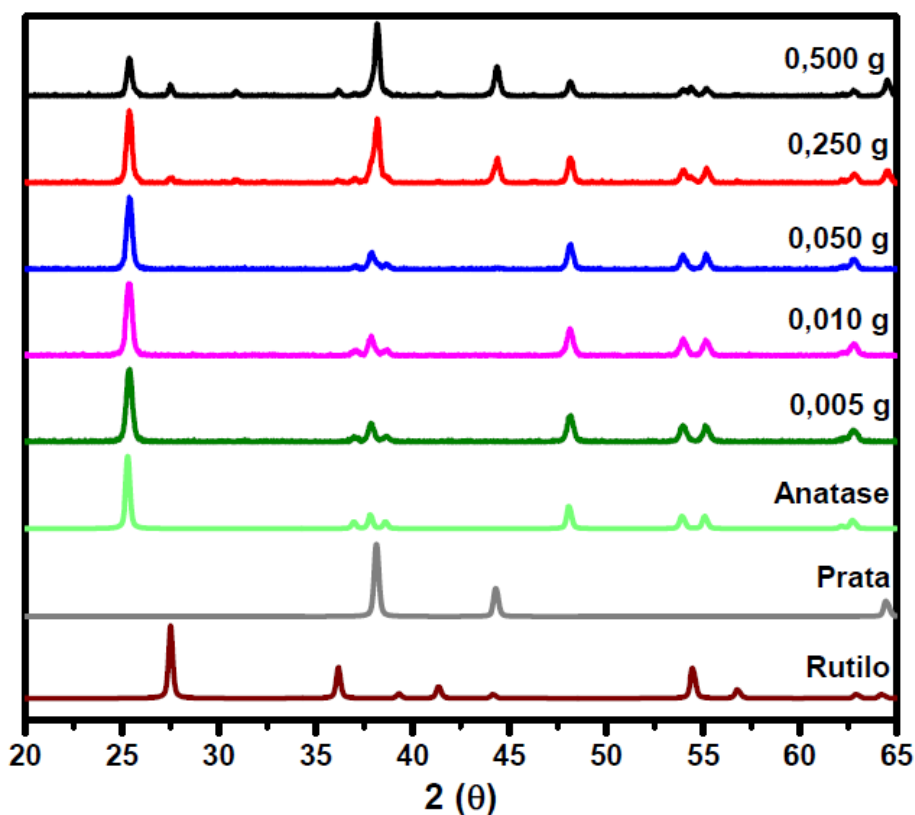
### 5.3.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

As estruturas cristalinas dos compósitos de  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  foram estudadas com o auxílio da técnica de difração de raios X. Os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 80. Analisando tais resultados, observa-se que as incorporações de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  contendo 0,005; 0,010; e 0,050 g, não afetaram a estrutura cristalina do  $\text{TiO}_2$ . O difratograma desses compósitos apresentaram picos característicos da fase anatase, tendo como principal pico  $2\theta = 25,3^\circ$ . Para os demais compósitos

foi possível identificar além da fase anatase, picos característicos da fase rutilo (com menores intensidades), tendo como principal pico  $2\theta = 27,3^\circ$ <sup>156,157</sup>. O resultado obtido mostra que o aumento da incorporação de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  promove a instabilidade da fase anatase<sup>192,193</sup>. As cartas referentes as fases anatase (carta nº 21-1272) e rutilo (carta nº 87-710) também foram plotadas, Figura 80.

Para os compósitos contendo 0,250 g e 0,500 g de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  foi o possível identificar picos característicos da prata em  $2\theta = 38,1^\circ$ ,  $2\theta = 44,6^\circ$  e  $2\theta = 64,7^\circ$ , referente aos planos (111), (200) e (220)<sup>112</sup>. Para melhor visualização dos resultados obtidos a carta cristalográfica da prata (carta nº 4-783) também foi plotada. Observa-se que o pico da prata localizado em  $2\theta = 38,1^\circ$  sobrepõe o pico referente a fase anatase do  $\text{TiO}_2$  para concentrações maiores do precursor de Ag, Figura 80. A partir deste difratograma conclui-se que microfibras de  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  foram obtidas pós tratamento térmico das fibras de  $\text{PEO}/\text{TiP}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$  fiadas pela técnica de FSS.

**Figura 80:** Difratograma de raios X dos compósitos de  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  contendo diferentes incorporações de nanopartículas de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .



Fonte: Próprio autor.

### 5.3.3 PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS

As degradações fotocatalíticas do corante RhB em função da eficiência fotocatalítica dos compósitos de  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  estão ilustrados na Figura 81. Como mencionado, a degradação do corante sem a presença do catalisador é de aproximadamente 8 % em 30 min de exposição à radiação ultravioleta, os resultados foram apresentados na Figura 41.

Analisando as degradações fotocatalíticas dos compósitos nota-se que o percentual de degradação do corante aumentou em função da diminuição da incorporação de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , até a concentração de 0,010 g, a qual apresentou a degradação total do corante. Os percentuais de degradação do corante RhB em função da diminuição das incorporações foram de 60%, 92%, 94 % e 100 %, para as incorporações de 0,500 g, 0,250 g; 0,050 g; e 0,010 g, Figura 81.

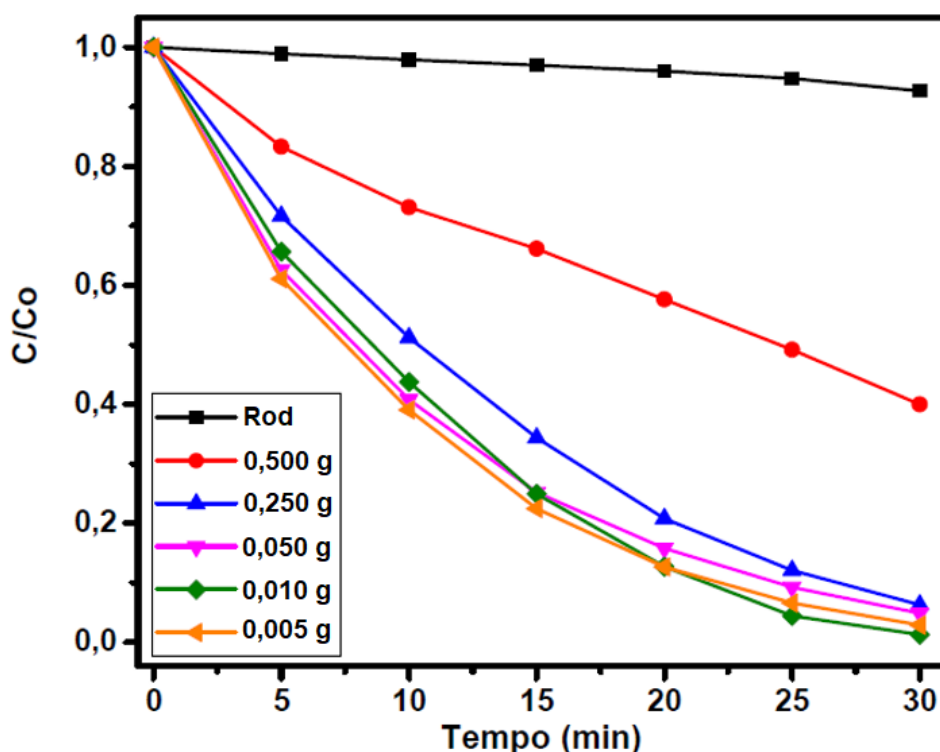
A amostra contendo apenas 0,005 g de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  foi sintetizada com o intuito de verificar se a o processo de degradação ainda iria evoluir com a diminuição da incorporação do precursor de Ag. Como apresentando, esse compósito degradou 96 % do corante no mesmo período de exposição à radiação, demonstrando que concentrações menores não irão contribuir para uma melhora da eficiência fotocatalítica do fotocatalizador. Portanto, em termos de eficiência fotocatalítica a amostra contendo 0,010 g apresentou a melhor degradação entre os compósitos.

Na seção 5.2 foi apresentado os resultados fotocatalíticos para a variação dos parâmetros na obtenção de fibras de  $\text{TiO}_2$ , como taxa de injeção, rotação do coletor, distância trabalho e tratamento térmico. Para todos os parâmetros mencionados, o melhor resultado fotocatalítico em termos de degradação do corante para as fibras puras de  $\text{TiO}_2$  foi obtido após o período de 40 min de exposição à radiação ultravioleta, ver Figura 85. Para o compósito  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  contendo 0,010 g de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , foi possível degradar a mesma concentração do corante em aproximadamente 30 min de exposição à radiação ultravioleta, apresentando um ganho de 10 min se comparado com as fibras de  $\text{TiO}_2$  puro.

A evolução da eficiência fotocatalítica do compósito  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  em relação ao catalizador de  $\text{TiO}_2$  puro, se deve ao fato das partículas de prata aprisionarem elétrons durante o processo de transferência eletrônica interfacial do semicondutor, que ocorre da banda de condução do  $\text{TiO}_2$  para as partículas de

prata. Esse processo de transferência eletrônica é responsável por prolongar o tempo de separação dos pares elétron/buraco. Assim, como os buracos possuem elevado potencial oxidativo e ficam disponíveis por mais tempo antes da recombinação, tem-se como consequência uma melhora na eficiência fotocatalítica do fotocatalizador<sup>194,195</sup>.

**Figura 81:** Degradação fotocatalítica do compósito de  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  contendo diferentes incorporações de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .



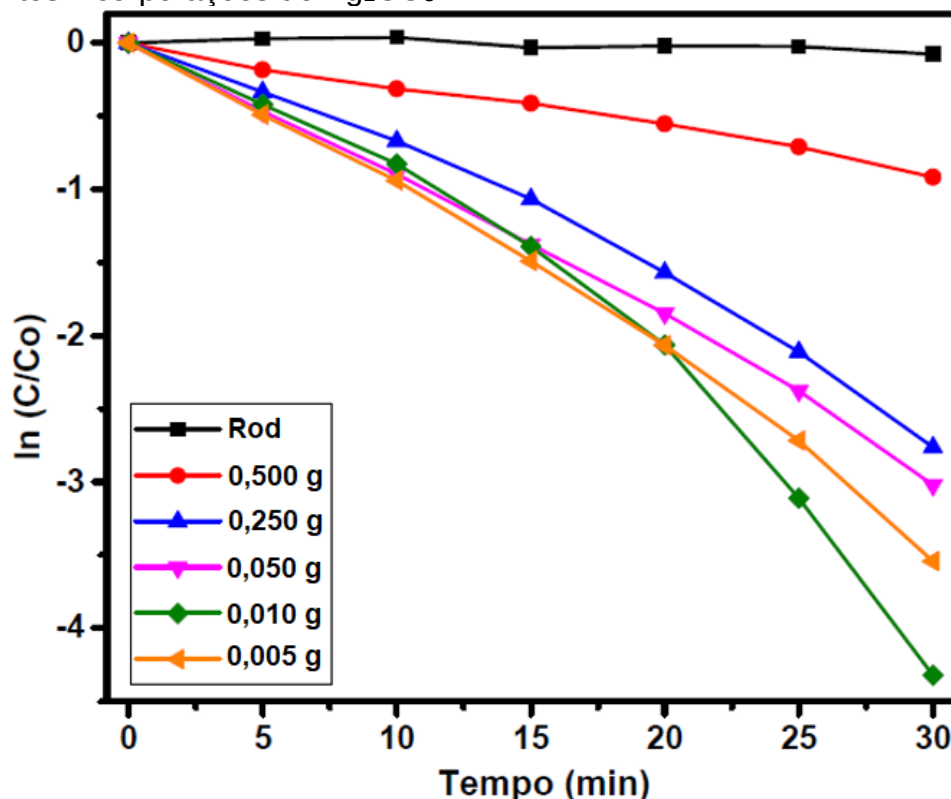
Fonte: Próprio autor.

Resultados semelhantes foram obtidos na literatura, HUSSAIN et al<sup>196</sup> estudaram propriedades fotocatalíticas do  $\text{TiO}_2$  quando incorporado partículas de prata. Esses pesquisadores conseguiram uma evolução fotocatalítica de até 32 % para o compósito em relação ao  $\text{TiO}_2$  puro, durante o mesmo intervalo de exposição à radiação ultravioleta. A incorporação de Ag não melhora apenas as propriedades fotocatalíticas dos compósitos, elas também contêm ação biocida, podendo destruir membranas celulares de micro-organismos como bactérias e fungos, mesmo na ausência de luz<sup>194,195</sup>.

Para investigar a cinética de degradação da RhB foi aplicado aos resultados, apresentados pela Figura 81, um modelo de pseudo-primeira ordem,

Figura 83. Para comprovar que o modelo utilizado se enquadra em um pseudo-primeira ordem, foi calculado o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), no qual, quanto mais próximo de 1 estiver os valores desses coeficientes, mais próximo do modelo de pseudo-primeira ordem os resultados estarão. Os valores dos coeficientes estão apresentados na Tabela 13.

**Figura 82:** Cinética de degradação da RhB das fibras de  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  contendo diferentes incorporações de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .



Fonte: Próprio autor.

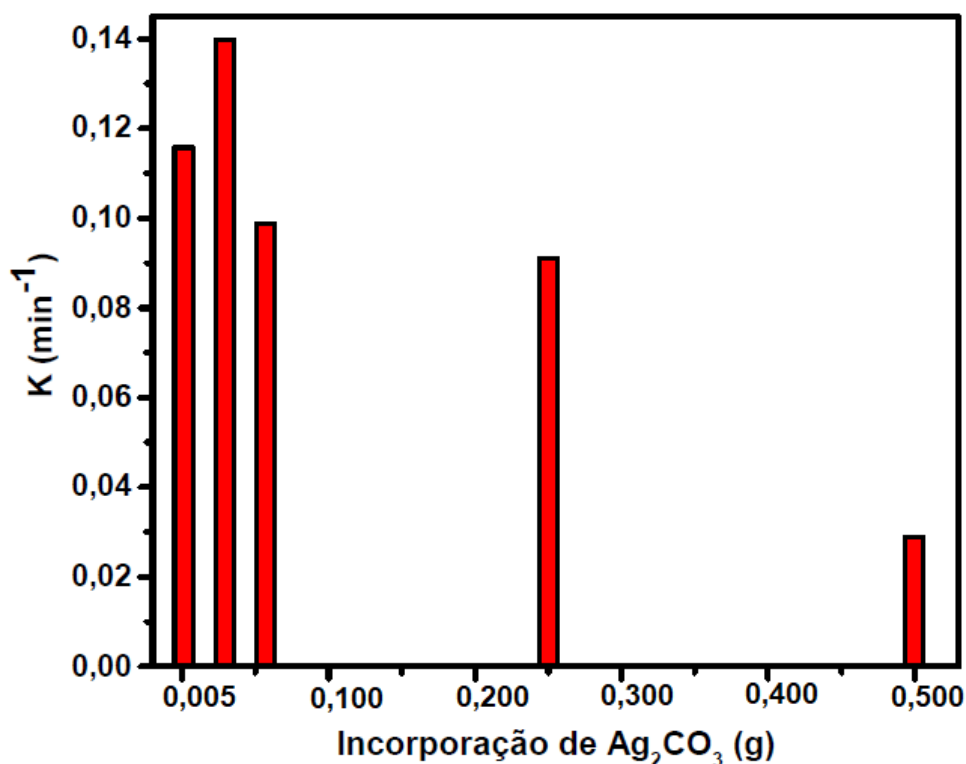
**Tabela 13:** Constantes de degradação das fibras de  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  contendo diferentes incorporações de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .

| $\text{Ag}_2\text{CO}_3$<br>(g) | K<br>( $\text{min}^{-1}$ ) | $R^2$  |
|---------------------------------|----------------------------|--------|
| 0,005                           | 0,1157                     | 0,9878 |
| 0,010                           | 0,1398                     | 0,9432 |
| 0,050                           | 0,0987                     | 0,9953 |
| 0,250                           | 0,0910                     | 0,9802 |
| 0,500                           | 0,0288                     | 0,9891 |

Fonte: Próprio autor.

Analisando os resultados apresentados na Tabela 13, pode-se observar novamente que o valor da constante de degradação “ $k$ ” das microfibras contendo 0,010 g de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  é o maior entre as demais amostras ( $0,1398 \text{ min}^{-1}$ ). Para melhor visualização das constantes obtidas de cada compósito, a Figura 84 apresenta um gráfico na forma de colunas dos valores dessas constantes em função da incorporação da incorporação de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .

**Figura 83:** Constantes de degradação das fibras de  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  contendo diferentes incorporações de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .



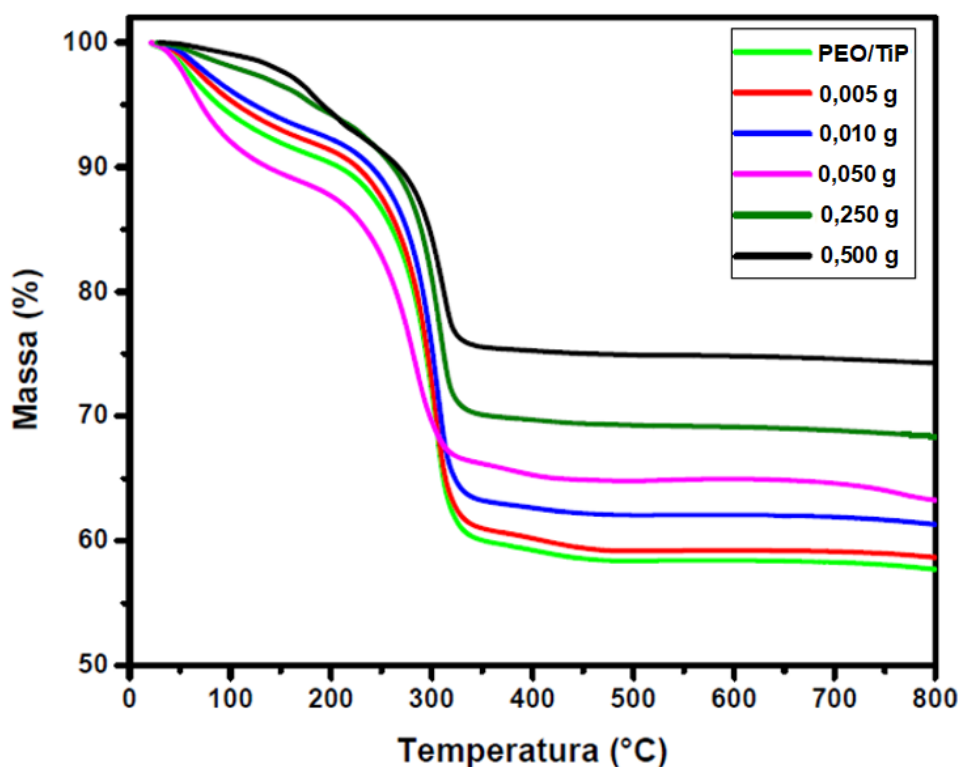
Fonte: Próprio autor.

#### 5.3.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

As técnicas de TG e DSC foram realizadas com o intuito de obter informações a respeito da decomposição e da estabilidade térmica da matriz polimérica quando incorporado os precursores TiP e  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 84 e 85.

As curvas de TG para as fibras de PEO/TiP e compósitos de PEO/TiP/Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> para diversas concentrações de Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> estão apresentadas na Figura 84. Como discutido na seção 5.2.4.5, a curva termogravimétrica referente as fibras de PEO/TiP apresentou dois eventos de degradação térmica. O primeiro ocorreu entre as temperaturas de 33 °C e 176 °C, apresentando uma perda de massa de 9 %, relacionada a perda de etanol e água<sup>188</sup>. O segundo processo ocorreu entre as temperaturas de 209 °C e 324 °C, contendo uma perda de massa de aproximadamente 27 %, devido a eliminação da parte orgânica da matriz polimérica<sup>186</sup>. As fibras puras de PEO/TiP apresentaram aproximadamente 58 % de resíduos (referente ao TiO<sub>2</sub>) a partir da temperatura de 700 °C.

**Figura 84:** Curvas de TG obtidas a partir dos compósitos de PEO/TiP e PEO/TiP/Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.



Fonte: Próprio autor.

Para os compósitos contendo a concentração de 0,005 g e 0,010 g de Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, é possível identificar o mesmo padrão de perda de massa das fibras de PEO/TiP. Entretanto, com diferentes percentuais residuais de TiO<sub>2</sub>/Ag identificados a partir de 700 °C, sendo de aproximadamente 59 % de resíduo

para a concentração de 0,005 de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  e 62 % para a concentração de 0,010 g. O compósito contendo 0,050 g de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , também apresentou dois processos de degradação térmica, o primeiro é identificado inicialmente entre 24 °C e 116 °C, contendo uma perda de apenas 8 % e o segundo processo ocorre entre 197 °C e 327 °C, apresentando uma perda de 21 %. Para essa amostra foi identificado um percentual residual (composto basicamente de  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ ) de 64 % a partir de 700 °C.

Para amostra contendo a concentração de 0,250 g de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , tem-se um processo praticamente contínuo de perda, que se inicia na temperatura de 47 °C e intensifica-se a partir de 209 °C até 314 °C, correspondendo uma perda de massa de 30 %. Para essa amostra foi identificado 66% de resíduo a partir de 700 °C. Por fim, o compósito contendo 0,500 g de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  apresentou a menor intensidade de perda de massa entre as amostras. Para este processo, também foi identificado uma degradação contínua a partir de 63 °C, intensificando a partir de 201 °C e finalizado em 308 °C, apresentando uma perda de massa de aproximadamente 24 % e um percentual residual de aproximadamente 72 % a partir de 700 °C, Figura 84.

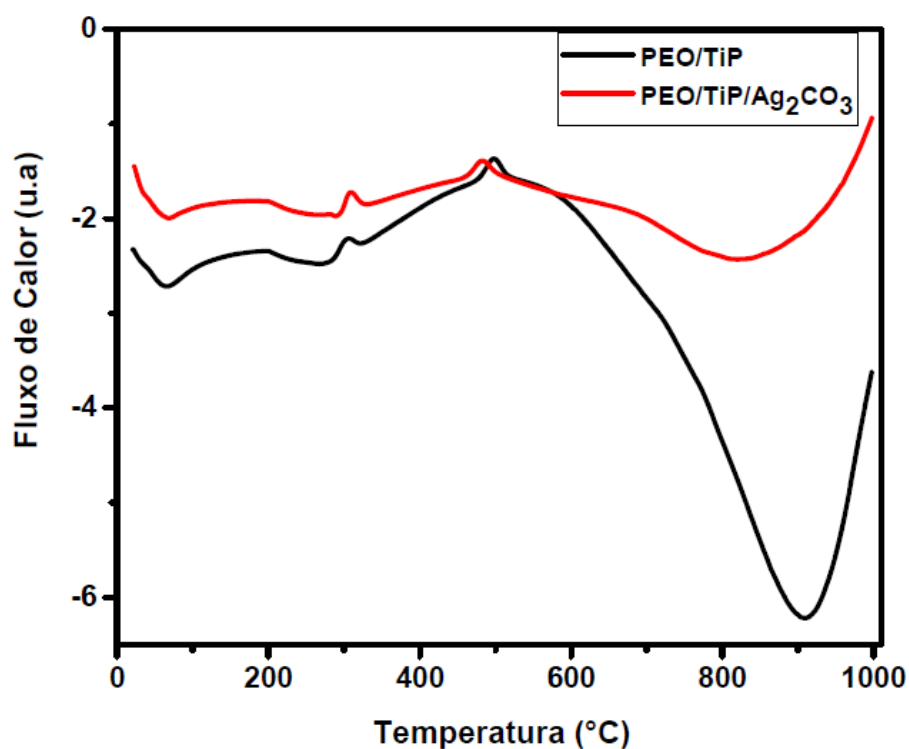
A Figura 86 mostra os termogramas obtidos por DSC para os compósitos de PEO/TiP e PEO/TiP/ $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . Das amostras contendo diferentes concentrações do precursor de Ag, somente a contendo 0,010 g de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  foi submetida a técnica de DSC, visto que esta apresentou melhor resultado fotocatalítico. Portanto, a técnica de DSC foi aplicada com o intuito de identificar possíveis transições de fases do fotocatalizador em função da incorporação do precursor de prata.

A partir dos dados obtidos é possível observar que a incorporação do precursor Ag não apresentou influências significativas na transição de fases do compósito de PEO/TiP. Assim, tem-se que o pico endotérmico obtido na temperatura de 33 °C, é atribuído à perda de etanol e água<sup>188</sup>. Os picos exotérmicos em 303 °C e 495 °C são atribuídos ao  $\text{TiO}_2$ <sup>196</sup> e a cristalização da Ag<sup>197</sup>. Esses dados estão de acordo com o difratograma apresentado pela Figura 80, no qual demonstra que as fibras de PEO/TiP/ $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  tratadas a 600 °C apresentaram picos característicos da Ag (somente para as amostras com concentrações elevada de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ) e da fase anatase do  $\text{TiO}_2$ .



Como mencionado na Figura 74, o compósito PEO/TiP apresenta uma decomposição total do resíduo polimérico em aproximadamente 900°C, restando somente TiO<sub>2</sub> na fase rutilo. No entanto, para o compósito contendo PEO/TiP/Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nota-se uma decomposição residual menos intensa, devido a presença de TiO<sub>2</sub> (fase rutilo) e Ag, Figura 85.

**Figura 85:** Curvas de DSC obtidas para os compósitos de PEO/TiP e PEO/TiP/Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.



Fonte: Próprio autor

## **6. FIBRAS COM PROPRIEDADES MAGNÉTICAS**

Utilizando a técnica de FSS também foi possível obter fibras poliméricas com propriedades magnéticas. A combinação entre as propriedades magnéticas e poliméricas permitem que esses compósitos atuem nas mais diversas áreas de aplicações como em biologia, medicina<sup>198</sup>, ciência do solo, geologia e mineralogia<sup>20</sup>, química ambiental e geoquímica<sup>199</sup>.

Neste trabalho mantas fibrosas de PVDF contendo diferentes concentrações de nanopartículas de Ni e  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ , foram obtidas com sucesso pela técnica de FSS. As fibras foram caracterizadas em função de sua estrutura cristalina e em termos de suas propriedades morfológicas, térmicas e magnéticas.

### **6.1 FIBRAS DE PVDF COM INCORPORAÇÃO DE Ni**

#### **6.1.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA**

As Figuras de 86 e 87 ilustram as micrografias das fibras de PVDF contendo incorporações de nanopartículas de Ni ( $\leq 100$  nm), nas quantidades de 0,01 e 0,10 g. As micrografias estão organizadas com ampliações de 10.000 vezes, 400 vezes e com os histogramas contendo a distribuição dos diâmetros das fibras e o respectivo diâmetro médio de cada amostra (canto superior direito).

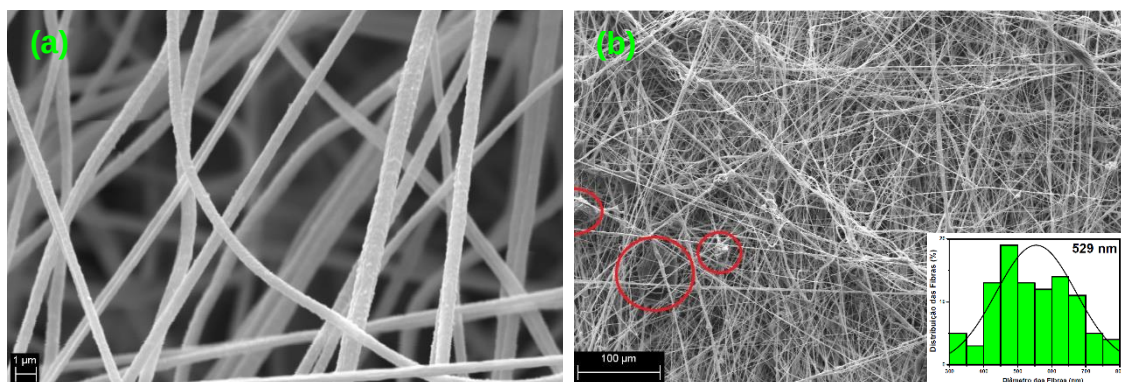
Como discutido na Figura 32 (a-b), a manta de PVDF puro apresentou fibras aleatoriamente dispersas, homogêneas, lisas, sem uma orientação preferencial, com formatos cilíndricos e sobrepostas umas sobre as outras em planos fibrosos. Para essa matriz o diâmetro médio calculado foi de 412 nm. Para as mantas contendo incorporações de nanopartículas de Ni foi possível observar que as características morfológicas das fibras de PVDF puro foram mantidas, Figuras 86 e 87.

No entanto, os compósitos de PVDF/Ni também apresentaram a formação de contas que aumentam em função do aumento da incorporação das nanopartículas de Ni. A formação de contas pode ser consequência de

interrupções do fluxo de solução durante o processo de fiação que aumentou com o aumento da concentração de Ni. Para uma melhor visualização, algumas contas foram destacadas por círculos vermelhos, Figuras 86 e 87.

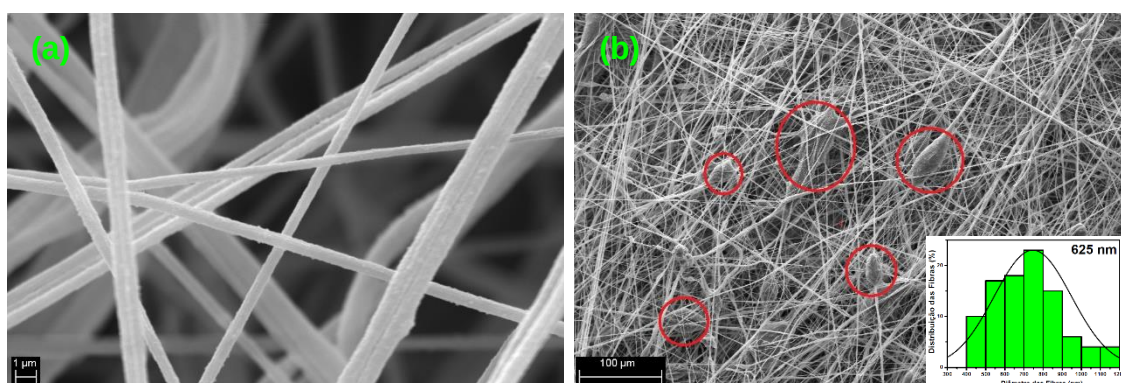
Com relação ao diâmetro médio das fibras de PVDF/Ni, verifica-se a partir dos histogramas o aumento do diâmetro médio em função do aumento da incorporação das nanopartículas de Ni. As fibras contendo incorporações de 0,01 g de nanopartículas apresentaram um diâmetro médio de 529 nm e para as fibras contendo 0,10 g de Ni, o diâmetro médio obtido foi de 625 nm.

**Figura 86:** Micrografias da manta de PVDF contendo incorporação de 0,01 g de nanopartículas de Ni. Ampliações: (a) 10.000 vezes e (b) 400 vezes.



Fonte: próprio autor.

**Figura 87:** Micrografias da manta de PVDF contendo incorporação de 0,10 g de nanopartículas de Ni. Ampliações: (a) 10.000 vezes e (b) 400 vezes.



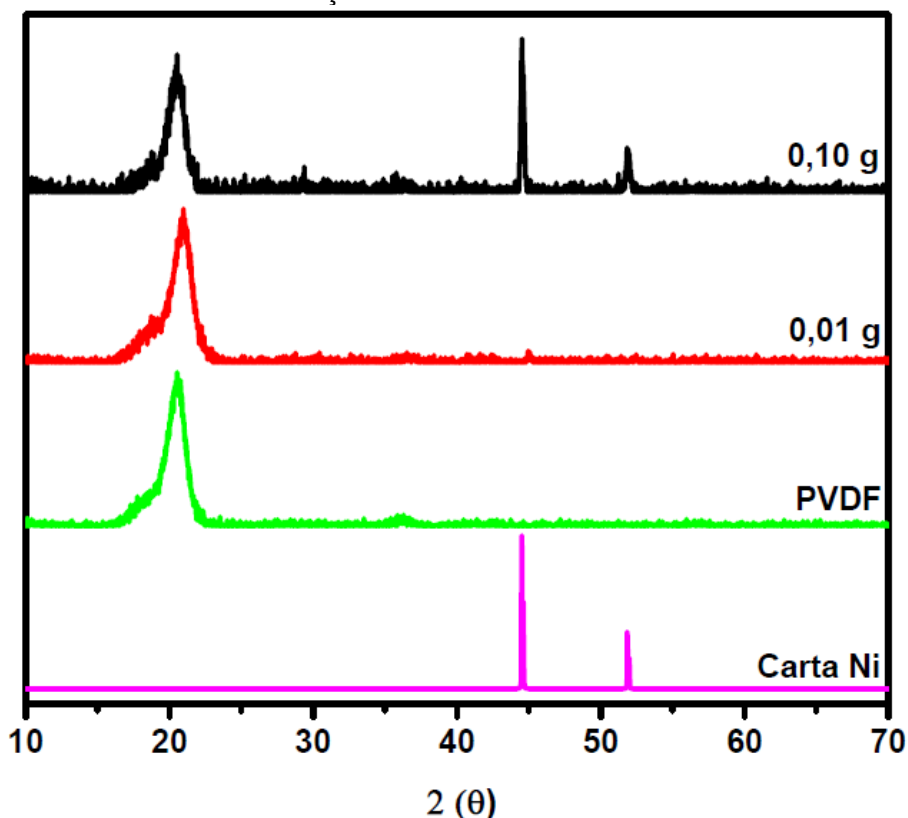
Fonte: próprio autor.

### 6.1.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A Figura 88 ilustra os difratogramas de raios X das fibras de PVDF puro e do compósito de PVDF/Ni. Analisando os dados obtidos, nota-se para a manta de PVDF puro o pico  $2\theta = 20,6^\circ$  relativo ao plano (100) e correspondente a fase  $\beta$  polar do PVDF<sup>154,155</sup>, como já discutido na seção 6.1.2 (Figura 38). As fibras contendo a incorporação de 0,01 g de Ni não apresentaram alterações estruturais significativas, mantendo a fase  $\beta$  do PVDF. Porém, é possível identificar, com baixa intensidade, o pico característico das nanopartículas de Ni, identificado em  $2\theta = 44,5^\circ$  correspondente ao plano (111).

Para o compósito de PVDF/Ni contendo a incorporação de 0,10 g de nanopartículas de Ni, são identificados, além do PVDF, os picos característicos do Ni em  $2\theta = 44,56^\circ$  e  $2\theta = 51,92^\circ$ , correspondentes aos planos (111) e (200). Para a melhor visualização e comprovação da incorporação dessas nanopartículas na matriz polimérica, a carta cristalográfica do Ni (ICSD 64989 PDF 87-712) também foi adicionada, ver Figura 88.

**Figura 88:** Difratograma das fibras de PVDF e dos compósitos PVDF/Ni contendo diferentes concentrações de Ni.



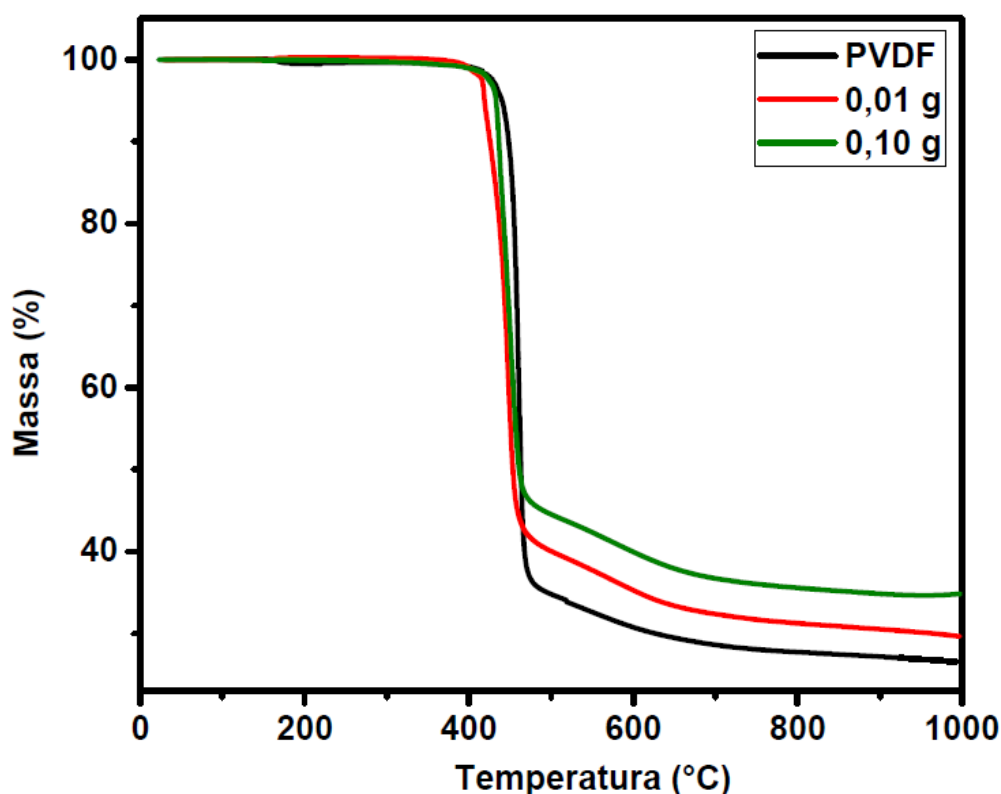
Fonte: próprio autor.

### 6.1.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DIFERENCIAL (DTG)

As análises de TG e DTG foram realizadas nas fibras de PVDF puro e nos compósitos de PVDF/Ni, com o intuito de obter informações a respeito da decomposição e da estabilidade térmica das fibras puras e com adição de nanopartículas de Ni.

Nos resultados mostrados na Figura 89 a curva de degradação para o PVDF puro apresentou uma pequena perda de massa a 160 °C. Essa perda está associada com impurezas voláteis residuais do PVDF<sup>161</sup>. Para temperaturas maiores, identifica-se apenas um estágio de decomposição com perda de massa de 58% entre 420 °C e 460 °C. A partir de 700 °C a manta de PVDF apresentou cerca de 28% de resíduo.

**Figura 89:** Análises de TG para a manta de PVDF puro e para os compósitos PVDF/Ni contendo diferentes incorporações de nanopartículas de Ni.



Fonte: Próprio autor.

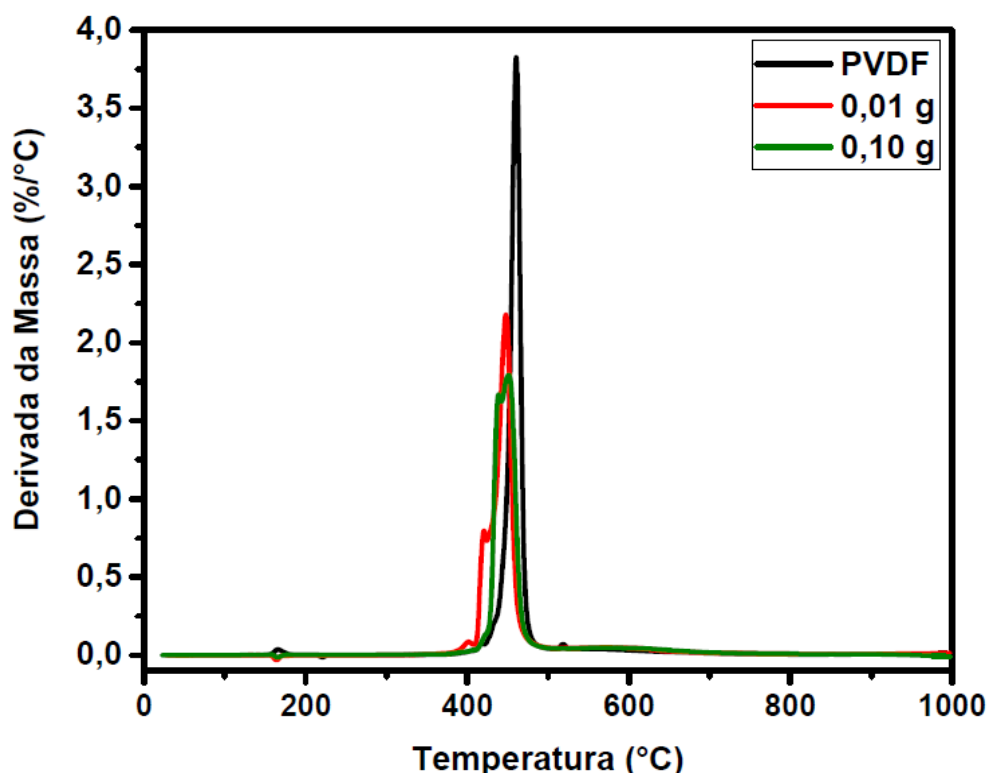
Para os compósitos de PVDF/Ni verifica-se que o processo de decomposição permaneceu com apenas um estágio de degradação, mantendo o padrão de degradação da matriz polimérica. As fibras contendo 0,01 g de Ni, apresentaram entre 411 °C e 465 °C apenas um estágio de perda de massa, correspondendo a 54 %. Para esta concentração foi identificado um percentual de 32 % de resíduos a partir de 700 °C. Para o compósito contendo 0,10 g de Ni, apresenta uma curva de degradação entre 422 °C e 474 °C, perdendo aproximadamente 51 % de massa. Para esse compósito foi identificado um percentual de 36 % de resíduos (referente ao Ni) a partir de 700 °C, Figura 89.

Analisando as curvas de TG apresentadas na Figura 89, é possível observar graficamente que as perdas de massas das fibras são menores em função da incorporação de Ni, de 58 % referente as fibras puras de PVDF a 51 % para o compósito contendo 0,10 g de Ni. Também é possível observar que os percentuais residuais (referente ao Ni) dos compósitos aumentaram em função do aumento da concentração de Ni, de 32% para o compósito contendo 0,01 g, para 36% referente a amostra contendo 0,10 g de Ni.

Para uma melhor análise das curvas de degradação obtidas pela técnica de TG, foram plotadas as curvas obtidas pela técnica de DTG, os resultados estão apresentados na Figura 90. Analisando o pico da primeira derivada é possível observar que os compósitos apresentaram temperaturas de degradação muito próximas entre si, o que corrobora com os resultados obtidos pela técnica de TG. Para as fibras puras de PVDF e para os compósitos contendo as incorporações de 0,01 g e 0,10 g de nanopartículas de Ni, o pico da primeira derivada para cada amostras foi localizado em 460°, 445° e 450° C, respectivamente.

Analisando as curvas de DTG apresentadas na Figura 90, é possível observar graficamente que a intensidade das derivadas de massas diminuem com o aumento da concentração de Ni, esse dado corrobora com a figura 90, na qual apresenta uma perda de massa menor em função do aumento da concentração das nanopartículas, identificando também maiores percentuais residuais referente ao Ni.

**Figura 90:** Análises de DTG para a manta de PVDF puro e para os compósitos de PVDF contendo diferentes incorporações de nanopartículas de Ni.



Fonte: Próprio autor.

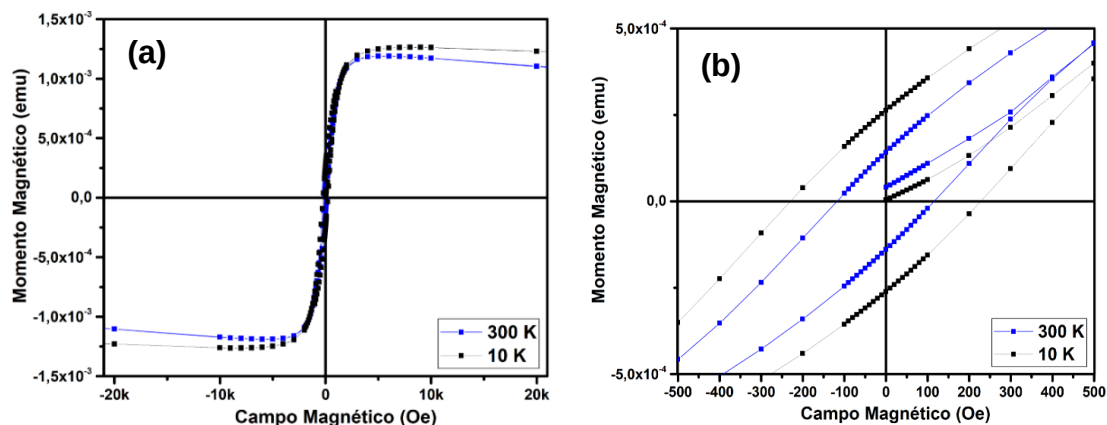
#### 6.1.4 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

As Figuras 91 e 92 exibem as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado ( $M_v H$ ), medidas na temperatura de 10 K e 300 K, para as fibras de PVDF/Ni contendo as concentrações de 0,01 g e 0,10 g de nanopartículas de Ni. As amostras apresentaram comportamento ferromagnético e os valores obtidos de campo coercivo, magnetização remanente e magnetização de saturação estão listados na Tabela 14.

Os resultados obtidos das curvas de histerese para os compósitos de PVDF/Ni mostram um aumento do campo coercivo ( $H_c$ ) em função do aumento da concentração de Ni e em função da diminuição da temperatura, quando comparado com os resultados à alta temperatura. Este aumento em  $H_c$  em função da temperatura é motivado pela redução da influência térmica na orientação dos dipolos magnéticos<sup>200</sup>. Também podemos observar que há uma

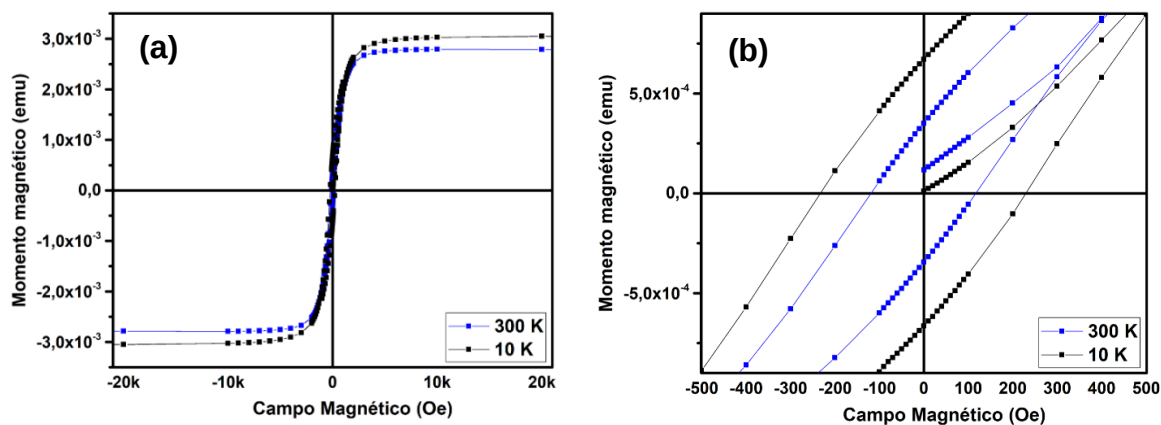
pequena variação no valor da  $M_s$  em função da temperatura, no entanto a maior variação é observada com o aumento da concentração de Ni.

**Figura 91:** (a) Medidas de  $M_v$ sH sobre as temperaturas de 10 K e 300 K, para a amostra de PVDF/Ni contendo 0,01 g de Ni. (b) Ampliação da região menor campo magnético aplicado.



Fonte: Próprio autor.

**Figura 92:** (a) Medidas de  $M_v$ sH sobre as temperaturas de 10 K e 300 K, para a amostra de PVDF/Ni contendo 0,10 g de Ni. (b) Ampliação da região menor campo magnético aplicado.



Fonte: Próprio autor.



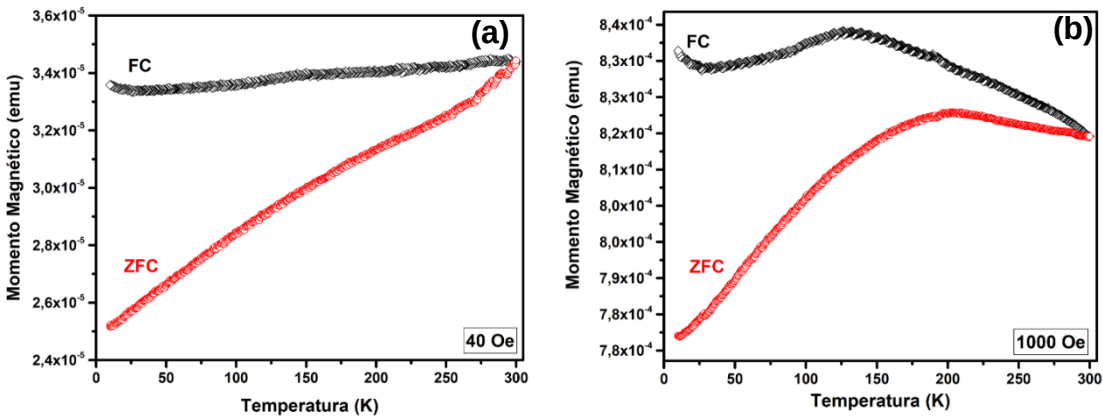
**Tabela 14:** Valores do campo coercivo ( $H_c$ ), magnetização de saturação ( $M_s$ ), magnetização remanente ( $M_r$ ) e campo de saturação ( $H_s$ ), obtidos para amostras contendo 0,01 g e 0,10 g de Ni.

| Concentração (Ni)                    | 0,01 g |        | 0,10 g |        |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Parâmetros                           | 10 K   | 300 K  | 10 K   | 300 K  |
| Coer. ( $H_c$ ) (Oe)                 | 227,08 | 114,22 | 229,36 | 116,51 |
| Mag. Sat. ( $M_s$ ) ( $10^{-3}$ emu) | 1,24   | 1,19   | 3,02   | 2,79   |
| Mag. Rem. ( $M_r$ ) ( $10^{-4}$ emu) | 2,62   | 1,37   | 6,67   | 3,55   |
| Campo Sat. ( $H_s$ ) (kOe)           | 8,00   | 8,00   | 20,00  | 20,00  |

Fonte: Próprio autor.

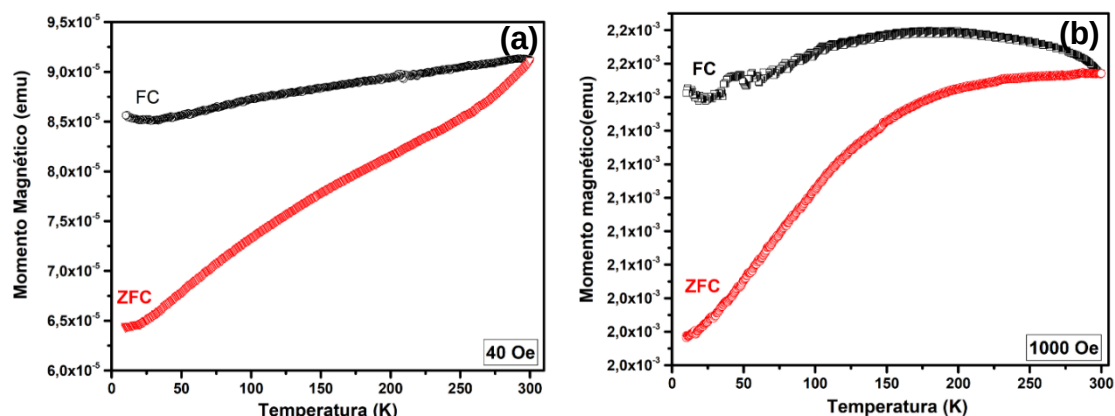
Para um melhor entendimento do comportamento magnético das amostras, foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura ( $MvsT$ ) utilizando os protocolos *zero-field-cooled* e *field cooled* (ZFC-FC), na faixa de temperatura de 5 K a 300 K com campo magnético aplicado de 40 Oe e 1 kOe. Os resultados obtidos com os procedimentos ZFC-FC mostram a presença de histerese térmica que tem início em altas temperaturas. Esta irreversibilidade magnética é dependente da intensidade do campo magnético aplicado e da temperatura, como pode ser observada nas Figuras 93 e 94. A irreversibilidade observada é característica de um sistema que apresenta uma distribuição de partículas e da presença do comportamento superparamagnético<sup>201</sup>.

**Figura 93:** Curvas de ZFC e FC obtidas do compósito contendo 0,01 g de Ni, com aplicação do campo magnético externo em **(a)** 40 Oe e **(b)** 1000 Oe.



Fonte: Próprio autor.

**Figura 94:** Curvas de ZFC e FC obtidas do compósito contendo 0,10 g de Ni, com aplicação do campo magnético externo em **(a)** 40 Oe e **(b)** 1000 Oe.



Fonte: Próprio autor.

Além disso, as curvas ZFC e FC para as amostras com diferentes incorporações de nanopartículas de Ni obtidas com o campo aplicado de 1 kOe mostram diferentes pontos de inflexão sugerindo a presença de temperaturas médias de bloqueio como resultado da distribuição de tamanhos de partículas. O compósito contendo a concentração de 0,01 g de Ni apresentou a temperatura de 200 K para a temperatura média de bloqueio, Figura 93 (b). Para a amostra contendo 0,10 g de Ni, foi observado a temperatura de 289 K de bloqueio, Figura 94 (b).

## 6.2 FIBRAS DE PVDF COM INCORPORAÇÃO DE Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>

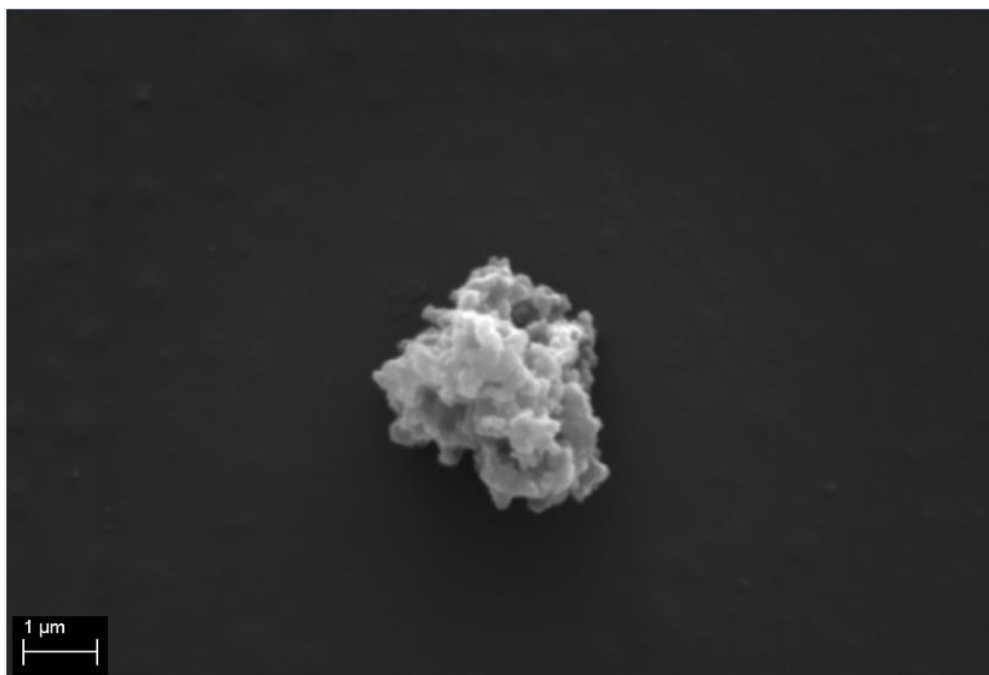
### 6.2.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Figura 95 ilustra a morfologia da partícula de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>, com ampliação de 20.000 vezes. A partícula apresenta uma morfologia rugosa com diâmetro na ordem de aproximadamente de 2,5 µm.

A morfologia das mantas de PVDF contendo as incorporações de 0,010 g e 0,050 g de partículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>, foram estudadas com o auxílio da técnica de MEV. As micrografias obtidas foram organizadas com ampliações de 10.000 vezes, 400 vezes e contém os histogramas com a distribuição do diâmetro das

fibras. No canto superior direito dos histogramas estão apresentados o diâmetro médio de cada amostra, Figuras 96 e 97.

**Figura 95:** Micrografia das partículas de magnetita revestida com sílica utilizadas nas incorporações das fibras de PVDF. Ampliação de 20.000 vezes.



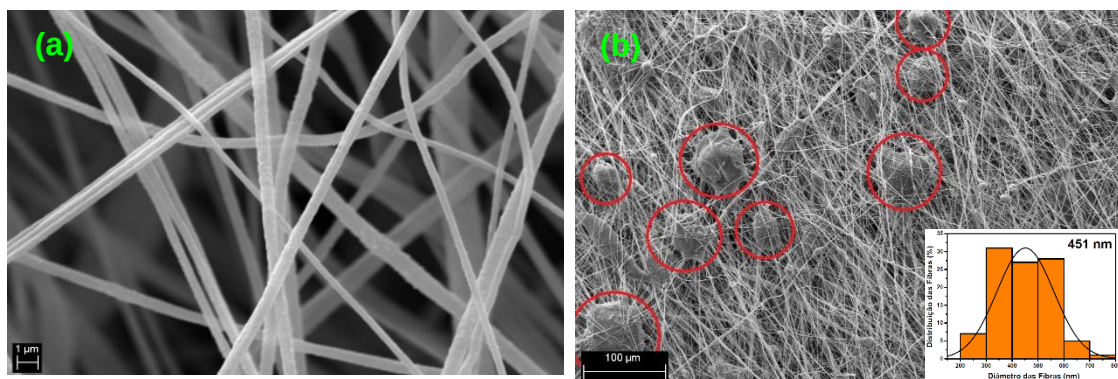
**Fonte:** Próprio autor.

A Figura 96 apresenta a morfologia da manta polimérica contendo a incorporação de 0,010 g de partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ . Nota-se que há formação de fibras homogêneas, aleatoriamente dispersas, lisas, rugosas, organizadas em planos fibrosos sobrepostos entre si e possuem estruturas cilíndricas. Também é possível observar de forma nítida, que mesmo contendo uma concentração baixa de partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ , as fibras apresentaram formação de contas (circuladas em vermelhos).

A Figura 97 ilustra a morfologia das fibras contendo 0,050 g de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ . É possível observar que mesmo aumentando a concentração das nanopartículas as fibras apresentaram, visualmente, as mesmas propriedades morfológicas que a amostra contendo menor concentração de  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ . Como já mencionado no decorrer do trabalho, o surgimento de contas nas mantas poliméricas está relacionado principalmente com a estabilidade do jato de solução durante o processo de fiação. A

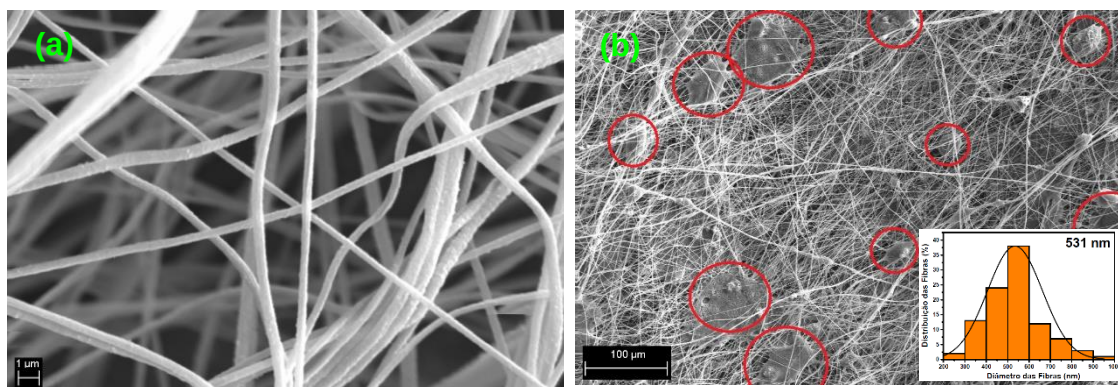
instabilidade se deve ao número maior de interrupções do capilar, causadas também pelo aumento da incorporação de partículas na solução.

**Figura 96:** Micrografias da manta de PVDF contendo 0,010 g de partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ . Ampliações: **(a)** 10.000 vezes e **(b)** 400 vezes.



Fonte: Próprio autor.

**Figura 97:** Micrografias da manta de PVDF contendo 0,050 g de partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ . Ampliações: **(a)** 10.000 vezes e **(b)** 400 vezes.



Fonte: Próprio autor.

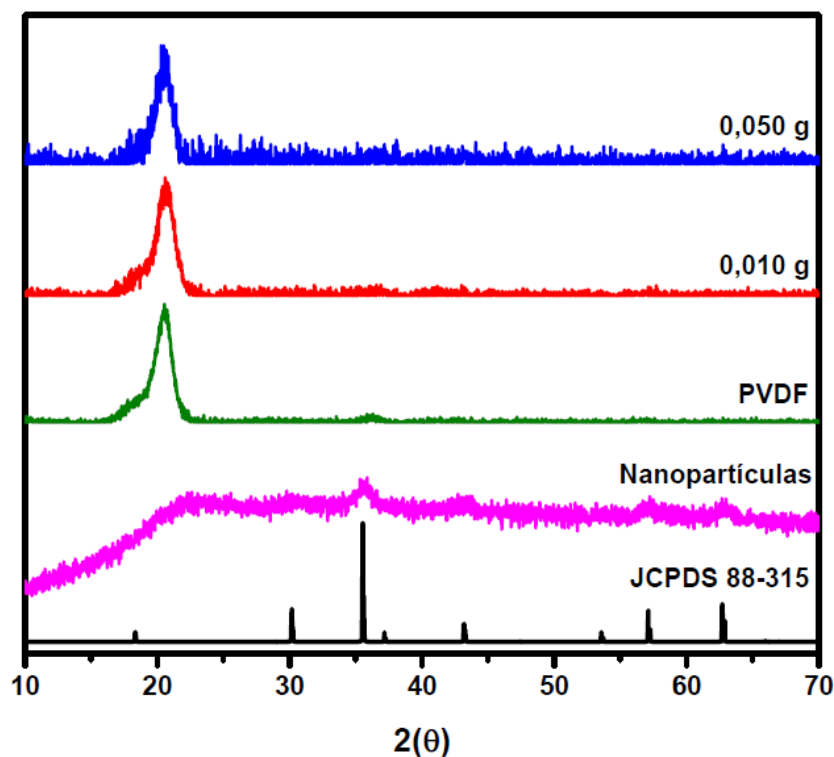
Com relação ao diâmetro médio das fibras, as amostras contendo concentrações de 0,010 g e 0,050 g de partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ , apresentaram diâmetros médios na ordem de 451 nm e 531 nm, respectivamente. Nota-se que as fibras apresentaram maiores valores para o diâmetro médio em função do aumento da incorporação das nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ .

### 6.2.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A técnica de raios X foi utilizada para estudar a influência das nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  na estrutura cristalina da matriz polimérica. Os resultados obtidos estão ilustrados nos difratogramas mostrados na Figura 98. Inicialmente é mostrado o padrão de difração de raios X para a manta de PVDF pura que possui o pico principal em  $2\theta = 20,6^\circ$  correspondente a fase  $\beta$  polar<sup>154,155</sup>.

O difratograma referente as nanopartículas de  $\text{MgSi}$  também foi plotado. É observado no difratograma uma contribuição amorfa referente ao revestimento de sílica que reveste as partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ <sup>202</sup>. O difratograma das partículas também apresentou picos com menores intensidades em  $2\theta = 35,4^\circ$ ;  $43,1^\circ$ ; e  $62,8^\circ$ , correspondendo a magnetita. Para melhor visualização dos dados obtidos a carta de magnetita (JCPDS 88-315) também foi plotada, Figura 98.

**Figura 98:** Difratograma das fibras de PVDF puro e dos compósitos PVDF/ $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ .



Fonte: Próprio autor.

Para os compósitos de PVDF/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> nota-se que a incorporação das nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> não alterou de forma significativa a estrutura cristalina da matriz, podendo ser observado para todos os compósitos o pico  $2\theta = 20,5^\circ$  relativo ao plano (110) e correspondente a fase  $\beta$  polar do PVDF<sup>154,155</sup>. Entretanto, pela baixa concentração de MgSi incorporadas nas fibras poliméricas não foi possível identificar picos característicos que comprovem as incorporações das nanopartículas, Figura 98.

### **6.2.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DIFERENCIAL (DTG)**

As análises de TG e DTG foram realizadas sobre as fibras de PVDF puro e dos nanocompósitos de PVDF/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>, com o intuito de obter informações a respeito da decomposição, da estabilidade térmica e em um segundo momento, identificar a influência das nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> no processo de degradação térmica da matriz, Figuras 99 e 100.

O processo de degradação do PVDF puro apresentou uma pequena perda de massa a 160 °C, associada com impurezas voláteis residuais do PVDF<sup>161</sup>. Entretanto, para temperaturas mais elevadas, nota-se apenas um único estágio de decomposição, identificado entre 420 °C e 460 °C, apresentando uma perda de massa de 58 %, Figura 100. O pico da primeira derivada para a matriz polimérica está localizado em aproximadamente 460 °C, Figura 100. Para essa amostra foi identificado 28% de resíduo a partir da temperatura de 700 °C.

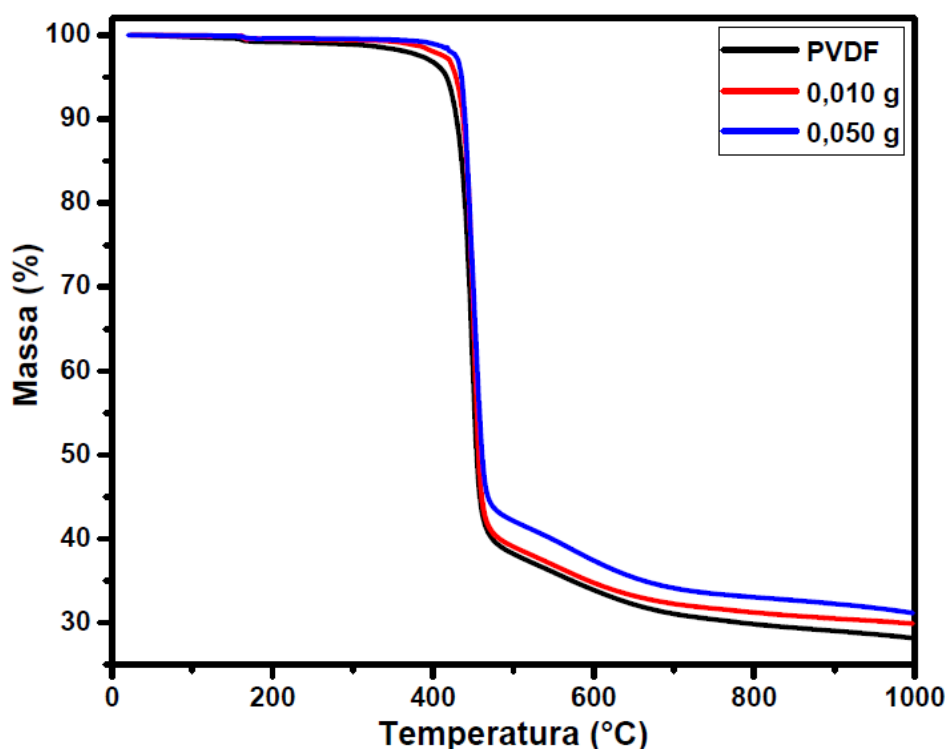
Para as amostras contendo diferentes incorporações de nanopartículas de MgSi foi possível identificar que o processo de degradação térmica seguiu praticamente a mesma decomposição da matriz polimérica. Os compósitos também apresentaram praticamente o mesmo estágio de decomposição, localizado entre 420 °C e 470 °C, correspondendo a aproximadamente 56 % de perda de massa para amostra contendo 0,010 g e 53 % de perda para amostra contendo 0,050 g de nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>, Figura 99.

Os picos da primeira derivada para os compósitos foram identificados em aproximadamente 453 °C, Figura 100. Em relação aos resíduos, os compósitos apresentaram um percentual de 28 % para a amostra contendo 0,010 g e 35 %

para os compósitos contendo 0,050 g de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ . Os percentuais residuais foram calculados a partir da temperatura de 700 °C, Figura 99.

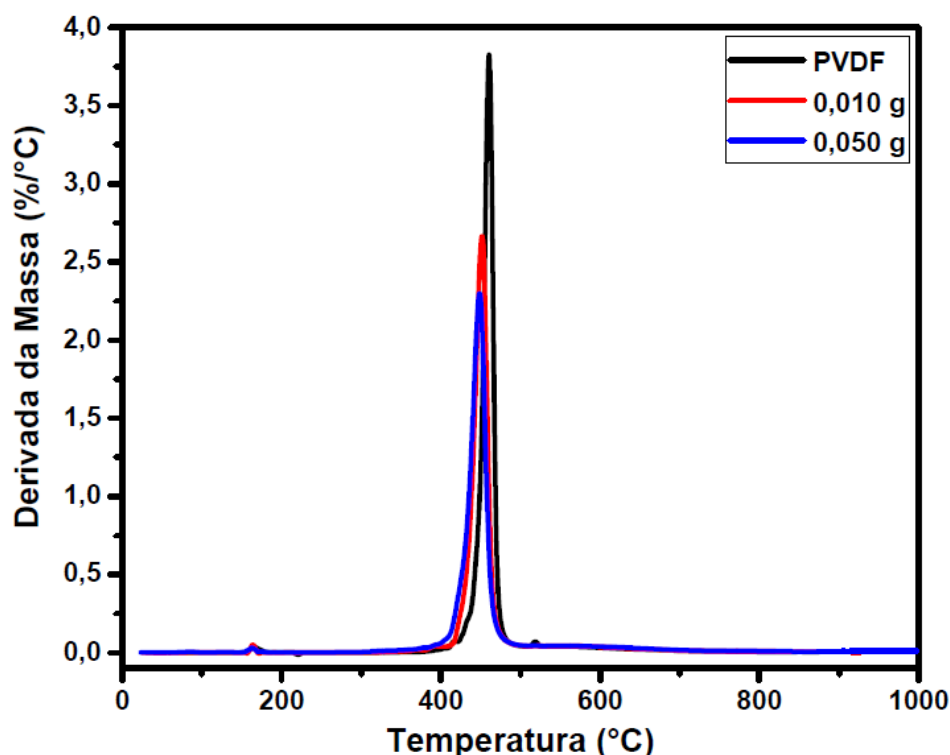
As figuras 99 e 100 demonstraram que a incorporação das nanopartículas de  $\text{MgSi}$  não influenciaram de forma significativa na estabilidade térmica da matriz polimérica durante o processo de degradação. Em relação ao percentual de resíduos das fibras puras de PVDF e dos compósitos, é possível observar que o percentual aumentou (de forma mínima) com o aumento da concentração das nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ , de 28 % para 35 %. A variação mínima do percentual residual dos compósitos pode ser devido a concentração utilizada de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ , sendo estas muito próximas entre si.

**Figura 99:** Curvas DTG para a manta de PVDF e para os compósitos de PVDF/ $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ .



Fonte: Próprio autor.

**Figura 100:** Curvas de DTG para a manta de PVDF e para os compósitos de PVDF/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>.



Fonte: Próprio autor.

#### 6.2.4 Propriedades Magnéticas

As propriedades magnéticas das fibras de PVDF com incorporação de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> foram obtidas realizando medidas magnéticas de *MvsH* e *MvsT*. As caracterizações de *MvsH* foram realizadas nas temperaturas de 10 K e 300 K e com campos magnéticos aplicados variando de -20 kOe a 20 kOe. Os resultados obtidos são mostrados nas Figuras de 108 e 109 e na tabela 15. As medidas *MvsT* foram realizadas com campos magnéticos com intensidade de 40 Oe e 1000 Oe e variando a temperatura de 5 K a 300 K. As Figuras 101 e 102 exibem os resultados obtidos.

Os resultados obtidos de *MvsH* mostram a presença de laços de histerese em todas as amostras evidenciando a presença do comportamento ferrimagnético<sup>203,204</sup> nas fibras de PVDF/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>. Como o PVDF não apresenta o comportamento ferromagnético o resultado obtido é devido a

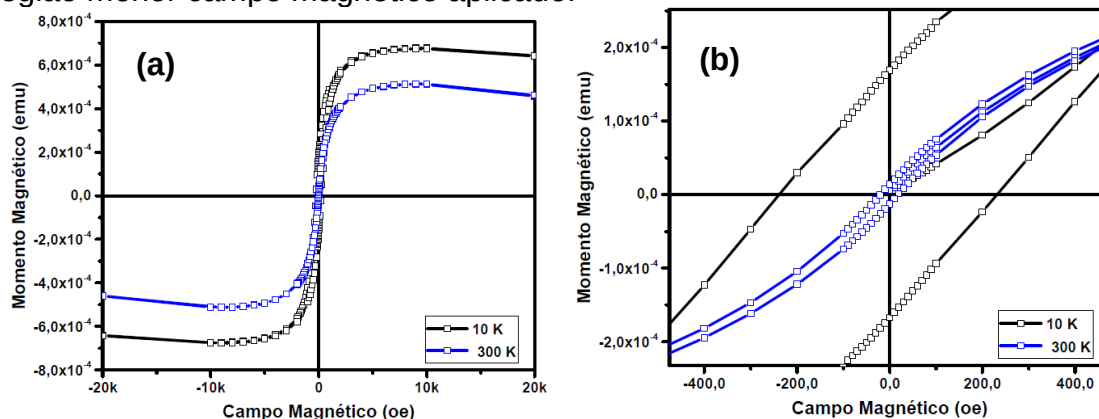


presença das partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ , Figuras 101 e 102. Os resultados obtidos para o  $H_c$ ,  $M_r$ ,  $H_s$  e  $M_s$  estão listados na tabela 15.

Analisando as curvas de histerese dos compósitos, é possível observar que para todas as concentrações ocorre um aumento do campo coercivo com a diminuição da temperatura. Este resultado pode estar relacionado com a diminuição da influência das flutuações térmicas nas rotações dos dipolos magnéticos. Assim, é necessário intensidades maiores de campos magnéticos para alterar a direção de magnetização desses dipolos alinhados<sup>200</sup>. Os valores para a coercividade são mostrados na Tabela 15.

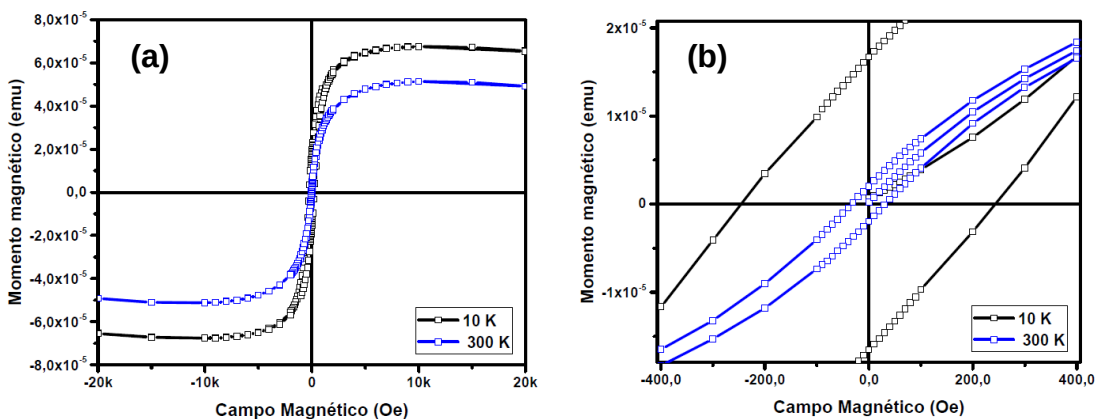
Nos laços de histerese observa-se um aumento da  $M_s$  em função a diminuição da temperatura. Este resultado pode ser explicado a partir de um forte aumento da anisotropia da superfícies local para a temperatura de 10 K, pois, para campos magnéticos com valores altos o suficiente para vencer a anisotropia da superfície do material, tem-se como consequência o alinhamento dos spins da superfície na direção do campo, o que resulta em valores maiores da  $M_s$ <sup>200</sup>, Tabela 15.

**Figura 101:** (a) Medidas de  $M_v$  vs  $H$  sobre as temperaturas de 10 k e 300 k, para a amostra de PVDF/MgSi contendo 0,010 g de  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ . (b) Ampliação da região menor campo magnético aplicado.



Fonte: Próprio autor.

**Figura 102:** (a) Medidas de *MvsH* sobre as temperaturas de 10 k e 300 k, para a amostra de PVDF/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> contendo 0,050 g de MgSi. (b) Ampliação da região menor campo magnético aplicado.



Fonte: Próprio autor.

**Tabela 15:** Parâmetros magnéticos de *MvsH* da amostra de PVDF/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> contendo diferentes concentrações de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>.

| Concentração (Ni)                     | 0,010 g |       | 0,050 g |       |
|---------------------------------------|---------|-------|---------|-------|
| Parâmetros                            | 10 K    | 300 K | 10 K    | 300 K |
| Coer. (Hc) (Oe)                       | 230,71  | 20,30 | 242,41  | 32,40 |
| Mag. Sat. (Ms) (10 <sup>-3</sup> emu) | 6,84    | 5,25  | 6,92    | 5,27  |
| Mag. Rem. (Mr) (10 <sup>-4</sup> emu) | 1,67    | 0,10  | 1,65    | 0,17  |
| Campo Sat. (Hs) (kOe)                 | 9,10    | 9,10  | 9,97    | 9,97  |

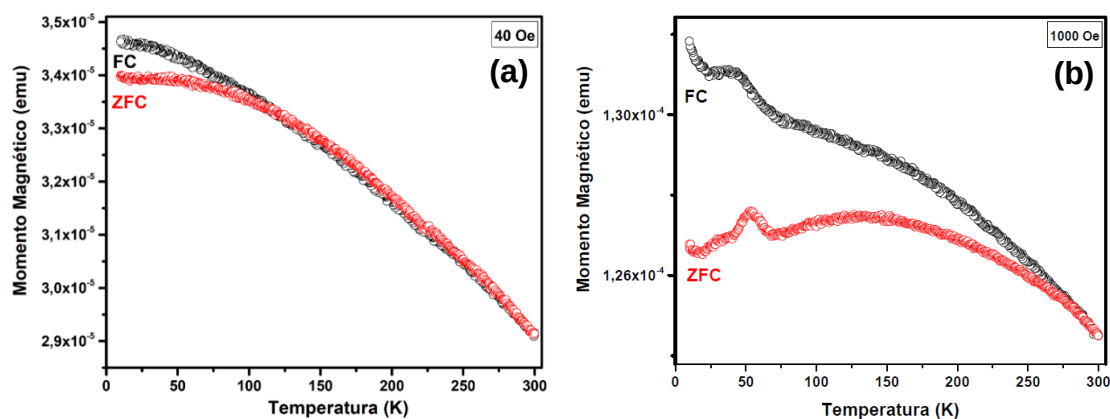
Fonte: Próprio autor.

A magnetização dos compósitos em função da temperatura (*MvsT*), também foi estudada. Os campos magnéticos utilizado para as caracterizações foram com a intensidades de 40 Oe e 1000 Oe, em ciclos de FC e ZFC, na faixa de temperatura de 10 K a 300 K. Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras de 103 a 104.

Analisando as propriedades magnéticas dos compósitos de PVDF/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> em função da concentração de partículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>, foi possível notar comportamentos dependentes da temperatura para as diferentes concentrações de incorporação de partículas magnéticas. Para as fibras contendo 0,010 g de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> e campo magnético aplicado de 40 Oe, não foi possível observar qualquer pico na curva ZFC, no entanto, para o campo

magnético aplicado de 1 KOe, é evidente uma temperatura de bloqueio em 52 K, Figura 103.

**Figura 103:** Curvas de ZFC e FC do compósito PVDF/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> contendo 0,010 g de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>, com aplicação do campo magnético externo em **(a)** 40 Oe e **(b)** 1000 Oe.

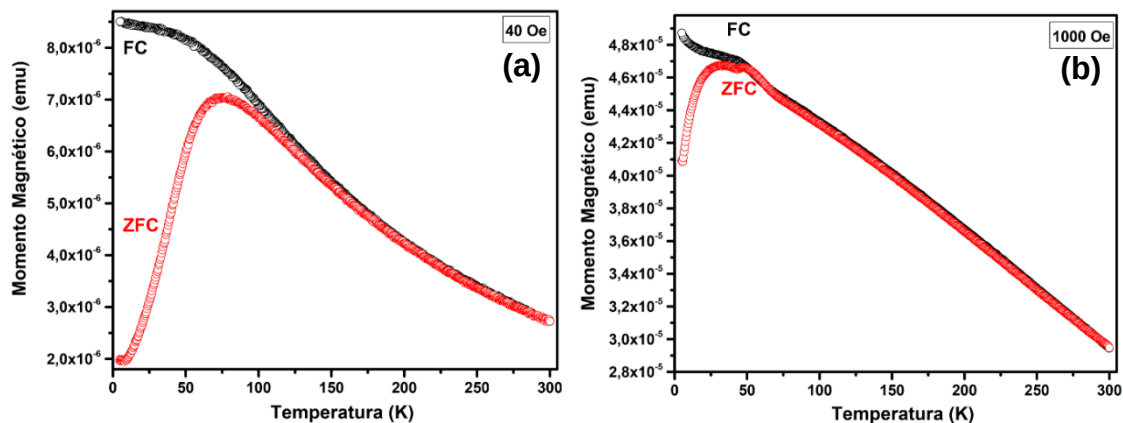


Fonte: Próprio autor.

Para amostra contendo 0,050 g de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> é observado um deslocamento na temperatura de bloqueio, o pico aparece em torno de 65 K para o campo aplicado de 40 Oe e em torno de 45 K para o campo aplicado de 1 KOe, Figura 104. O aumento da temperatura de bloqueio em função do aumento da concentração de partículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>, se deve principalmente ao aumento das interações interpartículas, devido a redução da distância de separação entre as partículas magnéticas.

Podemos também observar nas curvas de ZFC e FC das fibras que há uma redução na temperatura de bloqueio com o aumento do campo magnético de 40 Oe para 1 KOe, Figuras 103 e 104. Isto se deve ao fato de que campos com valores altos diminuem as barreiras de energias entre as orientações do eixo, diminuindo assim a temperatura de bloqueio<sup>205</sup>.

**Figura 104:** Curvas de ZFC e FC do compósito PVDF/MgSi contendo 0,050 g de  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ , com aplicação do campo magnético externo em **(a)** 40 Oe e **(b)** 1000 Oe. Oe.



**Fonte:** Próprio autor.

As mantas fibrosas de PVDF/Ni e PVDF/  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  obtidas nesse trabalho possuem uma ampla gama de aplicações, devido a união das propriedades poliméricas do PVDF e magnéticas das partículas de Ni e  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ . Uma de suas aplicações mais relevantes está relacionada com a área de filtração na qual as mantas fibrosas com propriedades magnéticas pode ser utilizadas para separação de íons e metais pesados, na purificação de águas residuais descartadas por indústrias, as quais contem impurezas como partículas de Fe e seus vários compostos, em dimensões nano e micro<sup>21,206,207</sup>.

## 7. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos demonstraram eficácia na obtenção de membranas fibrosas, sintetizadas pela técnica de FSS. As fibras de PVDF foram utilizadas como matrizes poliméricas para a obtenção das mantas fibrosas de PVDF/TiO<sub>2</sub>, PVDF/Ni e PVDF/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>. A estrutura fibrosa do PEO foi utilizada como suporte para a obtenção das microfibras puras de TiO<sub>2</sub> (obtidas pós-queima das fibras de PEO/TiP) e para a obtenção de microfibras de TiO<sub>2</sub>/Ag (obtidas pós-queima das fibras de PEO/TiP/Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

As mantas fibrosas de PVDF/TiO<sub>2</sub> apresentaram morfologias homogêneas, cilíndricas e sem uma orientação preferencial. A difratometria de raios X apresentou picos característicos do PVDF e das fases anatase e rutilo. As análises de TG e DTG para os compósitos demonstraram o mesmo padrão de degradação da matriz, porém, a degradação ocorreu em temperaturas menores. As análises fotocatalíticas comprovaram a eficiência dos compósitos na decomposição da RhB, degradando 92 % do corante em 60 min de exposição à radiação ultravioleta (amostra contendo 0,20 g de TiO<sub>2</sub>).

Para as fibras de TiO<sub>2</sub> puro foram estudados os parâmetros como distância trabalho, taxa de injeção, rotação do coletor e tratamento térmico. Ao fim de cada uma dessas etapas foi selecionado o parâmetro que apresentou as melhores condições em termos de morfologia e eficiência fotocatalítica. Os parâmetros selecionados foram, distância de trabalho de 35 cm, taxa de injeção de 53 µL/min e rotação do coletor de 60 rpm. O tratamento térmico foi o último parâmetro estudado, nesta etapa as fibras foram fibradas novamente utilizando a variável selecionada de cada parâmetro e tratadas termicamente de 500 a 1000 °C. As estruturas cristalinas das fibras obtidas pós tratamento térmico de 500 a 800 °C, apresentaram picos característicos somente da fase anatase. Entretanto, para as fibras tratadas a 900 °C observa-se a presença das fases anatase e rutilo e para as fibras tratadas a 1000 °C, identificou-se somente a fase rutilo. As fibras tratadas a 600 °C apresentaram a melhor eficiência fotocatalítica, degradando totalmente o corante RhB em 40 min de exposição à radiação ultravioleta.

As análises de TG para a matriz polimérica (PEO) apresentou apenas um único evento de perda de massa e a curva de DSC apresentou uma única temperatura de fusão, na qual contém o pico endotérmico em 73 °C. Os demais

picos endotérmicos em 336°C e 400 °C são possivelmente causados pela decomposição do PEO. Para o compósito PEO/TiP foi identificado um retardamento no processo de degradação da matriz, apresentando um pico endotérmico entre as temperaturas de 33 °C e 176 °C (atribuído a perda de etanol e água) e dois picos exotérmicos em 303 °C e 495 °C, atribuídos a transformação de fase amorfa do TiO<sub>2</sub> para a fase anatase.

As fibras de TiO<sub>2</sub>/Ag apresentaram morfologias rugosas, distribuídas aleatoriamente e com formatos retangulares e cilíndricos. A incorporações de Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> não afetou a estrutura cristalina do TiO<sub>2</sub>. Todos os compósitos apresentaram picos característicos da fase anatase e para as amostras contendo 0,25 e 0,50 g de Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, também foi possível identificar picos da fase rutilo e da prata. As fibras contendo 0,01 g de Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> apresentaram a melhor degradação, degradando 100 % do corante em 30 min. A incorporação do Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> também não alterou o processo de degradação térmica do TiO<sub>2</sub>.

No estudo com o objetivo de obter fibras com propriedades magnéticas, a incorporação das nanopartículas de Ni na matriz polimérica de PVDF não apresentou influencias significativas na morfologia, quando comparadas as fibras de PVDF puro. A difratometria de raios X desses compósitos apresentaram picos característicos do PVDF e das nanopartículas de Ni (somente para os compósitos contendo 0,10 g de Ni). As análises TG e DTG revelaram que as nanopartículas de Ni não apresentaram influências na estabilidade térmica da matriz. Em termos de propriedades magnéticas, as curvas de *MvsH* apresentam um comportamento ferromagnético e para as curvas de *MvsT* foi identificado um comportamento superparamagnético.

O compósito de PVDF/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> apresentou fibras com estruturas cilíndricas, homogêneas, aleatoriamente dispersas e organizadas em planos fibrosos sobrepostos entre si. Em relação a difratometria de raios X, foi identificado picos característicos somente do PVDF. As análises TG e DTG demonstraram que as incorporações das nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> não influenciaram na decomposição térmica da matriz polimérica. As medidas de *MvsH* apresentaram um comportamento ferrimagnético e as medidas de *MvsT* apresentaram um comportamento superparamagnético em temperatura ambiente.

Os compósitos fibrosos e as fibras puras obtidas nesse trabalho podem ser aplicados em diversas áreas. As membranas fibrosas de PVDF/TiO<sub>2</sub> podem ser utilizadas nas áreas de filtração, purificação de água e ar, devido as propriedades fotocatalíticas do TiO<sub>2</sub> e hidrofóbicas do PVDF. As fibras puras de TiO<sub>2</sub> também podem ser utilizadas para a descontaminação de rios e lagos poluídos. Para o compósito de TiO<sub>2</sub>/Ag, tem-se as aplicações relacionadas com as propriedades fotocatalíticas do TiO<sub>2</sub>, mas também aplicações relacionadas com as propriedades antibacterianas da Ag, podendo ser aplicados nas áreas médicas.

Também foi obtido membranas fibrosas de PVDF com propriedades magnéticas com a incorporação das partículas de Ni e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>. Os compósitos de PVDF/Ni assim como o PVDF/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> podem ser utilizados em aplicações como transporte antimicrobianos e catálise. No entanto, ambos compósitos magnéticos podem ser aplicados na área de filtração. As membranas fibrosas com propriedades magnéticas são utilizadas na purificação de águas residuais, que são descartadas por indústrias e contêm impurezas de dimensões micro e nano, como partículas de Fe e seus vários compostos.

## APÊNDICE A

### A.1 NANOPARTÍULAS MAGNÉTICAS E SUAS PROPRIEDADES

As primeiras observações relacionadas com fenômenos magnéticos remontam-se a antiguidade clássica, precisamente na região da Magnésia, situada na Ásia Menor. Pastores encontraram um tipo de rocha capaz de atrair pedaços de ferro, como os pregos de suas sandálias. Tal material magnético é conhecido hoje por magnetita e materiais com essas propriedades são denominados de ímãs. Os materiais magnéticos são conhecidos há cerca de três mil anos. Porém, somente no primeiro quarto do século XX com o desenvolvimento da mecânica quântica e da mecânica estatística, a origem microscópica do magnetismo começou a ser finalmente compreendida<sup>208</sup>.

O conceito fundamental do magnetismo é o campo magnético, definido como *“Um campo de forças que descreve uma propriedade do espaço na vizinhança, ou de cargas em movimento, ou de ímãs”*. Os materiais ferromagnéticos têm como principal característica momentos magnéticos permanentes, os quais possuem uma ordem espontânea de longo alcance, originada a partir de uma interação de origem eletrostática e natureza quântica, denominada de interação de troca. A interação de troca pode ser considerada como uma interação de curto alcance (interação de troca direta) ou de longo alcance (interação de troca indireta)<sup>209</sup>.

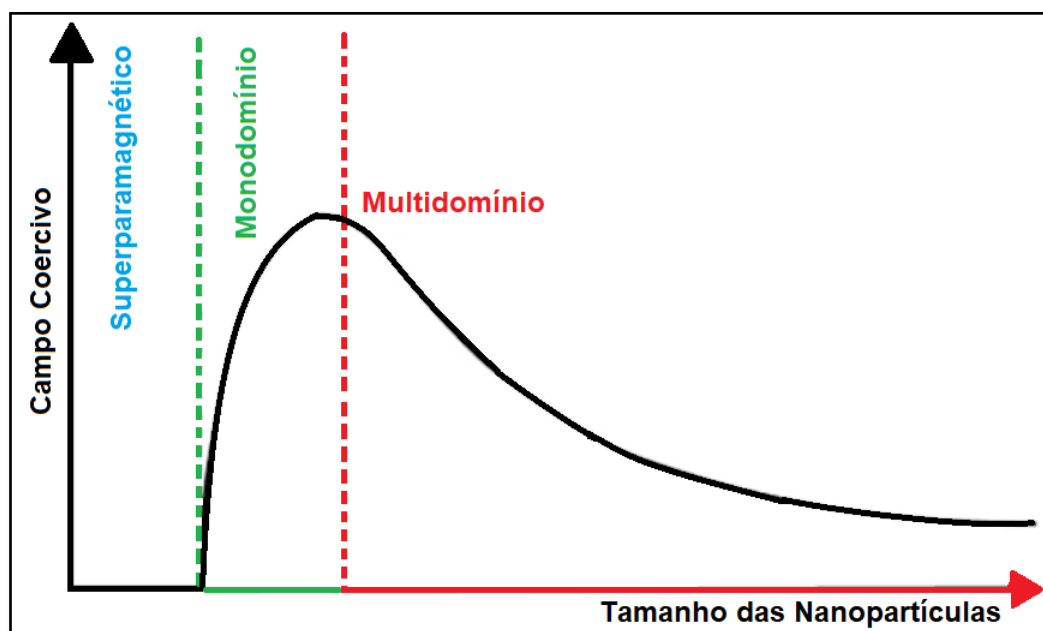
Geralmente, materiais magnéticos são formados por regiões ordenadas denominadas de domínios. Tais regiões possuem em seu interior magnetizações que apontam para o mesmo sentido, podendo sofrer variações de uma região para a outra. Quando esses materiais são submetidos a um campo magnético externo, pode haver alterações nesses domínios. Porém, a magnetização no interior de cada domínio permanece praticamente inalterada (valores iguais a magnetização de saturação). Outro fator importante para o magnetismo da matéria é a ordem do grau estrutural dos materiais, sendo estes cristalinos (sítios atômicos com simetria de translação), desordenados (os átomos ocupam aleatoriamente os sítios de uma rede cristalina) e amorfos (não apresentam sítios atômicos equivalentes)<sup>209</sup>.



Dentre os materiais magnéticos estudados as nanopartículas magnéticas estão sendo cada vez mais pesquisadas, tanto para pesquisas básicas quanto para aplicações tecnológicas, uma vez que o comportamento magnético desses materiais depende fortemente de suas dimensões. Como exemplo, materiais magnéticos apresentam configurações magnéticas multidomínio, para sistema com tamanho suficientemente grande, ou seja, dimensões maiores que  $10^2$  nm -  $10^3$  nm. Quando esses materiais são reduzidos até uma dimensão crítica, sua configuração magnética pode mudar para monodomínio, para dimensões ainda menores, tem-se superparamagnetismo, que ocorre quando as partículas monodomínio começam a flutuar termicamente<sup>210</sup>, Figura 105.

Como mencionado a configuração magnética das nanopartículas depende de sua estrutura cristalina, tamanho e formato. A partir desses fatores diversas configurações magnéticas podem ser encontradas como, nanopartículas não interagentes com comportamento superparamagnético clássico, sistemas com fortes anisotropias superficiais e configurações do tipo Core-Shell<sup>211</sup>.

**Figura 105:** Campo coercivo em função do tamanho das nanopartículas.



Fonte: Adaptado de DOMINGO-ROCA<sup>210</sup> (2018).

De uma maneira geral, os materiais podem exibir diversos comportamentos quando são submetidos em um campo magnético, podendo apresentar diferentes propriedades. A partir de tais propriedades, os materiais podem ser

classificados em diversas classes como diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo e superparamagnetismo<sup>209,212</sup>.

### **A.1.1 PARAMAGNETISMO E DIAMAGNETISMO**

Ao estudar as propriedades magnéticas dos materiais, geralmente, deseja-se conhecer a magnetização dos materiais quando o mesmo é submetido a um campo magnético e as suas possíveis variações com a temperatura. A resposta do material em função do campo magnético aplicado é denominada de susceptibilidade magnética<sup>209</sup>.

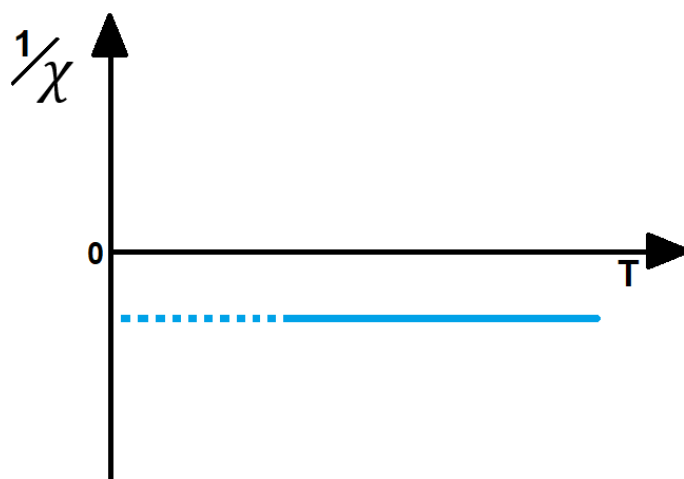
Os materiais diamagnéticos apresentam uma susceptibilidade magnética linear, sendo esta independente da temperatura, contendo valores pequenos e negativo, Figura 106. Ou seja, essa classe de materiais apresentam uma magnetização pequena na direção oposta ao campo aplicado. O diamagnetismo é um fenômeno presente em todos os materiais e o valor da sua susceptibilidade magnética é tipicamente próximo de milionésimo ( $10^{-6}$ ) e sempre negativo, devido a Lei de Lenz. Portanto, ao aplicar um campo magnético em qualquer material surgirá um pequeno momento magnético induzido que irá se opor ao tal campo aplicado, com o intuito de conservar o fluxo do campo magnético. Assim, todas as substâncias apresentam uma susceptibilidade diamagnética, originada a partir do efeito de blindagem devido ao movimento dos elétrons atômicos. No entanto, para os materiais diamagnéticos essa componente é dominante<sup>209</sup>.

Para os materiais paramagnéticos a susceptibilidade é positiva, entretanto, dependendo de sua origem ela pode apresentar dependência com a temperatura. A casos no paramagnetismo em que a susceptibilidade é praticamente constante com a temperatura, nesse caso o paramagnetismo é denominado de paramagnetismo de Pauli e tal fenômeno surge dos momentos magnéticos dos elétrons de condução<sup>209</sup>.

O paramagnetismo também pode apresentar susceptibilidade magnética positiva dependente da temperatura, Figura 107. Tal dependência com a temperatura é denominada de Lei de Curie, sendo encontrada em qualquer temperatura nos materiais paramagnéticos, ou em materiais ferromagnéticos e antiferromagnéticos acima de uma certa temperatura de ordem magnética,

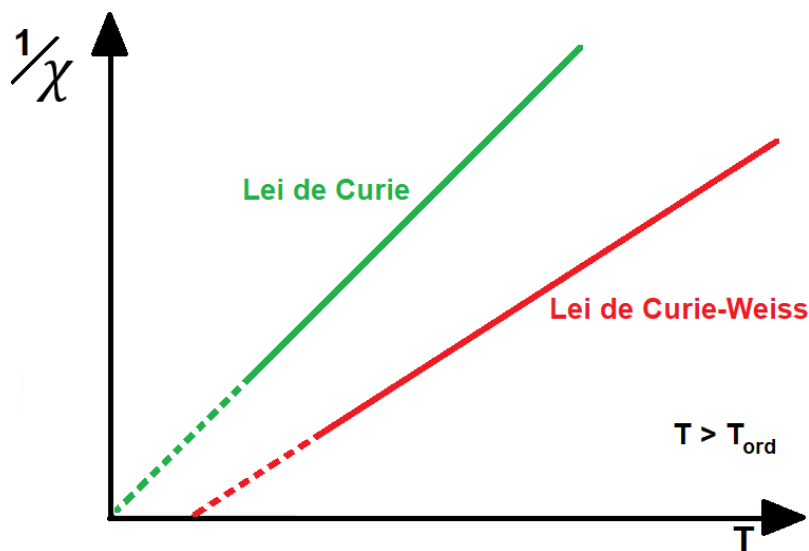
denominada de Lei de Curie-Weiss. Para essa classe de materiais a suscetibilidade cai com a temperatura, tal queda se deve ao aumento da razão entre a energia térmica sobre a energia dos momentos magnéticos atômicos, na presença de um campo magnético externo<sup>209</sup>.

**Figura 106:** Dependência do inverso da suscetibilidade ( $1/\chi$ ) com a temperatura de um material diamagnético.



Fonte: Adaptado de GUIMARÃES<sup>209</sup> (2009).

**Figura 107:** Dependência do inverso da suscetibilidade ( $1/\chi$ ) com a temperatura de um material paramagnético (Lei de Curie) e de um material ferromagnético acima da temperatura de ordem magnética (lei de Curie-Weiss).



Fonte: Adaptado de GUIMARÃES<sup>209</sup> (2009).

### A.1.2 FERROMAGNETISMO

Como mencionado, muitos materiais paramagnéticos apresentam susceptibilidade magnética que pode ser descrita a partir de uma lei mais geral, denominada de Lei de Curie-Weiss. Tal lei pode ser obtida a partir da suposição de um campo interno proporcional à magnetização, ajudando a ordenar os momentos magnéticos paralelamente. Nesse caso, acima da temperatura de Curie, o material apresentará um comportamento paramagnético, ou seja, a magnetização é uma função lineal do campo. Entretanto, sobre essa temperatura tem-se um ordenamento dos momentos magnéticos devido ao campo interno, portanto, observa-se uma magnetização espontânea. Assim, como o material apresenta um ordenamento paralelo dos momentos magnéticos de spins, esse é classificado como ferromagnético<sup>213</sup>.

As principais diferenças entre as fases paramagnéticas e ferromagnéticas são: **(I)** Geralmente, em um material paramagnético a curva de magnetização em função do campo magnético experimental é linear. Pois, para que esses materiais alcancem a magnetização de saturação seria necessário um campo magnético da ordem de no mínimo cem milhões de oersteds (Oe) a temperatura ambiente<sup>213</sup>. Entretanto, para um material ferromagnético a curva não é linear. **(II)** Muitos materiais ferromagnéticos alcançam a magnetização de saturação com campos relativamente baixos, diferente dos materiais paramagnéticos. **(III)** Ao ocorrer a saturação de um material ferromagnético que estava inicialmente desmagnetizado, o mesmo não retorna ao seu estado inicial após a retirada do campo com o qual foi saturado (histerese). Os materiais paramagnéticos não apresentam histerese<sup>214</sup>.

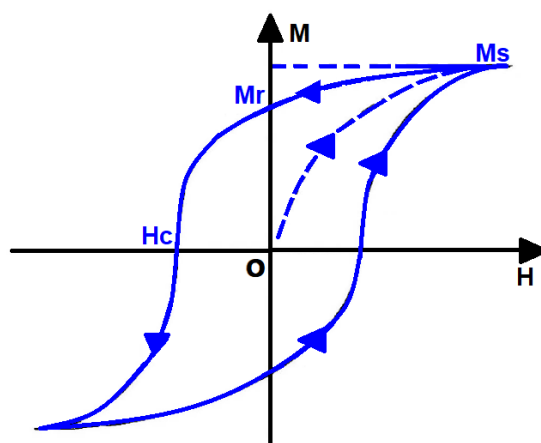
Ainda em termos de ordenamento magnético, existem os materiais classificados como antiferromagnetismo. Nessa classe, os momentos magnéticos tendem a se orientarem antiparalelamente de forma que o material não apresente magnetização espontânea, mas se caso apresentassem magnetização essa teria valores muito baixos. Os materiais antiferromagnéticos apresentam comportamento paramagnético acima da temperatura de Néel. No entanto, para os materiais ferromagnéticos a transição da fase ferromagnética em paramagnética ocorre acima da temperatura de Curie<sup>213</sup>.

A interação de troca pode explicar a magnetização espontânea na fase ferromagnética, mas, geralmente estes materiais estão desmagnetizados e só adquirem uma magnetização líquida após ser aplicado sobre o mesmo um campo magnético com alta intensidade, sendo este retirado em seguida. Após aplicação do campo magnético, o material ferromagnético pode atingir a magnetização de saturação (máxima magnetização alcançada), somente após o alinhamento de todos os spins. O ciclo que define a magnetização do material ferromagnético, quando o campo aplicado é variado em uma única direção é denominado de histerese, Figura 108<sup>209</sup>.

### A.1.3 CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO

A Figura 108 mostra o ciclo de histerese para um material ferromagnético. A magnetização apresentada pelo material após retirada do campo é denominada de magnetização remanente  $M_r$  e o campo necessário para anulá-la é denominado de campo coercivo  $H_c$ , sendo este em sentido inverso à magnetização. A curva de magnetização de um material ferromagnético, após o mesmo atingir a magnetização de saturação (valor específico para cada material), depende fortemente de algumas características como estrutura cristalina, formato e tamanho<sup>208,209</sup>.

**Figura 108:** Ciclo de histerese típico de um material ferromagnético, contendo magnetização de saturação  $M_s$ , magnetização remanente  $M_r$  e campo coercivo  $H_c$ .

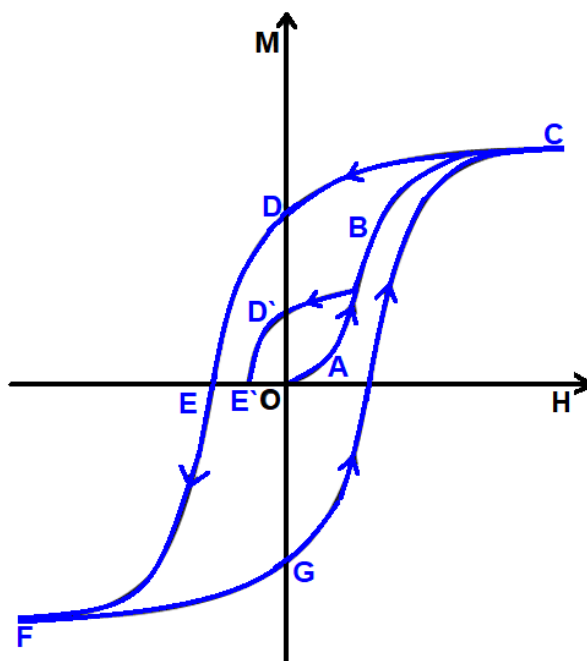


**Fonte:** Adaptado de RIBEIRO<sup>208</sup> (2000).

Geralmente existe duas maneiras de classificar a curva de magnetização de um material. Primeira, denominada de curva virgem, neste caso a curva plotada da magnetização versus o campo aplicado é obtida a partir de uma amostra originalmente não magnetizada. Segunda, denominada de ciclo de histerese ou curva de magnetização, é uma curva de magnetização completa traçada em função do campo máximo  $H = H_{\max}$  e  $H = -H_{\max}$ , Figura 109<sup>209</sup>.

Para uma amostra não magnetizada a curva de magnetização ( $M$  vs  $H$ ), pode ser distinguida em três regiões, Figura 109. Inicialmente, a magnetização cresce devido a aplicação do campo magnético externo, região  $OA$ . Para a região  $AB$ , a magnetização acontece de forma mais rápida e na região  $BC$  a magnetização tende para um valor de saturação. Se o campo magnético aplicado não for suficiente para atingir a saturação do material e em seguida começar a apresentar valores decrescente, após um valor intermediário, a magnetização irá traçar uma curva que geralmente será diferente da curva  $OC$ . Somente para campos baixos e conseqüentemente, pequenas magnetizações, esse efeito não será observado<sup>209</sup>.

**Figura 109:** Curva de magnetização inicial ou virgem (OABC) e curva de magnetização (CDEFG). A curva  $BD'E'$  é seguida se  $H$  descreve de um ponto abaixo da saturação (correspondente ao ponto C)



Fonte: Adaptado de GUIMARÃES<sup>209</sup> (2009).

#### A.1.4 DOMÍNIOS MAGNÉTICOS

Os materiais magnéticos raramente apresentam um momento magnético total diferente de zero, ou seja, esses materiais dificilmente não se comportam como objetos magnetizados. No entanto, nem todas as amostras de materiais ferromagnéticos (dimensões monocristalinas) são magnetizadas. Isto se deve ao fato de que essas amostras ferromagnéticas são compostas por pequenas regiões denominadas de domínios. Os domínios magnéticos são pequenas regiões magnetizadas em uma certa direção, de forma que o material apresente uma magnetização líquida nula na ausência de campo aplicado e dentro de cada domínio a magnetização tem seu valor de saturação<sup>209</sup>.

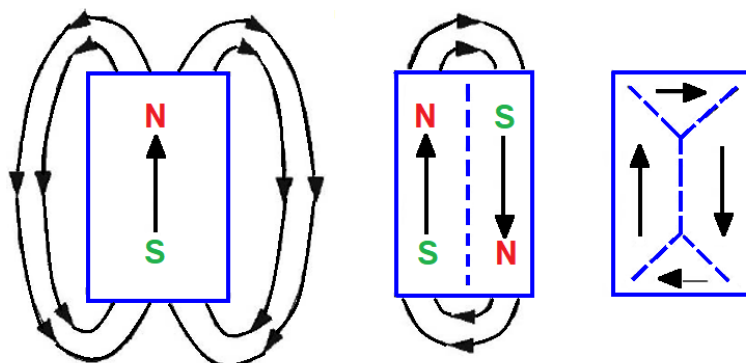
A formação dos domínios magnéticos de um material surge para minimizar a energia magnética do material, à medida que os domínios vão se dividindo, a energia magnetostática do sistema se reduz. A formação de domínios implica na existência de interfaces as quais tem uma energia associada. Entretanto, essa configuração diminui a energia magnetostática do sistema. Para configurações de monodomínio tem-se uma energia magnetostática alta, devido a extensão espacial das linhas do campo. Porém, para uma configuração de multidomínio encontra-se uma energia magnetostática baixa, devido tal configuração reduzir a extensão das linhas do campo<sup>209</sup>.

A redução das linhas de campo para a configuração de multidomínio se deve ao agrupamento dos polos magnéticos, podendo até ocorrer a anulação das mesmas se a configuração for de domínio fechado onde não tem linhas de campo magnético, Figura 110. Assim, o material divide-se em domínios enquanto a energia para formar uma nova interface entre dois domínios for maior que a energia magnetostática, a qual vai sendo reduzida pela formação de novos domínios<sup>208,209</sup>.

Entre dois domínios adjacentes com direções de magnetização que diferem de um ângulo  $\theta$ , existe uma região intermediária de largura finita, denominada de paredes de domínios. Essas paredes aumentam, quantitativamente, em função da redução da subdivisão dos domínios, entretanto, tais subdivisões são definidas em termos das condições energéticas. A formação dessas paredes conduz a um aumento de energia devido a anisotropia magnética e à interação de troca. Este fato se deve a energia de troca ser mínima para um alinhamento

paralelo dos momentos e a energia de anisotropia ser mínima para uma direção paralela à direção original da magnetização dos domínios<sup>209</sup>.

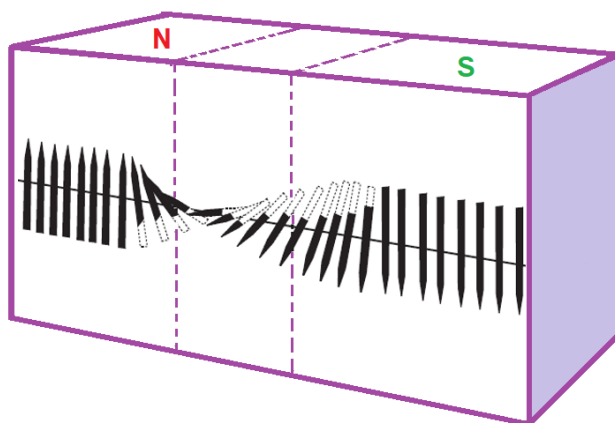
**Figura 110:** Diminuição das linhas de campo ao dividir um material em domínios magnéticos.



**Fonte:** Adaptado de RIBEIRO<sup>208</sup> (2000).

A largura das paredes do domínio é definida pela competição entre a energia de troca e a energia de anisotropia. A energia de anisotropia apresenta valores reduzidos para paredes estreitas, enquanto que a energia de troca apresenta valores reduzidos para paredes largas. As paredes de domínios são também denominada de Bloch, no entanto, tal denominação é comumente utilizada quando se trata de uma parede na qual a magnetização gira fora do plano das magnetizações dos domínios vizinhos, Figura 111. A parede na qual os momentos giram no mesmo plano é denominada de parede de Néel<sup>209</sup>.

**Figura 111:** Momentos magnéticos no interior de uma parede de domínio de 180° (parede de Bloch).



**Fonte:** Adaptado de GUIMARÃES<sup>209</sup> (2009).



### A.1.5 SUPERPARAMAGNETISMO

Os materiais ferromagnéticos com dimensões reduzidas (da ordem de nanômetros) apresentam o fenômeno de superparamagnetismo. Para um sistema com esse magnetismo, encontra-se comportamento dos momentos magnéticos das partículas como se estivesse no regime paramagnético. Porém, para este caso em especial o momento total do material é várias ordens de magnitude maior do que o momento dos átomos individuais (superparamagnetismo)<sup>209</sup>.

Os materiais superparamagnéticos apresentam energias térmicas da ordem da energia necessária para mudar a direção do momento magnético da partícula, denominada de energia de anisotropia. Como consequência, a direção do momento magnético pode apresentar flutuações e quando aplicado um campo magnético o material pode apresentar magnetização líquida<sup>209</sup>.

Na ausência de campo magnético externo o momento magnético da partícula ( $\mu$ ) apresenta dois estados estáveis, no qual suas magnetizações estão em sentidos opostos e esses estados estão separados por uma barreira de energia de magnitude equivalente ao produto  $KV$ , sendo  $K$  a constante de anisotropia e  $V$  é o volume da partícula, Figura 112 (linha sólida). A barreira de energia é proporcional ao volume do material, portanto, quanto maior for o volume do material maior será o tamanho da barreira energética. Para que o momento magnético consiga fazer uma transição de um estado para o outro, ele tem que ter uma energia superior à da barreira de energia. Assim, quanto maior o volume da partícula, mais difícil será a inversão da magnetização<sup>215</sup>.

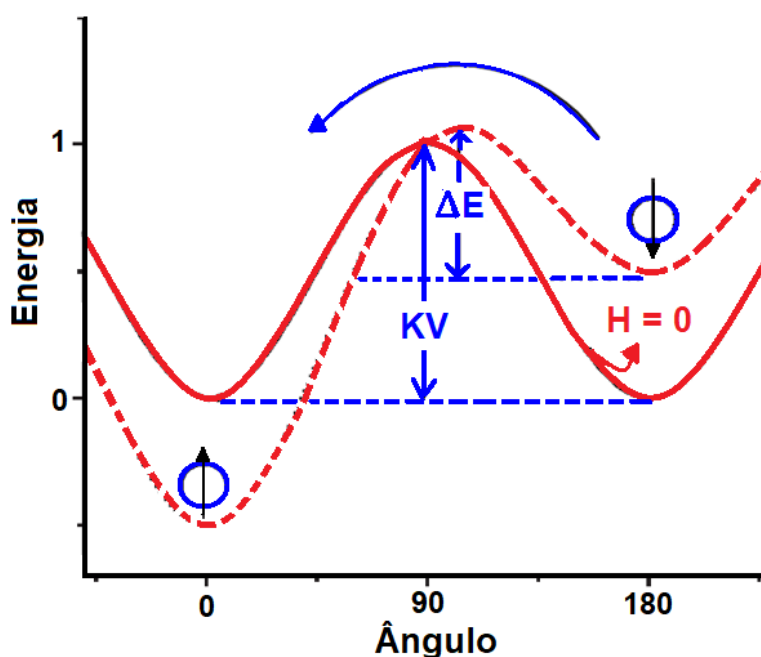
Na presença de um campo magnético externo os estados de energia não são mais equivalentes, Figura 112 (linha tracejada). Neste caso a partícula está em estado bloqueado pois a barreira energética é alta e a oscilação de um estado de equilíbrio a outra é dificultada. Porém, quando a temperatura do sistema aumenta, a energia térmica pode ser superior a energia da barreira e ocorrerá uma inversão espontânea do sentido do momento magnético da partícula, sem necessidade de aplicação do campo magnético externo<sup>215</sup>.

Quando o momento magnético pula de um estado mínimo para o outro, ocorre o processo de inversão da magnetização. Para melhor compreensão deste processo é necessário observar o tempo de relaxação e o tempo de

medição (dependente da técnica experimental) do sistema. Quando o tempo de medição é maior que o tempo de relaxação, as partículas invertem suas magnetizações de forma muito rápida, de tal forma que chegam a um equilíbrio termodinâmico muito rápido, atingindo o estado superparamagnético<sup>215</sup>.

No entanto, se o tempo de medição é muito menor que o tempo de relaxação as partículas adotam perfis estáticos “congelado” e não mudam sua magnetização durante a medida. Este fenômeno também é conhecido por regime bloqueado e a partir deste, é possível encontrar a temperatura de bloqueio, na qual abaixo desta o sistema atinge um regime bloqueado. Por fim, quando o tempo de relaxação e medição são iguais, tem-se um ponto crítico, responsável por separar os dois regimes<sup>215</sup>.

**Figura 112:** Dependência angular da barreira de energia para campo externo igual a zero (linha contínua) e para um campo externo diferente de zero (linha tracejada).



Fonte: Adaptado de KNOBEL<sup>215</sup> (2008).

Para obter mais informações a respeito da temperatura de bloqueio do sistema e da barreira de energia, é necessário realizar algumas medidas magnéticas como os protocolos de Zero Field Cooled (ZFC) e Field Cooled (FC). No início do processo de ambos protocolos é necessário utilizar uma temperatura

muito mais alta que a temperatura de bloqueio, de tal forma que o sistema se encontre no regime reversível<sup>216,217</sup>.

Para as medidas de ZFC a amostra é resfriada a uma temperatura muito baixa e o processo é realizado sem a presença de um campo magnético. Após atingir a temperatura desejada, aplica-se o campo magnético e mede-se a magnetização do material enquanto aumenta a temperatura do sistema. Para as medidas de FC, a amostra também é resfriada até uma temperatura muito baixa. Porém, neste processo tem-se a presença de um campo magnético durante o resfriamento (com a mesma intensidade do campo aplicado nas medidas de ZFC). Após atingir a temperatura desejada a amostra continua com o campo magnético inicial aplicado e esta é aquecida, durante seu aquecimento é medido a magnetização do sistema em função da temperatura<sup>216,217</sup>.

A principal diferença física entre essas duas medidas é que para o caso do resfriamento da amostra com o campo magnético (FC), considerando um ensemble de partículas idênticas, tem-se uma magnetização não nula durante o resfriamento. Tal magnetização vai aumentando de intensidade até o sistema atingir a temperatura de bloqueio, na qual o sistema fica fora de equilíbrio e o valor da magnetização se torna constante. A medida que a temperatura do sistema aumenta a magnetização permanece constante até a temperatura de bloqueio, a partir desta o sistema retoma o equilíbrio termodinâmico e a magnetização passa a diminuir com o aumento da temperatura<sup>216,217</sup>.

Para as medidas de ZFC a temperatura inicial do sistema está acima da temperatura de bloqueio e não há campo magnético aplicado. Assim, a magnetização do sistema é nula e o mesmo apresenta-se em equilíbrio termodinâmico. À medida que a amostra é resfriada até uma temperatura abaixo da temperatura de bloqueio e em seguida é aplicado um campo magnético com intensidade baixa, a curva de energia é modificada suavemente e o material continua com magnetização nula, só que o mesmo se encontra fora do equilíbrio termodinâmico. Este sistema vai se manter desta maneira até a temperatura do sistema superar a temperatura de bloqueio e então atingir o equilíbrio termodinâmico e nesta nova configuração o sistema tem uma magnetização não nula<sup>216,217</sup>.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **Estados Unidos:** População mundial. 2017. Disponível em: <<https://news.un.org/pt/story/2017/06/1589091-populacao-mundial-atingiu-76-bilhoes-de-habitantes>>. Acesso em: 30 jan. 2019

[2] INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Brasil:** População. 2019. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/apps/populacao/projecao/>>. Acesso em: 30 jan. 2019.

[3] CASTRO, Hermano Albuquerque de; GOUVEIA, Nelson; ESCAMILLA-CEJUDO, José A. Questões metodológicas para a investigação dos efeitos da poluição do ar na saúde. **Revista Brasileira de Epidemiologia**, v. 6, p. 135-149, 2003.

[4] World Health Organization. Estados Unidos: How air pollution is destroying our health. 2018. Disponível em: <<https://www.who.int/air-pollution/news-and-events/how-air-pollution-is-destroying-our-health>>. Acessado em: 30 Jan. 2019

[5] G1. Brasil: Chega a 236 o número de mortos identificados no rompimento da barragem da vale em Brumadinho. 2019. Disponível em: <<https://g1.globo.com/mg/minas-gerais/noticia/2019/05/06/chega-a-236-o-numero-de-mortos-identificados-no-rompimento-da-barragem-da-vale-em-brumadinho.ghtml>>. Acesso em: 09 jul. 2019.

[6] ROTT, Eduard, et al. Removal of phosphonates from synthetic and industrial wastewater with reusable magnetic adsorbent particles. *Water research*, 2018, 145: 608-617.

[7] ZANONI, Maria Valnice Boldrin; CARNEIRO, Patrícia Alves. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**, v. 29, n. 174, p. 61-64, 2001.

[8] KIM, Han Bin, et al. Dependence of the fiber diameter on quality factor of filters fabricated with meta-aramid nanofibers. *Separation and Purification Technology*, 2019, 222: 332-341.

[9] MAFTOONAZAD, Neda; RAMASWAMY, Hosahalli. Design and testing of an electrospun nanofiber mat as a pH biosensor and monitor the pH associated quality in fresh date fruit (Rutab). *Polymer Testing*, 2019, 75: 76-84.

---

[10] 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.

[11] SIGMUND, Wolfgang et al. Processing and structure relationships in electrospinning of ceramic fiber systems. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 2, p. 395-407, 2006.

[12] COSTA, RGF et al. Efeito do TiO<sub>2</sub> na morfologia das nanofibras e PLA obtidas pelo método de fiação por sopro em solução. In: **Embrapa Instrumentação-Artigo em anais de congresso (ALICE)**. In: WORKSHOP DA REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO, 7.; ESCOLA DE NANOTECNOLOGIA, 3., 2013, São Carlos, SP. Anais... São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação, 2013. p. 312-314 Editores: Maria Alice Martins, Odílio Benedito Garrido de Assis, Caue Ribeiro, Luiz Henrique Capparelli Mattoso. CD-ROM. Editores: Maria Alice Martins, Odílio Benedito Garrido de Assis, Caue Ribeiro, Luiz Henrique Capparelli Mattoso., 2013.

[13] ZHA, Jinlong, et al. Superhydrophobicity of polymer films via fluorine atoms covalent attachment and surface nano-texturing. **Journal of Fluorine Chemistry**, 2017, 200: 123-132.

[14] BOTTINO, A. et al. Poly (vinylidene fluoride) with improved functionalization for membrane production. **Journal of Membrane Science**, v. 166, n. 1, p. 23-29, 2000.

[15] XUE, Zhigang; HE, Dan; XIE, Xiaolin. Poly (ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 38, p. 19218-19253, 2015.

[16] COSTA, Rodrigo GF et al. Eletrofiação de polímeros em solução. Parte II: aplicações e perspectivas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 22, n. 2, 2012.

[17] SHI, Fengmei et al. Preparation and characterization of PVDF/TiO<sub>2</sub> hybrid membranes with different dosage of nano-TiO<sub>2</sub>. **Journal of Membrane Science**, v. 389, p. 522-531, 2012.

[18] OCHIAI, Tsuyoshi; FUJISHIMA, Akira. Photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub> photocatalyst and its applications for environmental purification. **Journal of Photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews**, v. 13, n. 4, p. 247-262, 2012.

[19] JIN, Ling, et al. Rapid detection of Salmonella in milk by nuclear magnetic resonance based on membrane filtration superparamagnetic nanobiosensor. *Food Control*, 2020, 110: 107011.

[20] CORNELL, Rochelle M.; SCHWERTMANN, Udo. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. **John Wiley & Sons**, 2003.

- 
- [21] YILDIZ, Zehra. Optimization of the parameters of the magnetic filtration process using response Surface methodology. **Transport in porous media**, 2011, 90.3: 965-975.
- [22] STANGER, Jon et al. Electrospinning. United Kingdom: **Smithers Rapra Technology**, 2005. v. 16, N.10, p. 1- 218.
- [23] SIGMUND, Wolfgang et al. Processing and structure relationships in electrospinning of ceramic fiber systems. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 2, p. 395-407, 2006.
- [24] SUBBIAH, Thandavamoorthy et al. Electrospinning of nanofibers. **Journal of applied polymer science**, v. 96, n. 2, p. 557-569, 2005.
- [25] ALMUHAMED, Sliman et al. Electrospinning composite nanofibers of polyacrylonitrile/synthetic Na-montmorillonite. **Journal of industrial and engineering chemistry**, v. 35, p. 146-152, 2016.
- [26] INSTRUMENTAÇÃO, Embrapa. Eletrofiação de polímeros em solução. Parte I: fundamentação teórica. **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 170-177, 2012.
- [27] SHAO, Changlu et al. A novel method for making ZrO<sub>2</sub> nanofibres via an electrospinning technique. **Journal of Crystal Growth**, v. 267, n. 1-2, p. 380-384, 2004.
- [28] AZAD, Abdul-Majeed; MATTHEWS, Thomas; SWARY, Jessica. Processing and characterization of electrospun Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub> (YSZ) and Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped CeO<sub>2</sub> (GDC) nanofibers. **Materials Science and Engineering: B**, v. 123, n. 3, p. 252-258, 2005.
- [29] AZAD, Abdul-Majeed. Fabrication of yttria-stabilized zirconia nanofibers by electrospinning. **Materials Letters**, v. 60, n. 1, p. 67-72, 2006.
- [30] CLOUPEAU, M.; PRUNET-FOCH, B. Electrostatic spraying of liquids: main functioning modes. **Journal of electrostatics**, v. 25, n. 2, p. 165-184, 1990.
- [31] 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.
- [32] DA SILVA PARIZE, Delne Domingos et al. Solution blow spinning: parameters optimization and effects on the properties of nanofibers from poly (lactic acid)/dimethyl carbonate solutions. **Journal of materials science**, v. 51, n. 9, p. 4627-4638, 2016.

---

[33] RESNICK, Robert; HALLIDAY, David; WALKER, Jearl. *Fundamentos de física*. **Grupo Patria Cultural SA DE CV**, 2001.

[34] 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.

[35] HE, Ji-Huan; WU, Yue; ZUO, Wei-Wei. Critical length of straight jet in electrospinning. **Polymer**, v. 46, n. 26, p. 12637-12640, 2005.

[36] 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.

[37] COSTA, RGF et al. Efeito do TiO<sub>2</sub> na morfologia das nanofibras e PLA obtidas pelo método de fiação por sopro em solução. In: **Embrapa Instrumentação-Artigo em anais de congresso (ALICE)**. In: WORKSHOP DA REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO, 7.; ESCOLA DE NANOTECNOLOGIA, 3., 2013, São Carlos, SP. Anais... São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação, 2013. p. 312-314 Editores: Maria Alice Martins, Odílio Benedito Garrido de Assis, Caue Ribeiro, Luiz Henrique Capparelli Mattoso. CD-ROM. Editores: Maria Alice Martins, Odílio Benedito Garrido de Assis, Caue Ribeiro, Luiz Henrique Capparelli Mattoso., 2013.

[38] NALWA, Hari Singh. Ferroelectric polymers: chemistry: physics, and applications. **CRC Press**, 1995.

[39] SENCADAS, V. J. G. S. Influência das condições de processamento na morfologia e fases cristalinas do PVDF e nas transições de fase do copolímero P(VDF-TrFE). 2005. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Moinho – Uminho, Gualtar, 2005.

[40] OMAR, A. Processing, morphology and product parameters of PVDF filaments for biomedical applications. **Autex: Institut fur Textiltechnik**, p. 12-19, 2008.

[41] VEVED, Albert; EJUH, Geh Wilson; DJONGYANG, Noël. Study of the optoelectronic and piezoelectric properties of ZrO<sub>2</sub> doped PVDF from quantum chemistry calculations. **Chinese Journal of Physics**, 2019.

[42] ÜNSAL, Ömer Faruk; ALTIN, Yasin; ÇELİK BEDELOĞLU, Ayşe. Poly (vinylidene fluoride) nanofiber-based piezoelectric nanogenerators using

---

reduced graphene oxide/polyaniline. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 13, p. 48517, 2020.

[43] LI, Meimei et al. Super-hydrophilic electrospun PVDF/PVA-blended nanofiber membrane for microfiltration with ultrahigh water flux. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 9, p. 48416, 2020.

[44] 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.

[45] BROADHURST, M. G. et al. Piezoelectricity and pyroelectricity in polyvinylidene fluoride—A model. **Journal of Applied Physics**, v. 49, n. 10, p. 4992-4997, 1978.

[46] 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.

[47] LOVINGER, Andrew J. Poly (vinylidene fluoride). In: **Developments in crystalline polymers—1**. Springer, Dordrecht, 1982. p. 195-273.

[48] GREGORIO JR, Rinaldo. Determination of the  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  crystalline phases of poly (vinylidene fluoride) films prepared at different conditions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, n. 4, p. 3272-3279, 2006.

[49] SENCADAS, V.; GREGORIO FILHO, R.; LANCEROS-MENDEZ, S. Processing and characterization of a novel nonporous poly (vinilidene fluoride) films in the  $\beta$  phase. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 21-22, p. 2226-2229, 2006.

[50] BENZ, Marcel; EULER, William B. Determination of the crystalline phases of poly (vinylidene fluoride) under different preparation conditions using differential scanning calorimetry and infrared spectroscopy. **Journal of applied polymer science**, v. 89, n. 4, p. 1093-1100, 2003.

[51] MA, Lulu; DENG, Li; CHEN, Jianming. Applications of poly (ethylene oxide) in controlled release tablet systems: a review. **Drug development and industrial pharmacy**, v. 40, n. 7, p. 845-851, 2014.

[52] BAILEY, FE Jr. **Poly (ethylene oxide)**. Elsevier, 2012.



---

[53] ARYA, Anil; SHARMA, A. L. Insights into the use of polyethylene oxide in energy storage/conversion devices: a critical review. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 50, n. 44, p. 443002, 2017.

[54] SAKELLARIOU, P.; ABRAHAM, M. H.; WHITING, G. S. Solubility characteristics of poly (ethylene oxide): Effect of molecular weight, end groups and temperature. *Colloid and Polymer Science*, v. 272, n. 7, p. 872-875, 1994.

[55] FAUCHER, J. A. et al. Glass transitions of ethylene oxide polymers. **Journal of Applied Physics**, v. 37, n. 11, p. 3962-3964, 1966.

[56] BURGAZ, Engin. Poly (ethylene-oxide)/clay/silica nanocomposites: Morphology and thermomechanical properties. **Polymer**, v. 52, n. 22, p. 5118-5126, 2011.

[57] XUE, Zhigang; HE, Dan; XIE, Xiaolin. Poly (ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 38, p. 19218-19253, 2015.

[58] WU, Ning et al. Mathematical modeling and in vitro study of controlled drug release via a highly swellable and dissoluble polymer matrix: polyethylene oxide with high molecular weights. **Journal of controlled release**, v. 102, n. 3, p. 569-581, 2005.

[59] MAGGI, L. et al. Dissolution behaviour of hydrophilic matrix tablets containing two different polyethylene oxides (PEOs) for the controlled release of a water-soluble drug. Dimensionality study. **Biomaterials**, v. 23, n. 4, p. 1113-1119, 2002.

[60] MOLINA, Inmaculada et al. Protein release from physically crosslinked hydrogels of the PLA/PEO/PLA triblock copolymer-type. **Biomaterials**, v. 22, n. 4, p. 363-369, 2001.

[61] NIEN, Yu-Hsun et al. Preparation and characterization of electrospun polycaprolactone/polyethylene oxide membranes. **Journal of Polymer Research**, v. 20, n. 6, p. 166, 2013.

[62] BANDEHALI, Samaneh et al. Advances in high carbon dioxide separation performance of poly (ethylene oxide)-based membranes. **Journal of Energy Chemistry**, 2019.

[63] AYDOGDU, Ayca; SUMNU, Gulum; SAHIN, Serpil. A novel electrospun hydroxypropyl methylcellulose/polyethylene oxide blend nanofibers: Morphology

---

and physicochemical properties. **Carbohydrate polymers**, v. 181, p. 234-246, 2018.

[64] VOORNEVELD, Jason et al. Dual electrospinning with sacrificial fibers for engineered porosity and enhancement of tissue ingrowth. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 105, n. 6, p. 1559-1572, 2017.

[65] KIM, Hyun Min et al. Highly stretchable and contact-responsive light-emitting diodes based on MAPbBr<sub>3</sub>–PEO composite film. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 819, p. 153360, 2020.

[66] MEGELSKI, Silke et al. Micro-and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers. **Macromolecules**, v. 35, n. 22, p. 8456-8466, 2002.

[67] RICHARD-LACROIX, Marie; PELLERIN, Christian. Raman spectroscopy of individual poly (ethylene oxide) electrospun fibers: Effect of the collector on molecular orientation. **Vibrational Spectroscopy**, v. 91, p. 92-98, 2017.

[68] SON, Won Keun et al. The effects of solution properties and polyelectrolyte on electrospinning of ultrafine poly (ethylene oxide) fibers. **polymer**, v. 45, n. 9, p. 2959-2966, 2004.

[69] NOGUEIRA, Raquel FP; JARDIM, Wilson F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

[70] SEZER, Banu et al. A rapid tool for determination of titanium dioxide content in white chickpea samples. **Food chemistry**, v. 240, p. 84-89, 2018.

[71] IWASHITA, Shinya et al. Ion energy control and its applicability to plasma enhanced atomic layer deposition for synthesizing titanium dioxide films. **Thin Solid Films**, v. 660, p. 865-870, 2018.

[72] IBUKUN, Olaniyan; JEONG, Hae Kyung. Tailoring titanium dioxide by silver particles for photocatalysis. **Current Applied Physics**, v. 20, n. 1, p. 23-28, 2020.

[73] 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.

---

[74] BELTRAN, A.; GRACIA, L.; ANDRES, J. Density functional theory study of the brookite surfaces and phase transitions between natural titania polymorphs. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 46, p. 23417-23423, 2006.

[75] GUPTA, Shipra Mital; TRIPATHI, Manoj. A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Chinese Science Bulletin**, v. 56, n. 16, p. 1639, 2011.

[76] 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.

[77] DIEBOLD, Ulrike. The surface science of titanium dioxide. **Surface science reports**, v. 48, n. 5-8, p. 53-229, 2003

[78] LI, Guozheng et al. 2, 4, 5-Trichlorophenol degradation using a novel TiO<sub>2</sub>-coated biofilm carrier: roles of adsorption, photocatalysis, and biodegradation. **Environmental science & technology**, v. 45, n. 19, p. 8359-8367, 2011.

[79] CHEN, Chuncheng; MA, Wanhong; ZHAO, Jincal. Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 11, p. 4206-4219, 2010.

[80] ANTON, L. B.; BRAGA, N. A. Nanopartículas de TiO<sub>2</sub>: síntese pelo método sol-gel e técnicas de caracterização. **Scientia Amazonia**, v. 4, n. 2, p. 36-59, 2015..

[81] KUDO, Akihiko; MISEKI, Yugo. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 1, p. 253-278, 2009.

[82] TEIXEIRA, CPAB; JARDIM, W. F. Caderno Temático Volume 3—Processos Oxidativos Avançados. **Universidade de Campinas UNICAMP**, 2004.

[83] PRIYA, M. H.; MADRAS, Giridhar. Kinetics of TiO<sub>2</sub>-catalyzed ultrasonic degradation of rhodamine dyes. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 45, n. 3, p. 913-921, 2006.

[84] LI, W. et al. Size dependence of thermal stability of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 96, n. 11, p. 6663-6668, 2004.

[85] ZIOLLI, Roberta Lourenço et al. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 319-325, 1998.

- 
- [86] DJURIŠIĆ, Aleksandra B.; LEUNG, Yu Hang; NG, Alan Man Ching. Strategies for improving the efficiency of semiconductor metal oxide photocatalysis. **Materials Horizons**, v. 1, n. 4, p. 400-410, 2014.
- [87] OLIVEIRA, J.; SILVEIRA, L. Utilização de dióxido de titânio em processos fotocatalíticos para degradação de halofenóis. **Vivências**, v. 7, n. 12, p. 91-104, 2011.
- [88] 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.
- [89] SUWA, Y.; INAGAKI, M.; NAKA, S. Polymorphic transformation of titanium dioxide by mechanical grinding. **Journal of materials science**, v. 19, n. 5, p. 1397-1405, 1984.
- [90] XU, Mingchun et al. Photocatalytic activity of bulk TiO<sub>2</sub> anatase and rutile single crystals using infrared absorption spectroscopy. **Physical Review Letters**, v. 106, n. 13, p. 138302, 2011.
- [91] LUTTRELL, Tim et al. Why is anatase a better photocatalyst than rutile?-Model studies on epitaxial TiO<sub>2</sub> films. **Scientific reports**, v. 4, p. 4043, 2014.
- [92] WANG, Wei-Kang et al. Self-induced synthesis of phase-junction TiO<sub>2</sub> with a tailored rutile to anatase ratio below phase transition temperature. **Scientific reports**, v. 6, p. 20491, 2016.
- [93] SU, Ren et al. How the anatase-to-rutile ratio influences the photoreactivity of TiO<sub>2</sub>. **The journal of physical chemistry C**, v. 115, n. 49, p. 24287-24292, 2011.
- [94] BOJINOVA, A. et al. Anatase/rutile TiO<sub>2</sub> composites: Influence of the mixing ratio on the photocatalytic degradation of Malachite Green and Orange II in slurry. **Materials Chemistry and Physics**, v. 106, n. 2-3, p. 187-192, 2007.
- [95] DEÁK, Peter; ARADI, Bálint; FRAUENHEIM, Thomas. Band lineup and charge carrier separation in mixed rutile-anatase systems. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 8, p. 3443-3446, 2011.
- [96] LUO, Zhu et al. Crystalline mixed phase (anatase/rutile) mesoporous titanium dioxides for visible light photocatalytic activity. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 1, p. 6-17, 2014.

---

[97] CHOI, Jung-Yoon et al. Photocatalytic antibacterial effect of TiO<sub>2</sub> film formed on Ti and TiAg exposed to *Lactobacillus acidophilus*. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials, v. 80, n. 2, p. 353-359, 2007.

[98] SUI, Xianhang et al. Carbonaceous–TiO<sub>2</sub> materials: unique morphologies for photocatalytic applications. **Journal of Materials Science**, p. 1-16, 2020.

[99] CHEN, Jie et al. TiO<sub>2</sub> nanosheet/NiO nanorod hierarchical nanostructures: p–n heterojunctions towards efficient photocatalysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 562, p. 313-321, 2020.

[100] BANKURA, K. P. et al. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of dextran stabilized silver nanoparticles in aqueous medium. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 4, p. 1159-1165, 2012.

[101] SCANDORIEIRO, Sara et al. Synergistic and additive effect of oregano essential oil and biological silver nanoparticles against multidrug-resistant bacterial strains. **Frontiers in microbiology**, v. 7, p. 760, 2016.

[102] LARA, Humberto H. et al. Bactericidal effect of silver nanoparticles against multidrug-resistant bacteria. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 26, n. 4, p. 615-621, 2010.

[103] LOK, Chun-Nam et al. Proteomic analysis of the mode of antibacterial action of silver nanoparticles. **Journal of proteome research**, v. 5, n. 4, p. 916-924, 2006.

[104] SEO, Song Yi et al. Alginate-based composite sponge containing silver nanoparticles synthesized in situ. **Carbohydrate polymers**, v. 90, n. 1, p. 109-115, 2012.

[105] CAI, Tao et al. A promising inorganic-organic Z-scheme photocatalyst Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/PDI supermolecule with enhanced photoactivity and photostability for environmental remediation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 263, p. 118327, 2020.

[106] XIE, Mingyuan; ZHANG, Tailiang. A novel efficient visible-light-driven double Z-scheme PANI/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/CNO heterojunction photocatalyst mediated by PANI and in situ grown AgNPs. **Journal of Materials Science**, v. 55, n. 9, p. 3974-3990, 2020.

---

[107] RYU, Su-Yeol; CHUNG, Jae Woo; KWAK, Seung-Yeop. Dependence of photocatalytic and antimicrobial activity of electrospun polymeric nanofiber composites on the positioning of Ag–TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Composites Science and Technology**, v. 117, p. 9-17, 2015.

[108] BOXI, Siddhartha Sankar; PARIA, Santanu. Visible light induced enhanced photocatalytic degradation of organic pollutants in aqueous media using Ag doped hollow TiO<sub>2</sub> nanospheres. **RSC Advances**, v. 5, n. 47, p. 37657-37668, 2015.

[109] SEERY, Michael K. et al. Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 189, n. 2-3, p. 258-263, 2007.

[110] XIONG, Zhigang et al. Silver-modified mesoporous TiO<sub>2</sub> photocatalyst for water purification. **Water research**, v. 45, n. 5, p. 2095-2103, 2011.

[111] ASHKARRAN, Ali Akbar et al. Double-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles as an efficient visible-light-active photocatalyst and antibacterial agent under solar simulated light. **Applied Surface Science**, v. 301, p. 338-345, 2014.

[112] SU, W. et al. Preparation of TiO<sub>2</sub>/Ag colloids with ultraviolet resistance and antibacterial property using short chain polyethylene glycol. **Journal of hazardous materials**, v. 172, n. 2-3, p. 716-720, 2009.

[113] RYU, Su-Yeol; CHUNG, Jae Woo; KWAK, Seung-Yeop. Dependence of photocatalytic and antimicrobial activity of electrospun polymeric nanofiber composites on the positioning of Ag–TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Composites Science and Technology**, v. 117, p. 9-17, 2015.

[114] BIAN, Zhenfeng et al. Superior electron transport and photocatalytic abilities of metal-nanoparticle-loaded TiO<sub>2</sub> superstructures. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 48, p. 25444-25453, 2012.

[115] RAJABI, Ali Asghar et al. Modified magnetite nanoparticles with cetyltrimethylammonium bromide as superior adsorbent for rapid removal of the disperse dyes from wastewater of textile companies. **Nanochemistry Research**, v. 1, n. 1, p. 49-56, 2016.

[116] BUDI, Canggih Setya, et al. Ultrafine bimetallic Ag-doped Ni nanoparticles embedded in cage-type mesoporous silica SBA-16 as superior

---

catalysts for conversion of toxic nitroaromatic compounds. *Journal of hazardous materials*, 2020, 384: 121270.

[117] ARDIYANTI, Harlina et al. Crystal structures and magnetic properties of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)/Polyvinyl alcohol (PVA) ribbon. In: **AIP Conference Proceedings**. AIP Publishing, 2016. p. 020007.

[118] JEANGROS, Q. et al. Reduction of nickel oxide particles by hydrogen studied in an environmental TEM. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 7, p. 2893-2907, 2013.

[119] DE OLIVEIRA, Maria Stella Nunes. Síntese e Caracterização de Complexos Envolvendo Poliaminas e os Íons Metálicos Zinco (II), Níquel (II) e Paládio (II). 2010. Tese de Doutorado. PUC-Rio.

[120] NEIDHARDT, Jonathan P.; BESSLER, Wolfgang G. Microkinetic Modeling of Nickel Oxidation in Solid Oxide Cells: Prediction of Safe Operating Conditions. **Chemie Ingenieur Technik**, v. 91, n. 6, p. 843-855, 2019.

[121] NELSON, George J. et al. Three-dimensional mapping of nickel oxidation states using full field x-ray absorption near edge structure nanotomography. **Applied Physics Letters**, v. 98, n. 17, p. 173109, 2011.

[122] MOFARRAH, Abdullah; HUSAIN, Tahir; DANISH, Ekram Yousif. Investigation of the potential use of heavy oil fly ash as stabilized fill material for construction. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 24, n. 6, p. 684-690, 2011.

[123] CHEN, Dong-Hwang; HSIEH, Chih-Hsuan. Synthesis of nickel nanoparticles in aqueous cationic surfactant solutions. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, n. 8, p. 2412-2415, 2002.

[124] NEIVA, Eduardo GC et al. Graphene/nickel nanoparticles composites from graphenide solutions. **Journal of colloid and interface science**, v. 453, p. 28-35, 2015.

[125] CALLISTER, William D. et al. **Materials science and engineering: an introduction**. New York: John wiley & sons, 2007.

[126] RICHARDSON, J. T.; SCATES, R. M.; TWIGG, M. V. X-ray diffraction study of the hydrogen reduction of NiO/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> steam reforming catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 267, n. 1-2, p. 35-46, 2004.

---

[127] DIAS, Y. J. et al. PVDF/Ni fibers synthesis by solution blow spinning technique. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n. 1, p. 514-518, 2018.

[128] GUO, Qiaohui, et al. Hierarchically porous NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanowires anchored on flexible electrospun graphitic nanofiber for high-performance glucose biosensing. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 819: 153376.

[129] ZHENG, Hao et al. Magnetic–fluorescent nanocomposites as reusable fluorescence probes for sensitive detection of hydrogen peroxide and glucose. **Analytical Methods**, v. 6, n. 16, p. 6352-6357, 2014.

[130] WU, Wei et al. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. **Science and technology of advanced materials**, v. 16, n. 2, p. 023501, 2015.

[131] ARDIYANTI, Harlina et al. Crystal structures and magnetic properties of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)/Polyvinyl alcohol (PVA) ribbon. In: **AIP Conference Proceedings**. AIP Publishing, 2016. p. 020007.

[132] OLIVEIRA, Luiz CA; FABRIS, José D.; PEREIRA, Márcio C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123-130, 2013.

[133] HURLEY, Katie R. et al. Predictable heating and positive MRI contrast from a mesoporous silica-coated iron oxide nanoparticle. **Molecular pharmaceutics**, v. 13, n. 7, p. 2172-2183, 2016.

[134] BERRY, Catherine C.; CURTIS, Adam SG. Functionalisation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. **Journal of physics D: Applied physics**, v. 36, n. 13, p. R198, 2003.

[135] JOSÉ, Nadia Mamede; PRADO, Luis Antônio Sanches de Almeida. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Periódicos (Química)**. 2005.

[136] SALH, Roushdey. Defect related luminescence in silicon dioxide network: a review. 2011.

[137] GHARIEH, Ali et al. Silica encapsulation by miniemulsion polymerization: a novel approach of efficient chemical functionalization on silica nanoparticles. **Polymer**, v. 98, p. 182-189, 2016.

[138] BAI, Yalong et al. Synthesis of amino-rich silica-coated magnetic nanoparticles for the efficient capture of DNA for PCR. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 145, p. 257-266, 2016.



---

[139] WANG, Yonghong et al. Electrochemical detection of glutathione by using thymine-rich DNA-gated switch functionalized mesoporous silica nanoparticles. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 87, p. 459-465, 2017.

[140] GOMES, Luana Silva; DE SOUZA, Marcos Costa; FURTADO, Antonia Carlene Rodrigues. A sílica e suas particularidades. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 4, 2018.

[141] GHOSH CHAUDHURI, Rajib; PARIA, Santanu. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. **Chemical reviews**, v. 112, n. 4, p. 2373-2433, 2011.

[142] MA, Dongling et al. Multifunctional nano-architecture for biomedical applications. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 7, p. 1920-1927, 2006.

[143] PECH, David et al. Analysis of the corrosion protective ability of PACVD silica-based coatings deposited on steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 1-2, p. 347-352, 2006.

[144] SUN, Conroy; LEE, Jerry SH; ZHANG, Miqin. Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery. **Advanced drug delivery reviews**, v. 60, n. 11, p. 1252-1265, 2008.

[145] ZADOROSNY, L. Produção e caracterização de micro e nanofibras de Poli(fluoreto de vinilideno) – (PVDF) obtidos pela técnica de fiação por sopro em solução. 2013. 86 f. Dissertação (Mestrado)–Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista- UNESP, Ilha Solteira, 2013.

[146] JABOYEDOFF, M.; KÜBLER, B.; THÉLIN, Ph. An empirical Scherrer equation for weakly swelling mixed-layer minerals, especially illite-smectite. **Clay Minerals**, v. 34, n. 4, p. 601-617, 1999.

[147] ALMEIDA, M. K. Fotocatálise heterogênea aplicada na degradação do corante rodamina-B utilizando nanopartículas de dióxido de titânio. **Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, BA**, 2011.

[148] ARSUAGA, Jesús María et al. Influence of the type, size, and distribution of metal oxide particles on the properties of nanocomposite ultrafiltration membranes. **Journal of membrane science**, v. 428, p. 131-141, 2013.

[149] MAXIMOUS, Nermen et al. Performance of a novel ZrO<sub>2</sub>/PES membrane for wastewater filtration. **Journal of Membrane Science**, v. 352, n. 1-2, p. 222-230, 2010.

---

[150] SHI, Fengmei et al. Preparation and characterization of PVDF/TiO<sub>2</sub> hybrid membranes with different dosage of nano-TiO<sub>2</sub>. **Journal of Membrane Science**, v. 389, p. 522-531, 2012.

[151] YU, Shuili et al. Effect of SiO<sub>2</sub> nanoparticle addition on the characteristics of a new organic–inorganic hybrid membrane. **Polymer**, v. 50, n. 2, p. 553-559, 2009.

[152] GARCÍA, A. et al. Incorporation of CuO nanoparticles into thin-film composite reverse osmosis membranes (TFC-RO) for antibiofouling properties. **Polymer Bulletin**, v. 75, n. 5, p. 2053-2069, 2018.

[153] WEI, Yong et al. Effect of TiO<sub>2</sub> nanowire addition on PVDF ultrafiltration membrane performance. **Desalination**, v. 272, n. 1-3, p. 90-97, 2011.

[154] YU, Shansheng et al. Formation mechanism of  $\beta$ -phase in PVDF/CNT composite prepared by the sonication method. **Macromolecules**, v. 42, n. 22, p. 8870-8874, 2009.

[155] BAFQI, Mohammad Sajad Sorayani; BAGHERZADEH, Roohollah; LATIFI, Masoud. Fabrication of composite PVDF-ZnO nanofiber mats by electrospinning for energy scavenging application with enhanced efficiency. **Journal of Polymer Research**, v. 22, n. 7, p. 130, 2015.

[156] BESSERGENEV, V. G. et al. An improvement of photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> Degussa P25 powder. **Applied Catalysis A: General**, v. 500, p. 40-50, 2015.

[157] KRALCHEVSKA, R. et al. Influence of gamma-irradiation on the photocatalytic activity of Degussa P25 TiO<sub>2</sub>. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 12, p. 4936-4945, 2012.

[158] COSTA, Lúcia MM; BRETAS, Rosário ES; GREGORIO FILHO, Rinaldo. Caracterização de filmes de PVDF- $\beta$  obtidos por diferentes técnicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 3, p. 183-189, 2009.

[159] HAN, Eunji et al. Degussa P25 TiO<sub>2</sub> modified with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> under microwave treatment to enhance photocatalytic properties. **Catalysis Today**, v. 303, p. 305-312, 2018.

[160] WANG, Tao, et al. A Z-scheme TiO<sub>2</sub> quantum dots fragment-Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> composites for enhancing photocatalytic activity. *Renewable Energy*, 2020, 147: 856-863.

---

[161] 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.

[162] SANG, Min et al. Fabrication of a piezoelectric polyvinylidene fluoride/carbonyl iron (PVDF/CI) magnetic composite film towards the magnetic field and deformation bi-sensor. **Composites Science and Technology**, 2018.

[163] DILPAZIR, Sobia, et al. A simple UV-ozone surface treatment to enhance photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> loaded polymer nanofiber membranes. *RSC advances*, 2016, 6.18: 14751-14755.

[164] TEOW, Y. H. et al. Studies on the surface properties of mixed-matrix membrane and its antifouling properties for humic acid removal. **Journal of applied polymer science**, v. 128, n. 5, p. 3184-3192, 2013.

[165] FERREIRA, Cristiano André da Silva. Avaliação do desempenho fotocatalítico de camadas betuminosas superficiais de pavimentos. 2017. Tese de Doutorado.

[166] WONG, Chung Leng; TAN, Yong Nian; MOHAMED, Abdul Rahman. A review on the formation of titania nanotube photocatalysts by hydrothermal treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 7, p. 1669-1680, 2011.

[167] OU, Wei, et al. Two-dimensional ultrathin MoS<sub>2</sub>-modified black Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> nanotubes for enhanced photocatalytic water splitting hydrogen production. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 43: 188-194.

[168] MORADI, Rasoul et al. Vacuum enhanced membrane distillation for trace contaminant removal of heavy metals from water by electrospun PVDF/TiO<sub>2</sub> hybrid membranes. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 33, n. 7, p. 2160-2168, 2016.

[169] ZHU, Jianfeng, et al. Preparation of PVDF/TiO<sub>2</sub> nanofibers with enhanced piezoelectric properties for geophone applications. *Smart Materials and Structures*, 2019, 28.8: 085006.

[170] WEI, Yong et al. Effect of TiO<sub>2</sub> nanowire addition on PVDF ultrafiltration membrane performance. **Desalination**, v. 272, n. 1-3, p. 90-97, 2011.

---

[171] ONG, C. S. et al. Effect of PVP molecular weights on the properties of PVDF-TiO<sub>2</sub> composite membrane for oily wastewater treatment process. **Separation science and technology**, v. 49, n. 15, p. 2303-2314, 2014.

[172] KIM, Byoung Soo; LEE, Jonghwi. Macroporous PVDF/TiO<sub>2</sub> membranes with three-dimensionally interconnected pore structures produced by directional melt crystallization. **Chemical Engineering Journal**, v. 301, p. 158-165, 2016.

[173] DONG, Chuanyi et al. Self-powering/self-cleaning electronic-skin basing on PVDF/TiO<sub>2</sub> nanofibers for actively detecting body motion and degrading organic pollutants. **Applied Surface Science**, v. 416, p. 424-431, 2017.

[174] PINHO, Luís; MOSQUERA, Maria J. Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nanocomposites applied to buildings: Influence of particle size and loading. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 134: 205-221.

[175] Koide, S., & Nonami, T. (2007). Disinfecting efficacy of a plastic container covered with photocatalyst for postharvest. *Food Control*, 18(1), 1-4.

[176] HORIKOSHI, Satoshi; SERPONE, Nick. Can the photocatalyst TiO<sub>2</sub> be incorporated into a wastewater treatment method? Background and prospects. *Catalysis Today*, 2020, 340: 334-346.

[177] CHOI, Do-Young, et al. Characterization of TiO<sub>2</sub> fibers by combined electrospinning method and hydrothermal reaction. *Materials Letters*, 2013, 106: 41-44.

[178] YOU, Yang, et al. Preparation of continuous TiO<sub>2</sub> fibers by sol-gel method and its photocatalytic degradation on formaldehyde. *Applied surface science*, 2012, 258.8: 3469-3474.

[179] WANG, Chen-Chi; YING, Jackie Y. Sol-gel synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile titania nanocrystals. **Chemistry of materials**, v. 11, n. 11, p. 3113-3120, 1999.

[180] LI, W. et al. Size dependence of thermal stability of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 96, n. 11, p. 6663-6668, 2004.

[181] CHOUDHURY, Biswajit; CHOUDHURY, Amarjyoti. Local structure modification and phase transformation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles initiated by oxygen defects, grain size, and annealing temperature. **International Nano Letters**, v. 3, n. 1, p. 55, 2013.

---

[182] LUTTRELL, Tim et al. Why is anatase a better photocatalyst than rutile?-Model studies on epitaxial TiO<sub>2</sub> films. **Scientific reports**, v. 4, p. 4043, 2014.

[183] XU, Mingchun et al. Photocatalytic activity of bulk TiO<sub>2</sub> anatase and rutile single crystals using infrared absorption spectroscopy. **Physical Review Letters**, v. 106, n. 13, p. 138302, 2011.

[184] SU, Ren et al. How the anatase-to-rutile ratio influences the photoreactivity of TiO<sub>2</sub>. **The journal of physical chemistry C**, v. 115, n. 49, p. 24287-24292, 2011.

[185] BOJINOVA, A. et al. Anatase/rutile TiO<sub>2</sub> composites: Influence of the mixing ratio on the photocatalytic degradation of Malachite Green and Orange II in slurry. **Materials Chemistry and Physics**, v. 106, n. 2-3, p. 187-192, 2007.

[186] BIZARRIA, M. T. M.; D'ÁVILA, M. A.; MEI, L. H. I. Non-woven nanofiber chitosan/PEO membranes obtained by electrospinning. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 1, p. 57-68, 2014.

[187] AYDOGDU, Ayca; SUMNU, Gulum; SAHIN, Serpil. A novel electrospun hydroxypropyl methylcellulose/polyethylene oxide blend nanofibers: Morphology and physicochemical properties. **Carbohydrate polymers**, v. 181, p. 234-246, 2018.

[188] LEE, Deuk Yong et al. Insertion of a TiO<sub>2</sub> buffer layer for the fixation of electrospun TiO<sub>2</sub> nanofibers on glass substrates. **J Korean Phys Soc**, v. 55, p. 84-88, 2009.

[189] YULIARTO, Brian et al. Synthesis of nanoporous TiO<sub>2</sub> and its potential applicability for dye-sensitized solar cell using antocyanine black rice. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2010, 2010.

[190] GUO, Mei-Ting; TIAN, Xiao-Bo. Impacts on antibiotic-resistant bacteria and their horizontal gene transfer by graphene-based TiO<sub>2</sub>&Ag composite photocatalysts under solar irradiation. *Journal of hazardous materials*, 2019, 380: 120877.

[191] DENG, Hongyu, et al. Photocatalytic degradation of dye by Ag/TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared with different sol-gel crystallization in the presence of effluent organic matter. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26.35: 35900-35912.

---

[192] SU, W. et al. Preparation of TiO<sub>2</sub>/Ag colloids with ultraviolet resistance and antibacterial property using short chain polyethylene glycol. **Journal of hazardous materials**, v. 172, n. 2-3, p. 716-720, 2009.

[193] SEERY, Michael K. et al. Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis. **Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 189, n. 2-3, p. 258-263, 2007.

[194] LI, X. Z.; LI, F. B. Study of Au/Au<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> photocatalysts toward visible photooxidation for water and wastewater treatment. **Environmental science & technology**, v. 35, n. 11, p. 2381-2387, 2001.

[195] SUBRAMANIAN, Vaidyanathan; WOLF, Eduardo; KAMAT, Prashant V. Semiconductor– metal composite nanostructures. To what extent do metal nanoparticles improve the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 46, p. 11439-11446, 2001.

[196] HUSSAIN, Muhammad et al. Ag TiO<sub>2</sub> nanocomposite for environmental and sensing applications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 181, p. 194-203, 2016.

[197] DHANALEKSHMI, K.; MEENA, K.; RAMESH, I. Synthesis and characterization of Ag@ TiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles and study of its antibacterial activity. **Int J Nanotechnol**, v. 3, n. 5, p. 9, 2013.

[198] WU, Shuting, et al. Fabrication of flexible composite drug films via foldable linkages using electrohydrodynamic printing. *Materials Science and Engineering: C*, 2020, 108: 110393.

[199] GHEORGHIU, Felicia, et al. PVDF–ferrite composites with dual magneto-piezoelectric response for flexible electronics applications: synthesis and functional properties. *Journal of Materials Science*, 2020, 55.9: 3926-3939.

[200] WU, Hui et al. Electrospinning of Fe, Co, and Ni nanofibers: synthesis, assembly, and magnetic properties. **Chemistry of materials**, v. 19, n. 14, p. 3506-3511, 2007.

[201] DIAS, Y. J. et al. PVDF/Ni fibers synthesis by solution blow spinning technique. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n. 1, p. 514-518, 2018.

[202] BRAGA, Valdeilson Souza et al. Phase transition in niobium pentoxide supported on silica-alumina. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 92, n. 3, p. 851-855, 2008.

---

[203] MIKHAYLOVA, Maria, et al. Superparamagnetism of magnetite nanoparticles: dependence on surface modification. *Langmuir*, 2004, 20.6: 2472-2477.

[204] MARCELO, Gema, et al. Stabilization in water of large hydrophobic uniform magnetite cubes by silica coating. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115.51: 25247-25256.

[205] WU, Wei et al. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. **Science and technology of advanced materials**, v. 16, n. 2, p. 023501, 2015.

[206] ZHAO, Yuqing, et al. Electric field endowing the conductive polyvinylidene fluoride (PVDF)-graphene oxide (GO)-nickel (Ni) membrane with high-efficient performance for dye wastewater treatment. *Applied Surface Science*, 2019, 483: 1006-1016.

[207] YU, Weiming, et al. A conductive PVDF-Ni membrane with superior rejection, permeance and antifouling ability via electric assisted in-situ aeration for dye separation. *Journal of Membrane Science*, 2019, 581: 401-412.

[208] RIBEIRO, Giuliano Augustus Pavan. As propriedades magnéticas da matéria: um primeiro contato. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, 2000.

[209] GUIMARÃES, Alberto P.; OLIVEIRA, I. S. Magnetismo e ressonância magnética em sólidos. **São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo**, 2009.

[210] DOMINGO-ROCA, R.; JACKSON, J. C.; WINDMILL, J. F. C. 3D-printing polymer-based permanent magnets. **Materials & Design**, v. 153, p. 120-128, 2018.

[211] HU, Yong; DU, An. The core-shell separation of ferromagnetic nanoparticles with strong surface anisotropy. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 9, n. 10, p. 5829-5833, 2009.

[212] AKBARZADEH, Abolfazl; SAMIEI, Mohammad; DAVARAN, Soodabeh. Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine. **Nanoscale research letters**, v. 7, n. 1, p. 144, 2012.

[213] CULLITY, Bernard Dennis; GRAHAM, Chad D. **Introduction to magnetic materials**. John Wiley & Sons, 2011.

[214] ASHCROFT, Neil W. et al. Solid state physics [by] Neil W. Ashcroft [and] N. David Mermin. **Non-Commercial (By-NC)**. 1976.

---

[215] KNOBEL, M. et al. Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: a review on ideal and real systems. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 8, n. 6, p. 2836-2857, 2008.

[216] LU, Jing Ju; DENG, Hong Yuan; HUANG, Huei Li. Thermal relaxation of interacting fine magnetic particles—field-cooled and zero-field-cooled magnetization variation. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v. 209, n. 1-3, p. 37-41, 2000.

[217] HANSEN, Mikkel Fougte; MØRUP, Steen. Estimation of blocking temperatures from ZFC/FC curves. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 203, n. 1-3, p. 214-216, 1999.