

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

Guilherme Schiavão Padovani

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

Ilha Solteira

2018

Guilherme Schiavão Padovani

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

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

Prof. Dr. Fernando R. de Paula
Orientador

Ilha Solteira

2018

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

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

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

Orientador: Fernando Rogerio de Paula
Inclui bibliografia

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

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

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

AUTOR: GUILHERME SCHIAVÃO PADOVANI

ORIENTADOR: FERNANDO ROGERIO DE PAULA

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


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


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


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

Ilha Solteira, 10 de agosto de 2018

AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

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

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

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

(Blaise Pascal)

RESUMO

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

ABSTRACT

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

LISTA DE FIGURAS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

LISTA DE TABELAS

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

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

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

SUMÁRIO

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

1. INTRODUÇÃO

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.1 Objetivo geral

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

1.1.1 Objetivo específico

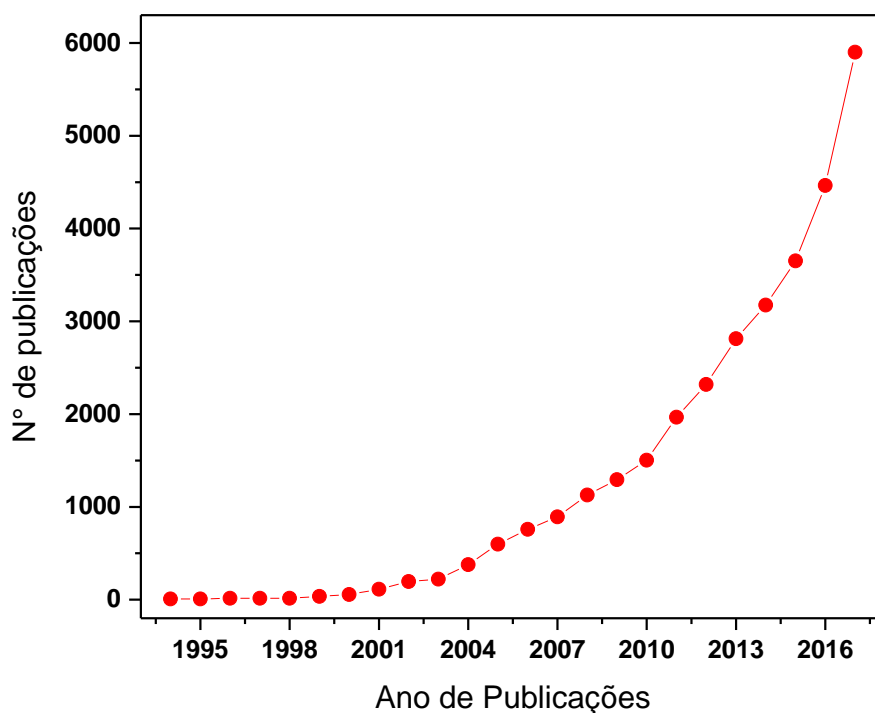
- Analisar a morfologia de fibras puras de PVDF.
- Produzir compósito de fibras PVDF/TiO₂.
- Estudar a atividade fotocatalítica e a influência da morfologia na atividade fotocatalítica das fibras de PVDF/TiO₂.
- Produzir partículas de prata nas mantas de PVDF/TiO₂.
- Estudar atividade fotocatalítica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

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Nanofibras

A produção de nanofibras tem recebido interesse crescente na última década como ilustrado na Figura 1. Observa-se um aumento exponencial nas publicações, quando analisadas individualmente se verificará que muitas dessas são de periódicos científicos de diferentes áreas, o que mostra a versatilidade e importância que as nanofibras possuem¹⁸.

Figura 1- Trabalhos publicados na área de nanofibras.

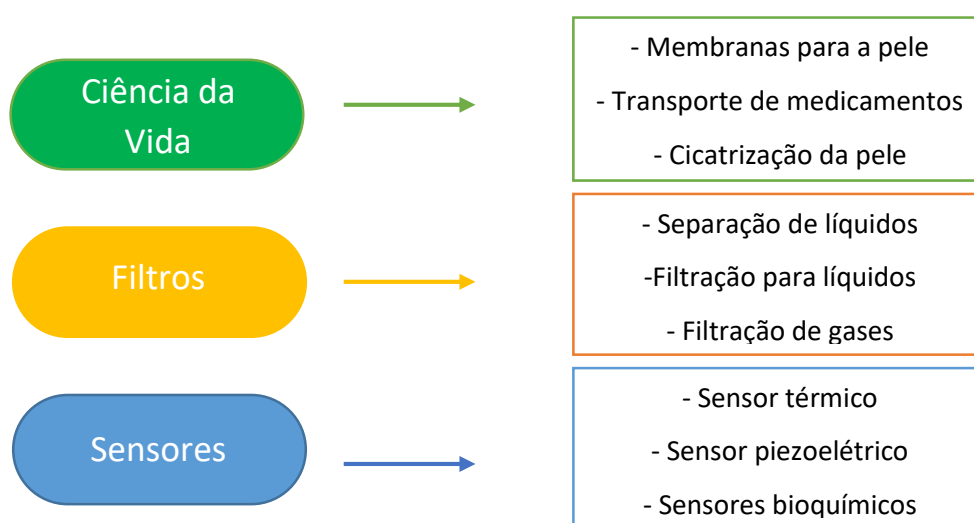


Fonte: Próprio Autor¹⁷.

As nanofibras poliméricas e as tecnologias necessárias para sua produção ganharam grande interesse devido às propriedades únicas que as mesmas possuem quando comparadas com fibras na escala macro. Ao reduzir o diâmetro para a escala nanométrica, surgem várias propriedades como: elevada área superficial, isolamento térmico e acústico, otimização na capacidade de absorção de líquidos, porosidade, além de apresentarem um desempenho mecânico superior, por exemplo resistência à tração^{18,19}.

A produção de fibras em escala nanométrica possibilita as mais diversas aplicações como, produção de filtros²⁰, aplicações elétricas e óticas^{21,22}, catalíticas²³, vestuário de proteção²⁴, medicina regenerativa²⁵, etc. Na Figura 2 são apresentadas perspectivas para a utilização das nanofibras poliméricas, algumas dessas aplicações já estão em produção, como os filtros usados pela *Euroflex-spring*. O sistema desenvolvido por essa empresa utiliza nanofibras para filtragem da água diretamente de rios e lagos.

Figura 2- Possíveis utilizações de nanofibras poliméricas.



Fonte: Adaptado de Huang (2003)¹⁸.

2.1.1 Eletrofiação

Uma das técnicas mais utilizadas para fabricar nanofibras é a eletrofiação (*electrospinning*). Esta técnica utiliza um campo elétrico de alta intensidade para produzir nano/microfibras. A eletrofiação foi estudada pela primeira vez por Rayleigh²⁶, responsável por calcular a quantidade máxima de carga que uma gota de líquido pode conter antes que as forças elétricas superem a tensão superficial. Posteriormente Zeleny descreveu e fotografou fenômenos de *electrospraying*²⁷, sendo patenteado por Formhals em 1934. Geoffrey Ingram Taylor analisou as condições de uma gota ao ser deformada por um campo elétrico e mostrou que uma interface cônica entre dois fluidos é estável se o cone possuir um semiângulo de 49,3°. Em particular, o trabalho de Taylor sobre jatos

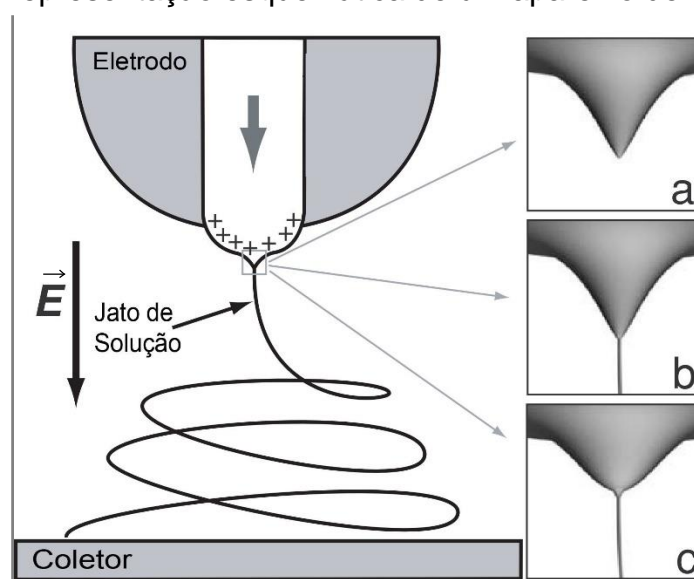
movidos eletricamente foi o trabalho base para a elaboração do sistema de eletrofiação²⁸. Materiais nano estruturados passaram a ser fabricados através deste método somente em 1990, por Doshi e Reneker²⁹.

Um aparato de eletrofiação é basicamente composto por uma fonte de alta tensão (pode variar de 5 kV a 30 kV), seringa metálica para injeção da solução polimérica e um eletrodo aterrado para servir como coletor. A distância entre o bico injetor e a placa coletora pode variar de 10 a 15 cm^{30,31}.

A taxa de injeção da solução polimérica é controlada por um motor, no qual o fluido é lentamente bombeado. Chegando ao bico (mantido em alto potencial elétrico) a solução é ejetada em direção ao coletor aterrado. A distância do bico até o coletor é denominada de distância de trabalho³¹.

A solução polimérica, após ser injetada da seringa até o bico, se mantém por sua própria tensão superficial. As interações das cargas elétricas no fluido polimérico, com o campo elétrico externo, fazem com que a gota adote um formato cônico, denominado cone de Taylor, (Figura 3a). O formato do eletrodo e o diâmetro do capilar são projetados para produzir uma força de campo elétrico muito alta, fazendo com que o jato de solução possa ser ejetado; ou seja, quando a tensão superficial do fluido é superada, a gota fica instável e um jato de solução é ejetado (Figura 3b). Posteriormente, a tensão superficial faz com que a forma de gotícula relaxe novamente, mas o jato de líquido continua a ser ejetado de forma constante (Figura 3c)^{30,31}.

Figura 3- Representação esquemática de um aparelho de eletrofiação.



Fonte: Burguer (2006)³¹.

Os fatores que influenciam o processo de eletrofiação são divididos em: propriedades da solução polimérica (massa molecular, viscosidade da solução, tensão superficial, condutividade da solução e efeito dielétrico do solvente), condições de processamento (tensão aplicada, temperatura, coletor, diâmetro da agulha e a distância entre a agulha e o coletor), parâmetros ambientais (umidade, tipo de atmosfera e pressão)^{29,32}. Os efeitos dos principais parâmetros estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1- Efeito dos parâmetros da solução polimérica no processo de eletrofiação.

Parâmetro	Efeito
Viscosidade	- Determina a existência e formação de fibras.
Tensão superficial	- Determina a tensão aplicada, uma vez que esta tem de ser superior a tensão superficial da solução para que possa ocorrer o processo.
Condutividade	- Elevada condutividade evita a deposição de gotículas nos filamentos.
Efeito dielétrico	- Elevadas propriedades dielétricas reduzem a formação de gotículas e o diâmetro das fibras.
Tensão aplicada	- Influência o alongamento e a aceleração do jato e consequentemente a morfologia das fibras.
Temperatura	- O aumento da temperatura favorece a taxa de evaporação do solvente.
Diâmetro da agulha	- Um diâmetro interno pequeno reduz a presença de gotículas nas fibras.
Distância entre o coletor e a agulha	- Influência a taxa de evaporação do solvente.
Humidade	- Uma alta humidade pode afetar a morfologia da malha aumentando a heterogeneidade da superfície.
Tipos de atmosfera	- Alguns gases sofrem influência do campo eletrostático bloqueando o processo.
Pressão	- Se a pressão utilizada durante o processo for menor que a pressão atmosférica a solução sai naturalmente através da agulha provocando instabilidade no jato.

Fonte: Adaptado de Pham (2006)³³.

2.1.2 Fiação por sopro em solução (FSS)

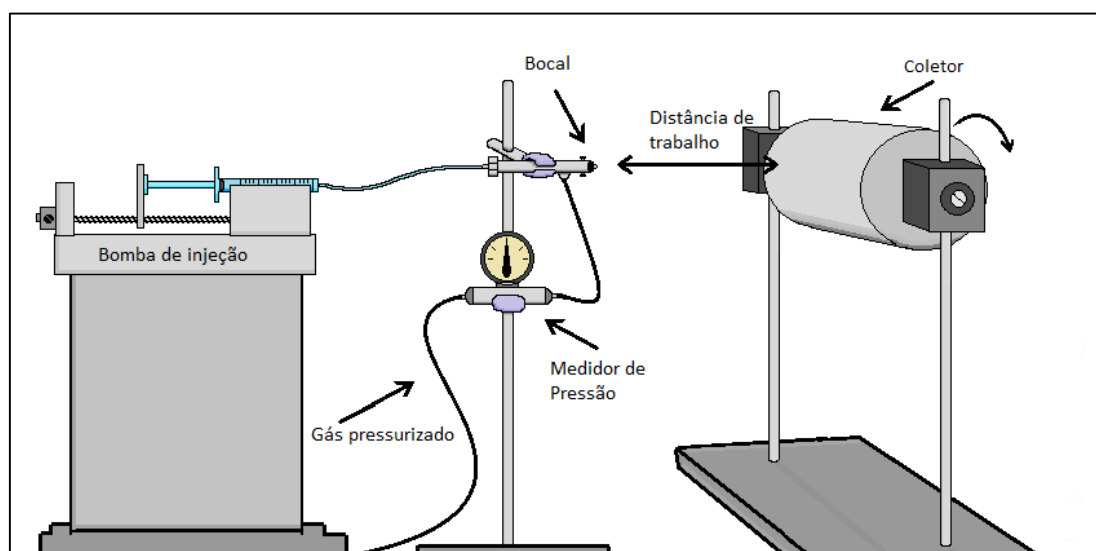
A técnica de fiação por sopro em solução também conhecida como *solution blow spinning*, tem como principal característica a produção de fibras utilizando gás pressurizado como força motriz³⁴. As vantagens da técnica FSS podem ser destacadas como: a produção de fibras sem a necessidade de um campo elétrico, baixo custo, alta taxa de produtividade e maior velocidade de

processamento quando comparada a eletrofiação. Esses fatores facilitam a produção de fibras em escala comercial e o desenvolvimento de produtos de elevada qualidade a um preço de produção reduzido^{11,19,34}.

No processo de obtenção de fibras por FSS, a solução polimérica é injetada a uma taxa constante, ao chegar ao bocal uma corrente de gás acelerado estira as cadeias poliméricas em direção ao coletor e durante esse processo o solvente evapora, como descrito por Medeiros³⁴.

O aparato de FSS, ilustrado na Figura 4, é composto por uma fonte de gás comprimido, que pode ser nitrogênio, argônio ou ar, um regulador de pressão, uma seringa, uma bomba de seringa para controlar a taxa de injeção da solução, um aparelho de pulverização que contém dois bicos concêntricos e um coletor com velocidade de rotação controlável^{11,34}.

Figura 4- Aparato da técnica de fiação por sopro em solução.



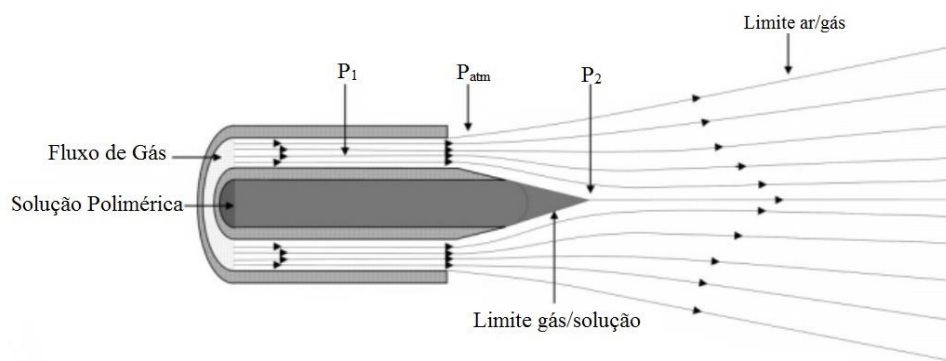
Fonte: Adaptado de Medeiros (2009)³⁴.

A solução polimérica ao ser injetada da seringa até o bocal concêntrico (Figura 5) sofre uma pressão de arraste, devido a um fluxo de gás constante. O fluxo de gás P_1 por estar com elevada pressão ao deixar o bico externo, sofre uma queda de pressão, caindo para P_{atm} , a queda pressão resulta em um aumento na velocidade do gás pressurizado, que gera uma queda de pressão no centro do jato P_2 , dando origem a força de arraste^{34,35}.

A bomba de injeção tem a função de manter a taxa de injeção de solução polimérica constante. Ao chegar ao bico a solução polimérica se mantém por sua

própria tensão superficial formando uma gotícula, ao sofrer a tensão de cisalhamento devido à pressão do gás em alta velocidade, a gotícula de solução adquire um formato cônico e finos fluxos são estirados até o coletor, durante esse percurso o solvente tende a evaporar, o deslocamento da solução polimérica até o coletor é denominado de distância de trabalho^{34,36}.

Figura 5- Representação do bico concêntrico de ejeção da solução.



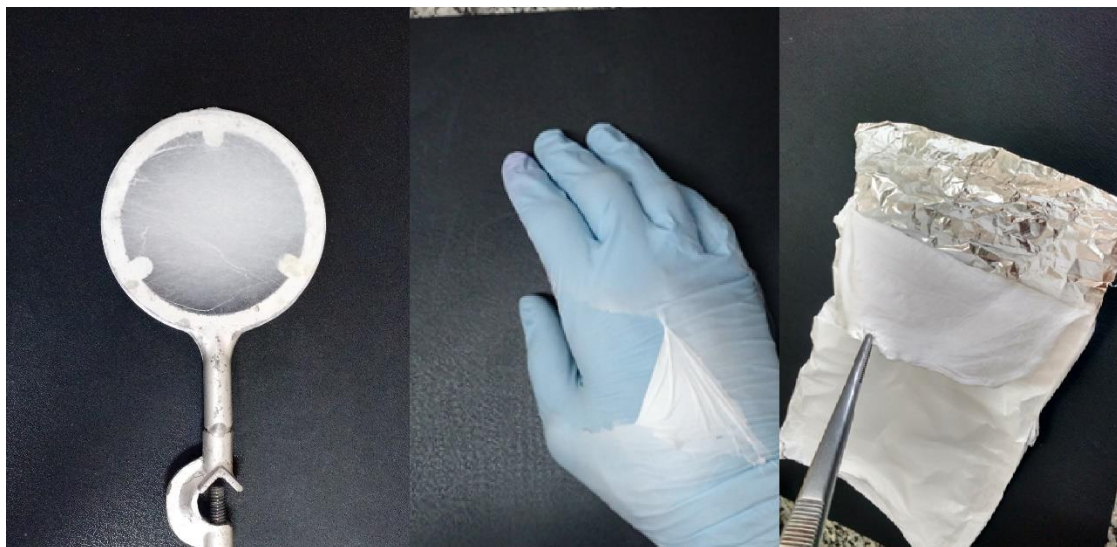
Fonte: Medeiros (2009)³⁴.

Segundo o trabalho publicado por Oliveira et al³⁶ há diferentes parâmetros que podem influenciar a morfologia das fibras produzidas pela técnica FSS, as principais são: a taxa de alimentação, a pressão do ar e a viscosidade da solução polimérica. Resultados obtidos no trabalho citado, mostraram que o aumento da taxa de alimentação aumenta o diâmetro das fibras e sua distribuição. Já a distância de trabalho mostrou ser um parâmetro muito importante na morfologia, pois distâncias curtas fizeram com que as fibras grudassem umas às outras devido a distância de trabalho não ser suficiente para evaporar o solvente^{34,36}.

No mesmo trabalho foi investigado o aumento da taxa de injeção e descobriram que ao aumentar a taxa de injeção, promoveu um aumento da solução no bico, e se uma gotícula ficar acumulada na ponta ela irá solidificar, obstruindo o bico, para resolver este problema foi necessário o aumento da pressão para manter a produção de fibras constante.

As mantas poliméricas obtidas através da técnica FSS, quando comparadas a eletrofiação, são produzidas com muito mais velocidade e eficiência^{19,22} e podem ser depositadas em qualquer superfície (Figura 6), o que possibilita um amplo campo para a aplicação desta técnica^{35,36}.

Figura 6- Diferentes maneiras utilizadas para coleta de nanofibras.

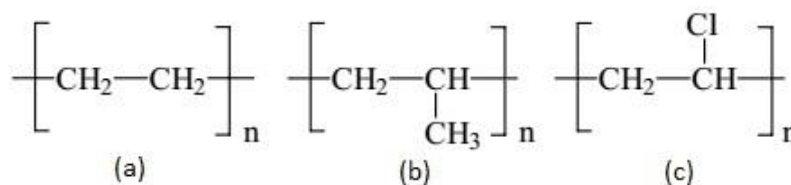


Fonte: Próprio autor.

2.2 Polímeros

Os polímeros são de extrema importância para sociedade moderna e estes materiais são os principais produtos utilizados nas técnicas de FSS e eletrofiação para a obtenção de fibras. Os polímeros são definidos como moléculas de alto peso molecular constituídas pela repetição de unidades conhecidas como meros. A origem da palavra polímeros vem do grego poli (muitos) e mero (unidade de repetição). Para a síntese do polímero é necessário a ligação entre várias moléculas simples chamadas de monômeros, por um processo conhecido como polimerização. Os monômeros são unidos entre si por ligações covalentes formando cadeias, e devido a esse encadeamento os polímeros possuem alta massa molecular¹². Na Figura 7 estão representados os três polímeros mais consumidos no mundo.

Figura 7- Representação das moléculas de (a) polietileno; (b) polipropileno (c) policloreto de vinila.

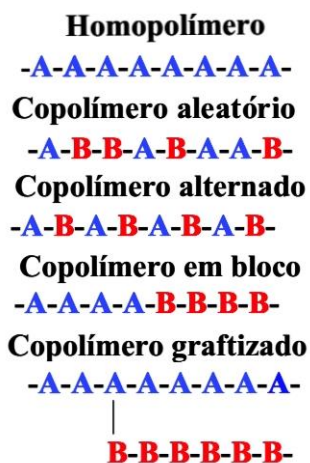


Fonte: próprio autor

As cadeias que compõem os polímeros podem ser lineares, ramificadas ou em rede, neste último caso as cadeias estão ligadas entre si através de ligações cruzadas. Outra classificação dos polímeros está relacionada ao monômero utilizado, polímeros que utilizam apenas um monômero são chamados de homopolímeros; polímeros que possuem dois monômeros diferentes na mesma cadeia ou mais, são conhecidos como copolímeros, ³⁷.

Os copolímeros são classificados dependendo de como os monômeros estão distribuídos na cadeia polimérica, esta distribuição pode ser aleatória, em blocos, alternado ou se ramificar na cadeia de outro polímero, será denominado um copolímero graftizado ou enxertado³⁷ (Figura 8).

Figura 8- Representação Esquemática de um Homopolímero e Copolímeros.



Fonte: Próprio autor

Ao longo das últimas décadas os polímeros têm substituído metais e outros materiais em várias aplicações. Isso é possível devido as vantagens que os polímeros oferecem como baixo custo de produção e facilidade na moldagem.

Algumas dessas aplicações podem ser citadas como: polímeros com elevada estabilidade térmica e oxidativa são utilizados em dispositivos aeroespaciais; biopolímeros são utilizados para aplicações médicas em suturas; polímeros condutores de eletricidade, que possuem condutividade comparável aos metais³⁸.

2.3 Poli (fluoreto de vinilideno) PVDF

Um dos polímeros mais utilizados tanto na técnica de eletrofição quanto na FSS é o poli (fluoreto de vinilideno) PVDF, que apresenta propriedades químicas e mecânicas adequadas para utilizações em diversas áreas como: membrana para filtros, eletrólitos para baterias, estrutura de apoio na regeneração de tecidos, sensores, etc^{21,39,40,41}.

O PVDF é um polímero termoplástico semicristalino, sintetizado a partir do monômero fluoreto de vinilideno (Figura 9). A temperatura de fusão (T_m) varia entre 165 e 189 °C, dependendo da quantidade de fase cristalina presente, e a temperatura de transição vítrea (T_g) é de aproximadamente -34 °C³⁹.

Figura 9- Monômero VDF e unidade repetitiva do PVDF.



Fonte: Adaptado de TIANG (2004)⁴².

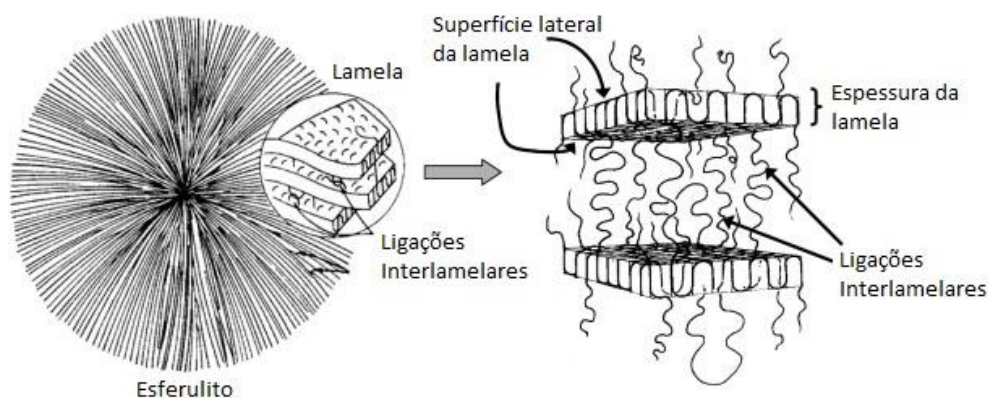
A resistência química do PVDF está diretamente relacionada à forte ligação formada entre carbono e flúor do polímero. Geralmente sintetizado por poliadicação dos radicais livres de 1,1-difluoroetileno, os processos de polimerização ocorrem em suspensão ou emulsão a temperaturas de 10-150 °C e pressões de 10-300 atm. O material formado pode ser processado de diferentes formas, dependendo da necessidade, como, película, folha, por sopro ou extrusão⁴².

O dipolo formado pelos grupos CH_2 e CF_2 do mero, proporciona ao polímero solubilidade em solventes polares, como dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMAc) e ésteres. A resistência térmica e química do PVDF é resultado da estabilidade das ligações C-F e C-C, as quais possuem elevada energia de ligação (552 KJ/mol e 607 KJ/mol) respectivamente, a estabilidade é melhorada pelo efeito de “blindagem” dos átomos de flúor, que estão posicionados entorno da cadeia principal do polímero⁴³.

Os principais fatores que influenciam as propriedades do PVDF são a massa molar, a distribuição da massa molar e a extensão de irregularidades ao longo da cadeia polimérica^{40,42}.

A cristalização do PVDF, a partir do estado fundido ou em solução, formam estruturas denominadas esferulitos. Os esferulitos consistem em um conjunto de finas lâminas – ou lamelas, que durante a cristalização crescem a partir de um centro comum podendo divergir e ramificar, que confere uma forma radial simétrica aos esferulitos, dentre essas lamelas existe material amorfo (Figura 10). O comprimento das lamelas é muito maior que seu diâmetro (da ordem de 100 vezes), assim, acredita-se que as cadeias estejam dobradas no interior dos esferulitos³⁹.

Figura 10- Estrutura esferulítica do PVDF.



Fonte: CHENG (2011)⁴⁴.

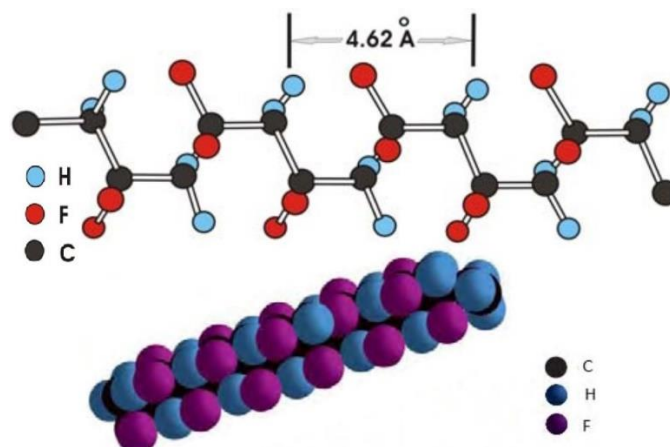
Outra propriedade fundamental do PVDF é o polimorfismo, ou seja, diferentes tipos de conformação estrutural, apresentando quatro fases semicristalinas que são denominadas por alfa - α , beta - β , gama - γ e delta - δ . Destas quatro fases, a fase α (não polar) é a mais comum e pode ser obtida a partir da cristalização do polímero fundido. A fase β (polar) é a mais importante por apresentar características piezoelétricas⁴⁵. O efeito piezoelétrico pode ser definido como a capacidade que alguns materiais possuem de transformar energia mecânica em energia elétrica quando sofrem compressão ou tração em certas direções⁴⁰. As quatro fases presentes no PVDF são diferenciadas pela conformação das ligações entre carbonos pela cadeia polimérica, cada uma de suas fases possui características próprias e utilizações específicas^{39,47}.

2.3.1 Polimorfismo do PVDF

A fase α do PVDF é mais comum, normalmente obtida através do resfriamento do polímero fundido ou por evaporação do solvente em soluções com N,N, dimetilformamida (DMF) ou dimetilacetamida (DMAc) em temperaturas entre 80 e 120 °C. Assim, a fase α , apresenta a menor energia potencial em relação às outras formas cristalinas deste polímero, sendo essa fase a mais termodinamicamente estável^{21,46}.

Nesta fase as moléculas estão dispostas numa configuração helicoidal do tipo trans-cis (TCTC-) (Figura 11) ao longo da cadeia polimérica, permitindo um maior afastamento entre os átomos de flúor. A célula unitária da fase α possui uma estrutura cristalina ortorrômbica, com dimensões $a = 4,96 \text{ \AA}$, $b = 9,64 \text{ \AA}$ e $c = 4,62 \text{ \AA}$ ^{40,42,46}.

Figura 11- Representação esquemática da fase α .



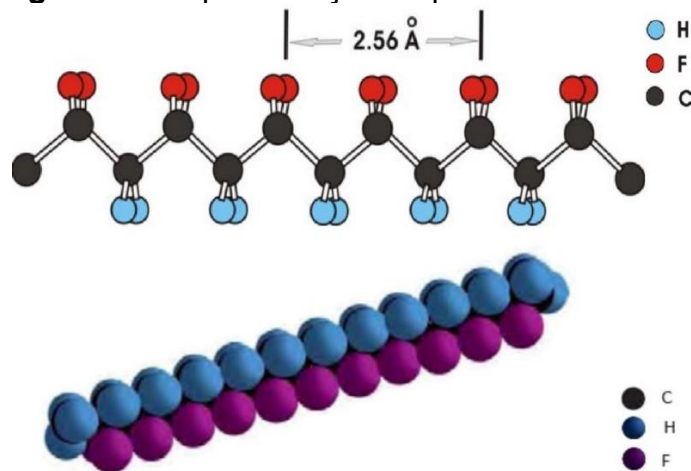
Fonte: Adaptado SENCADAS (2005)⁴⁶.

A fase β é o polímero mais estudado e o mais utilizado entre os demais, devido as melhores propriedades eletroativas, sendo o mais desejável sob o ponto de vista tecnológico para aplicações como sensor e transdutor. Esta fase é normalmente obtida por cristalização a partir da evaporação de solventes polares com temperaturas inferiores a 70 °C. Outra forma de se obter filmes exclusivamente na fase β é através do estiramento uni ou biaxial de filmes na fase α com temperaturas inferiores a 90 °C^{42,46}.

Uma das características da fase β , são os átomos de flúor alinhados no mesmo lado da cadeia e os átomos de hidrogênio no outro, ou seja, possuem uma conformação “*all-trans*” planar do tipo zig-zag (TT), como ilustrado na

Figura 12. Esta estrutura é de fundamental importância para as propriedades piezo e piroelétricas apresentadas pelo material, pois o momento dipolar por monômero é bastante elevado ($7,0 \times 10^{-28}$ Ccm)⁴⁰. Sua estrutura é ortorrômbica com dimensões $a = 8,58 \text{ \AA}$, $b = 4,91 \text{ \AA}$ e $c = 2,56 \text{ \AA}$ ^{46,47}.

Figura 12- Representação esquemática da fase β .

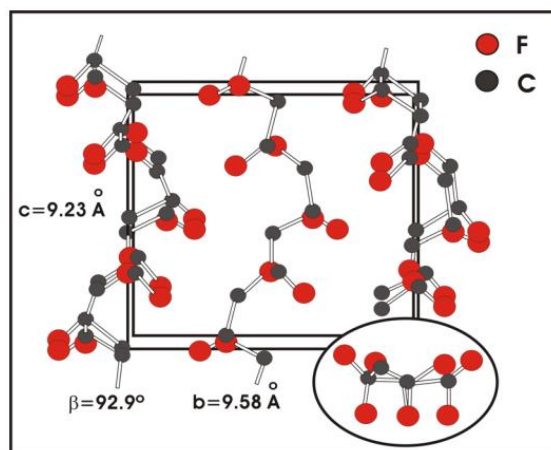


Fonte: Adaptado SENCADAS (2005)⁴⁶.

Outra fase do PVDF conhecida experimentalmente é a fase γ , esta fase pode ser classificada em dois tipos: o primeiro é quando o material é cristalizado a partir do polímero fundido com temperaturas superiores a $160 \text{ }^\circ\text{C}$, formando esferulitos não anelados. O segundo tipo de fase γ é formado a partir de transições da fase α para fase γ . Essas transições ocorrem nos esferulitos anelados e suas transformações aumentam com o aumento da temperatura^{41,46,47}.

O arranjo conformacional da fase γ é do tipo $T_3CT_3C^-$ (a cada três conformações trans existe uma conformação cis), e seu empacotamento da célula unitária é uma estrutura monoclinica com as dimensões $a = 4,96 \text{ \AA}$, $b = 9,58 \text{ \AA}$ e $c = 9,23 \text{ \AA}$ e um ângulo $\beta = 93^\circ$ ^{42,47}, ilustrado na Figura 13.

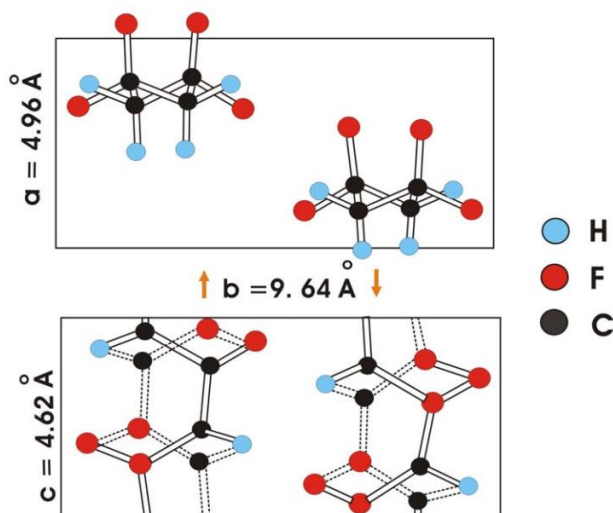
Figura 13- Representação da fase γ do PVDF e sua célula unitária.



Fonte: GREGÓRIO (2000)⁴⁷.

A fase δ é polar e apresenta a estrutura conformacional do tipo trans-cis (TCTC), essa fase pode ser obtida aplicando um intenso campo elétrico na fase α que induz a inversão dos dipolos elétricos das cadeias, obtendo assim uma versão polar da fase α ^{41,45,47}. A célula unitária possui uma estrutura ortorrômbica com as dimensões $a = 4,96 \text{ \AA}$, $b = 9,64 \text{ \AA}$ e $c = 4,62 \text{ \AA}$ como ilustrado na Figura 14.

Figura 14- Representação esquemática da célula unitária da fase δ .



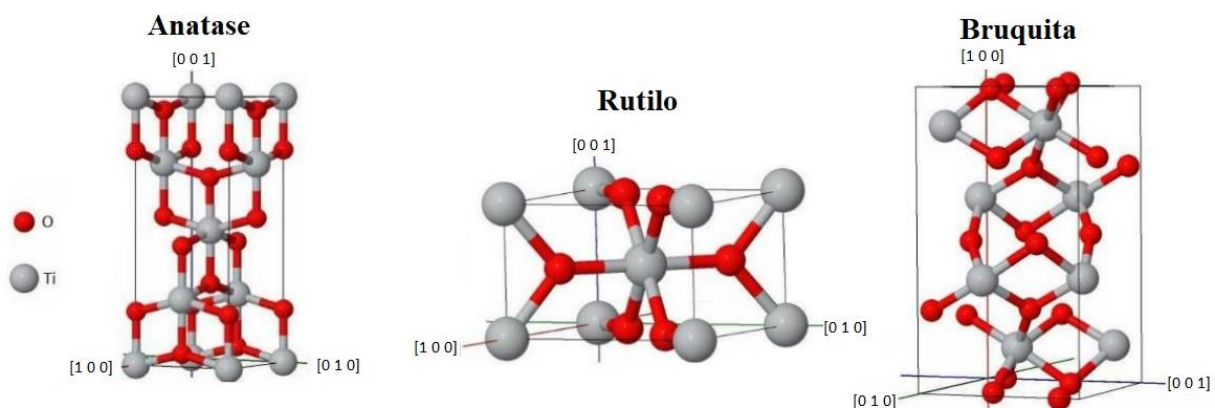
Fonte: GREGÓRIO (2000)⁴⁷.

2.4 Dióxido de titânio (TiO₂)

O TiO₂ tem atraído interesse em várias áreas de pesquisa, devido à inúmeras aplicações no ramo da indústria e por apresentar alto desempenho fotocatalítico que o faz degradar poluentes quando em contato com luz ultravioleta^{48,49}.

O TiO₂ é um óxido metálico semicondutor que possui polimorfismo, apresentando três principais estruturas cristalinas distintas: anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e bruquita (ortorrômbica), (Figura 15). As fases anatase e bruquita são metaestáveis, e podem se converter em rutilo, a forma termodinamicamente mais estável, à altas temperaturas^{50,51,52}. Cada fase apresenta características distintas, o que proporciona uma ampla gama de aplicações,⁵³.

Figura 15- Estruturas cristalinas do TiO₂.



Fonte: Adaptado de ANTON (2015)⁵⁴.

Devido a maior mobilidade eletrônica, baixa constante dielétrica e menor densidade⁵² a estrutura anatase é a mais utilizada na fotocatalise em relação às demais fases. O aumento da fotorreatividade na fase anatase se deve ao seu nível Fermi ligeiramente superior, menor capacidade de adsorção de oxigênio e maior grau de hidroxilação⁵³.

As fases do TiO₂ absorvem fótons em diferentes comprimentos de onda e possuem diferentes valores na energia do band gap, a anatase possui um band gap com energia equivalente a 3,2 eV e absorve no comprimento de onda de 387 nm, na fase rutilo seu band gap é de 3,0 eV e absorve no comprimento de

onda de 414 nm, já a fase bruquita apresenta um band gap de 3,13 eV e absorve em 396 nm.

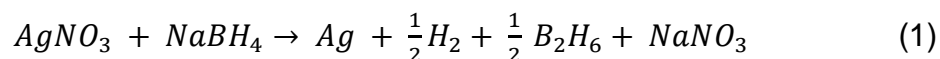
Embora existam outros fotocatalisadores de banda larga (ZnO_2 , SnO_2 , ZnS , $BiOCl$, $CuBO_2$), o TiO_2 é o ideal para a fotocatalise devido seu forte poder oxidante, boa estabilidade em reações fotocatalíticas, ter um baixo custo para sua utilização e não ser tóxico para o meio ambiente^{52,53,55}.

2.4.1 Partículas de prata

Durante as últimas décadas, as nanopartículas de prata atraíram interesse considerável da indústria química e farmacêutica devido as suas propriedades únicas, como alta condutividade térmica, alta resistência à oxidação e atividade antibactericida⁵⁶.

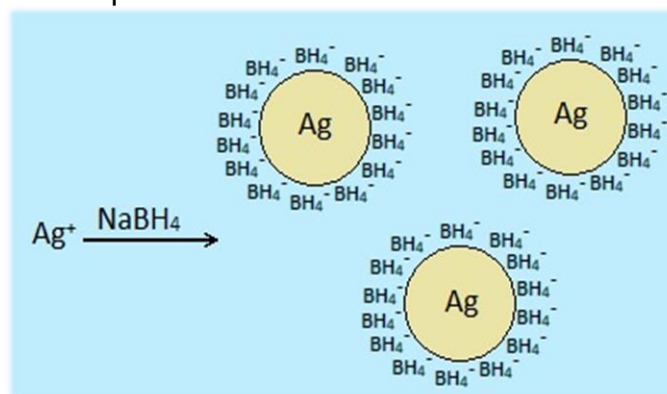
Muitos métodos são utilizados para síntese de prata, dentre os quais se destaca a síntese com base em sais redutores. O método presente neste trabalho, utiliza nitrato de prata ($AgNO_3$) como material de partida e como redutor borohidreto de sódio ($NaBH_4$). A prata pode sofrer a redução de seu nitrato através de substâncias orgânicas como álcoois, carboidratos entre outros⁵⁷.

O diâmetro da partícula de prata depende do método utilizado, da velocidade de agitação, temperatura, agente redutor, duração do processo de agitação e controle do gotejamento^{58,59}. A obtenção de partículas de prata utilizando $NaBH_4$ está representada na equação 1



Através da redução utilizando $NaBH_4$ os íons BH_4^- adsorvem-se na superfície das partículas de Ag gerando cargas nestas superfícies, que criam uma repulsão eletrostática, evitando a agregação das partículas como ilustrado na Figura 16.

Figura 16- Forças repulsivas afastando partículas de prata com borohidreto adsorvido.



Fonte: EVANOFF (2005)⁵⁶.

2.4.2 Atividade fotocatalítica

A fotocatalise pode ser definida como um processo que utiliza fótons para desencadear reações catalíticas em sólidos semicondutores, envolvendo a ativação por luz solar ou artificial. O processo pode resultar em uma oxidação ou redução⁷⁰.

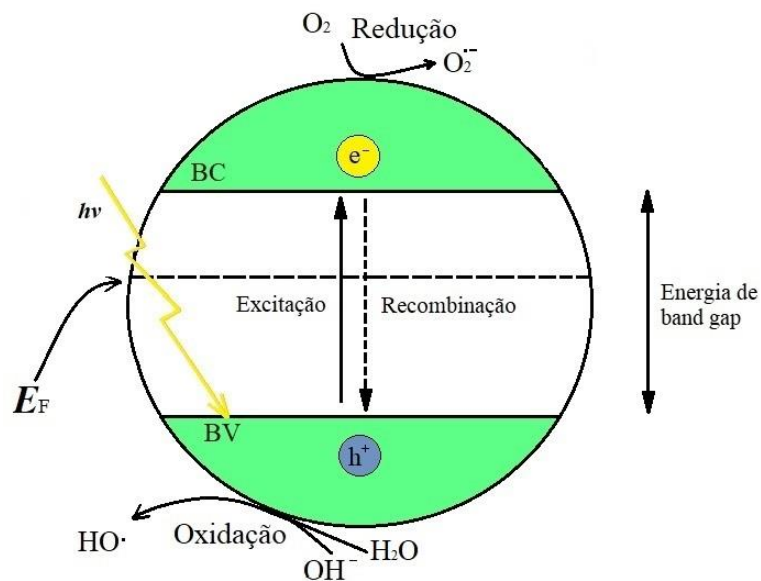
Um dos primeiros trabalhos relacionados à degradação fotocatalítica foi o trabalho publicado por Kato et al⁶⁰ em que relatam a oxidação da tetralina (1,2,3,4-tetrahidronaftaleno) por suspensão de TiO_2 . Outro trabalho publicado em seguida por McIntock et al⁶¹ relata a oxidação fotocatalítica de etileno e propileno na presença de oxigênio adsorvido em TiO_2 .

No entanto, a descoberta que promoveu um aumento no campo da fotocatalise foi feito por Fujishima e Honda⁶² que produziram hidrogênio e oxigênio em uma célula fotoeletroquímica por foto-oxidação da água utilizando TiO_2 em suspensão e radiação luminosa.

Para entender a funcionalidade do TiO_2 e outros semicondutores, as propriedades ópticas e elétricas das substâncias no estado sólido são tratadas com base no modelo de bandas. Segundo a teoria de bandas os semicondutores possuem duas zonas energéticas denominadas de bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC). Entre as bandas existe o *bandgap* ou banda proibida, na qual não possui níveis de energia para serem ocupados por elétrons, sendo o *bandgap* quem determinará quão facilmente um elétron saltará da banda de valência para a banda de condução⁶³.

O processo fotocatalítico só ocorre quando a superfície do semicondutor absorve fótons ($h\nu$) com energia igual ou superior a energia do seu *bandgap*. A absorção destes fótons excitará os elétrons na banda de valência (BV) fazendo com que eles saltem para a banda de condução (BC), formando vacâncias positivas na banda de valência. Este processo resulta na formação de um par elétrons (e^-) /buraco (h^+)^{64,69} (Figura 17).

Figura 17- Representação dos níveis de energia de um semicondutor. BV: Banda de valência; BC: Banda de condução.



Fonte: Adaptado de HANAOR (2011)⁶⁴.

A fotocatalise ocorre de duas maneiras: direta ou indiretamente. A fotocatalise direta ocorre na superfície do catalisador, nesse caso a molécula adsorvida reage com as espécies portadoras de cargas foto gerados (e^-) e (h^+). Na fotocatalise indireta, a degradação do contaminante ocorre através dos radicais hidroxila ($OH\cdot$) que são formados pela interação da água com os sítios oxidantes do fotocatalisador⁶⁴.

O mecanismo de formação do par elétron-buraco quando um fóton com frequência corresponde ao *bandgap* incide sobre o TiO_2 está representado na Equação 2



Após a formação do par elétron-buraco há a possibilidade de uma recombinação. Este processo está diretamente relacionado com a eficiência fotocatalítica, ou seja, quanto menor a taxa de recombinação, maior a atividade fotocatalítica, já que os portadores de cargas ficarão disponíveis por mais tempo para interagir com moléculas adsorvidas.

Os sítios oxidativos que são formados após a fotoativação do TiO_2 na presença de moléculas de água adsorvidas na superfície ou íons hidroxila, tendem a formar radicais OH^\bullet (Equações 3 e 4). Os radicais formados possuem um potencial de oxidação capaz de degradar contaminantes orgânicos⁶³.



Outra forma em que a fotocatalise indireta ocorre é através dos radicais derivados do oxigênio, os quais são formados pela interação dos elétrons fotogerados na superfície do material⁶⁵ (Equações 5 a 8)



A eficiência na degradação pode ser avaliada utilizando contaminantes orgânicos, como fenóis, colorofenóis e corantes⁶⁹.

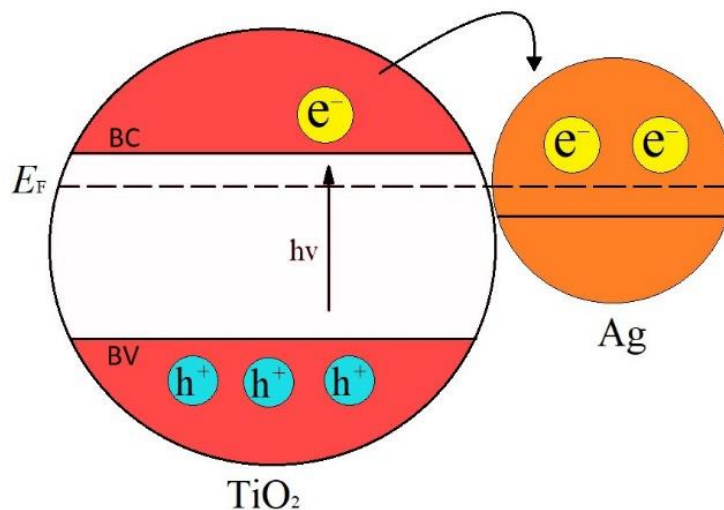
2.4.3 Compósitos de Ag/TiO₂

Mesmo sendo um dos fotocatalisadores mais utilizados no mundo, a eficiência fotocatalítica do TiO_2 é limitada pela alta taxa de recombinação dos pares fotogerados, elétrons (e^-) e buracos (h^+). Para inibir essa recombinação, metais nobres como, platina, paládio, ródio, ouro e prata são adicionados ao

semicondutor^{55,66,67}. Dentre os metais nobres o uso da prata tem mostrado resultados positivos⁶⁸.

As partículas de prata no semicondutor atuam como aprisionadores de elétrons em um processo de transferência eletrônica interfacial que ocorre da banda de condução do TiO₂ para as partículas de prata como demonstrado na Figura 18. Esta transferência eletrônica prolonga o tempo de separação dos pares elétron/buraco e garantem que buracos, com elevado potencial oxidativo, estejam disponíveis por mais tempo^{69,70,71}.

Figura 18- Ilustração esquemática da transferência eletrônica do TiO₂ para a Prata.



Fonte: Adaptado BIAN (2012)⁷¹.

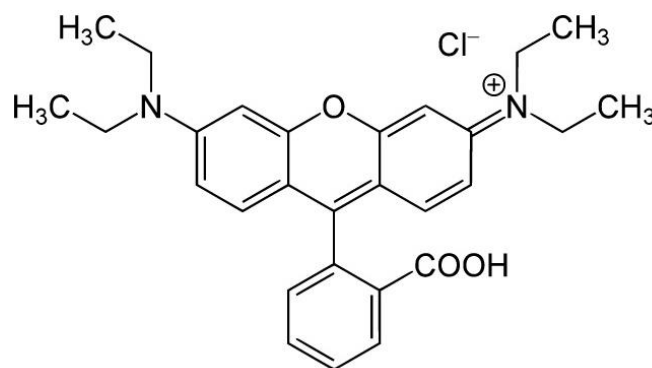
HUSSAIN et al⁶⁸ estudaram a propriedade fotocatalítica do TiO₂ com partículas de prata, seus resultados mostraram, que o composto TiO₂/Ag apresentou melhora fotocatalítica de 32 % quando comparado ao TiO₂ puro, no mesmo intervalo de tempo.

Outra vantagem encontrada na incorporação de prata além da melhora fotocatalítica é a ação biocida, os mecanismos referentes a ação bactericida da prata ainda não há um consenso, porém, estudos demonstram que a prata tem poder de romper a parede celular da bactéria causando inibição de algumas funções da célula e levando a morte das mesmas. Outra teoria aponta para a perda da capacidade de replicação da célula, ocasionando em um dano ao DNA gerando radicais livres e a levando a morte da célula^{69,70}.

2.5 Rodaminha B

A Rodamina é um nome utilizado para uma família de corantes fluoronas cuja fórmula molecular é $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ e peso molecular de 479,02 g/mol. O corante RhB (Figura 19) é utilizado como um corante em indústrias têxteis, couros, plásticos e tintas, também é utilizado como marcador de água fluorescente. Rodamina B é nociva se ingerida por seres humanos e animais, e causa irritação na pele, olhos e sistema respiratório. Assim, devido à natureza perigosa e prejudicial da RhB, estudos são desenvolvidos buscando métodos simples para degradação desse corante⁷².

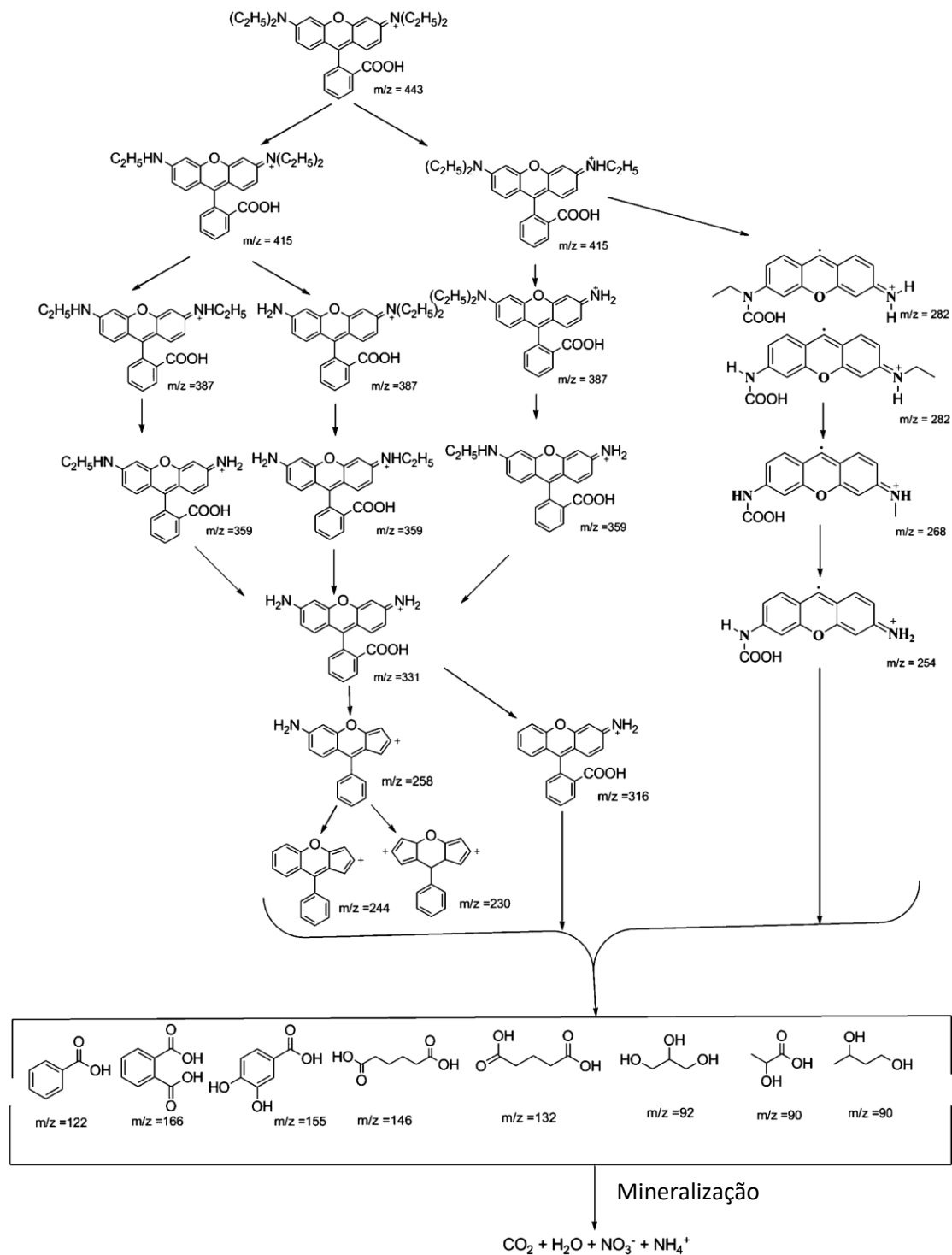
Figura 19- Estrutura molecular do corante RhB.



Fonte: SOYLAK (2011)⁷²

Quando este corante é descartado em rios e lagos de forma irregular pode causar danos à saúde e ao meio ambiente provoca alta toxicidade e baixa transparência da água muitos trabalhos utilizam a RhB como contaminante para o estudo da fotocatalise avaliando sua degradação e seus mecanismos. Os possíveis mecanismos para degradação da molécula de RhB podem ser observados na Figura 20⁷³.

Figura 20- Possível mecanismo de degradação fotocatalítica da molécula de RhB.

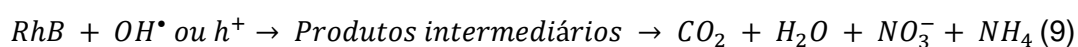


Fonte: Natarajan (2011)⁷³

Estudos propõe que a degradação da RhB ocorre por meio da fotocatalise direta e indireta, a fotocatalise direta acontece devido a interação do corante com os buracos (h^+) gerado pela interação do TiO_2 com um fóton de energia igual ou

superior a 3,2 eV, já a fotocatalise indireta ocorre devido aos produtos fotogerados pelo fotocatalisador sendo esses produtos : OH^* , $O_2^{\bullet-}$, HO_2^* . Porém o principal agente para degradação do corante em meio aquoso é o radical hidroxila⁷³.

Durante o processo de degradação do corante ocorre a interação da molécula RhB com os agentes oxidantes e assim há a formação de produtos intermediários, os produtos intermediários continuam sendo degradados até a mineralização dessas moléculas, resultando em dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O), nitrato (NO_3) e amônia (NH_4) (Equação 9).



Devido ao excesso de corantes despejados em meio ambiente muitos métodos têm sido desenvolvidos para a remoção desses rejeitos, o desenvolvimento de estudo para o tratamento do ambiente assim como dos efluentes tem sido objeto de estudo devido ao aumento da conscientização assim como a rigidez das leis ambientais, portanto se faz necessário estudos que procurem resolver essa problemática relacionada a poluição.

2.5.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

Para investigar a degradação da RhB é importante estudar a cinética de adsorção do sistema, sendo assim se faz necessário entender o sistema cinético pois este está relacionado com a velocidade das interações entre adsorvente/adsorvato.

Como forma de estudar a velocidade de adsorção de um corante em um adsorvente diversos modelos são empregados. Entre esses se destaca a equação de Lagergren, também conhecida como pseudo-primeira ordem. Nas reações de primeira ordem, a velocidade de reação depende somente da concentração de um dos reagentes

Uma das principais equações estabelecidas para a taxa de adsorção em superfícies sólidas em um sistema de adsorção sólido/líquido é a equação de Lagergren. A equação de Lagergren é uma das mais utilizadas para avaliar a

adsorção de solutos em soluções líquidas e pode ser representada da seguinte maneira:

$$\ln \left(\frac{C}{C_0} \right) = -kt \quad (10)$$

Sendo “C” e “C₀” correspondem as concentrações iniciais e finais respectivamente, “k” é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem e “t” o tempo utilizado.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho foram: poli (fluoreto de vinilideno) PVDF, na forma granulada, N,NDimetilformamida – DMF, fabricado pela LabSynth produtos para laboratório Ltda, nitrato de prata (AgNO_3), borohidreto de sódio (NaBH_4), ambos adquiridos da Sigma-Aldrich, dióxido de titânio Degussa (P25) produzido pela Nippon Aerosil CO LTD, os percentuais das fases presentes no TiO_2 é de 80% de anatase e 20% de rutilo com tamanho médio das partículas em torno de 21 nm (dados fornecidos pelo fabricante), o corante utilizado foi a Rodamina B (RhB) adquirido da Sigma Aldrich. Todos os materiais foram utilizados sem tratamento prévio.

3.2 Métodos

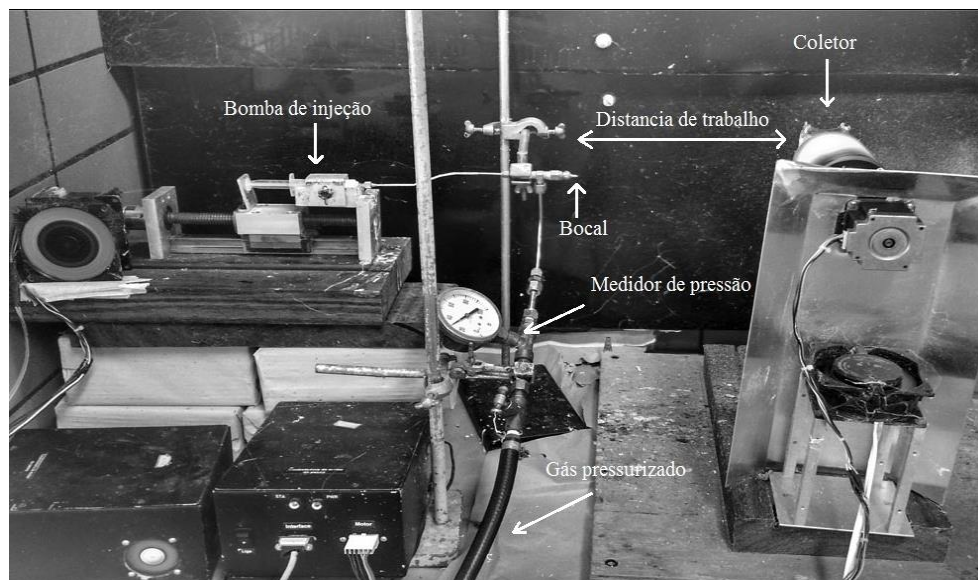
3.2.1 Obtenção de fibras puras de PVDF

Para a obtenção da solução polimérica dissolveu-se PVDF em DMF a uma temperatura de aproximadamente 70 °C, sob agitação constante durante uma hora, após este processo a solução permaneceu a temperatura ambiente até seu resfriamento. Para obtenção das fibras manteve-se fixo os parâmetros como, a pressão do sistema (140 kPa), rotação do coletor (400 rpm), distância de trabalho (21 cm) e taxa da injeção da solução polimérica (76 $\mu\text{L}/\text{min}$). Segundo Zadorosny⁷⁴ estes são os parâmetros ideais para obtenção de fibras de PVDF através do método FSS.

3.2.2 Obtenção de fibras PVDF/ TiO_2

Para obtenção das fibras de PVDF/ TiO_2 foi utilizado o aparato mostrado na Figura 21. Após o resfriamento da solução foram adicionadas diferentes quantidades de nanopartículas de TiO_2 sob agitação magnética constante. Para cada concentração utilizou-se três variações de pressão, de maneira que fosse possível analisar como a pressão influencia na morfologia das fibras obtidas.

Figura 21- Aparato experimental utilizado para a técnica FSS.



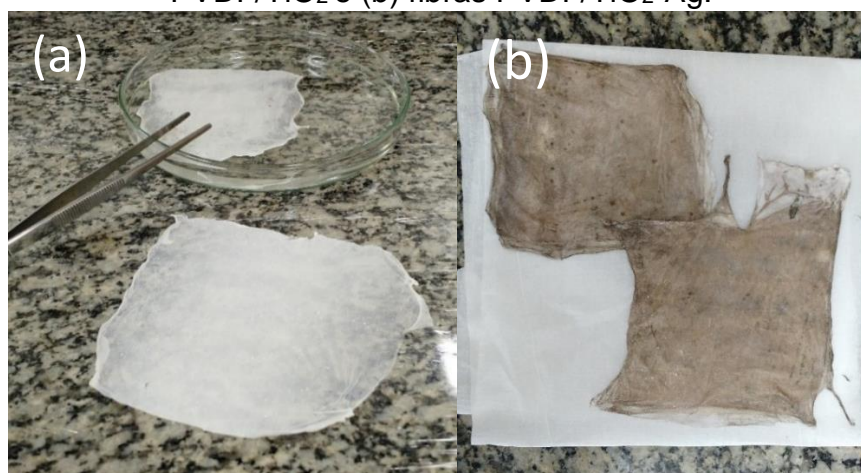
Fonte: Próprio autor

3.2.3 Incorporação de Prata

As incorporações de prata foram realizadas somente nas mantas de PVDF/TiO₂ que apresentaram o melhor desempenho fotocatalítico. Duas soluções aquosas foram preparadas, uma contendo AgNO₃ e outra NaBH₄. Primeiramente as mantas fibrosas foram submersas na solução de AgNO₃, por aproximadamente 5 minutos e após este período elas foram viradas e permaneceram em solução por mais 5 minutos (Figura 22), após esse processo foi borrifado sobre as duas superfícies uma solução de NaBH₄ para que houvesse a redução da prata iônica e formação de partículas na superfície das fibras as concentrações utilizadas estão descritas na Tabela 2.

Foi observado que ao submergir as mantas de PVDF/TiO₂ na solução de borohidreto de sódio as partículas de prata não adsorviam na superfície das fibras, pois as mesmas ficavam suspensas na solução após retirar a manta, com isso utilizamos um borrifador para melhorar a agregação das partículas de prata nas fibras.

Figura 22- Adsorção de prata nas fibras de PVDF/TiO₂ de prata. (a) Fibras de PVDF/TiO₂ e (b) fibras PVDF/TiO₂-Ag.



Fonte: Próprio autor

Tabela 2- Concentrações dos sais AgNO₃ e NaBH₄ que foram utilizados para obter partículas de prata.

NaNO ₃ (mmol/L)	NaBH ₄ (mmol/L)
5,9	0,9
14,7	2,3
29,4	4,6
44,2	6,9
58,9	9,2
88,3	13,9
117,8	18,5

Fonte: Próprio Autor

3.3 Técnicas de Caracterização

3.3.1 Difração de raios-X

As análises de difração de raios-X foram realizadas visando detectar as estruturas presentes nas fibras obtidas. As mantas foram cortadas em retângulos e fixadas em um suporte de vidro que posteriormente foi inserido no equipamento de EDX

O equipamento utilizado foi um Shimadzu, modelo XRD-6000, do grupo de polímeros da UNESP campus de Ilha Solteira, com radiação $K\alpha$ ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$).

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para analisar a morfologia das fibras foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura MEV, da marca Zeiss, modelo EVO LS15, da UNESP campus de Ilha Solteira, operando com voltagem de 5,00 kV a 10,00 kV. Devido as amostras serem isolantes foi necessário a deposição de uma camada de ouro usando um *Sputter Coater*, a espessura da camada de ouro utilizada é de 2 a 5 nm e a amostra permanece no equipamento durante 1 minuto e meio. Os diâmetros médios das fibras foram calculados utilizando um programa de análise de imagens, denominado ImageJ de domínio público.

3.3.3 Espectroscopia de Uv-vis

O espectrofotômetro de (Uv/vis) foi utilizado para determinar a absorvância das alíquotas com corante RhB, e avaliar a degradação das amostras através do decaimento do pico de máxima absorção. Por esse método, um material é inserido no caminho óptico do aparelho, sob a radiação de luz UV ou visível, com comprimento de onda (ou uma faixa de comprimentos de ondas) conhecido. As análises foram feitas em um espectrofotômetro Cary 50 Scan da marca Varian. A varredura foi realizada no comprimento de onda entre 450 e 610 nm.

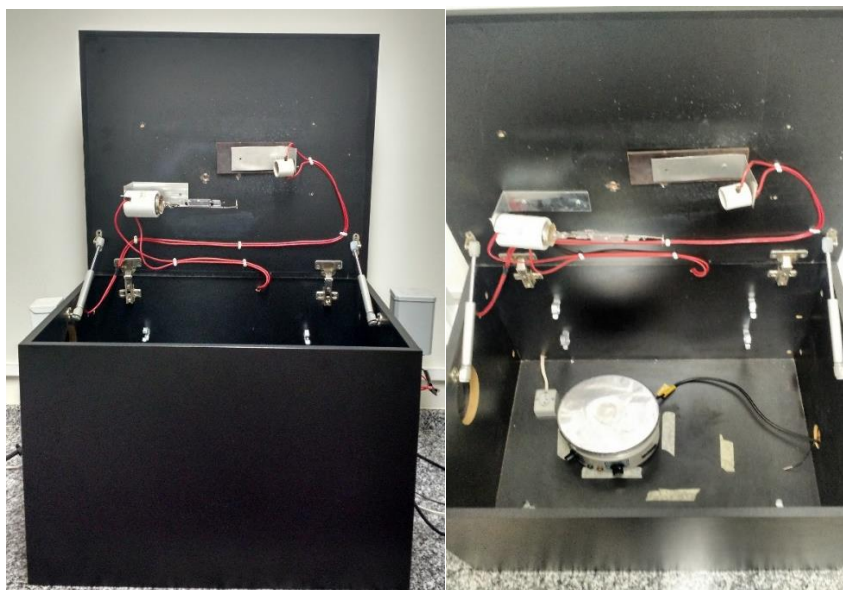
3.3.4 Ensaios Fotocatalíticos

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados dentro de uma caixa, contendo: uma lâmpada de mercúrio (cujo seu bulbo foi quebrado para que

houvesse apenas a emissão de luz ultravioleta), um agitador magnético e um reator para a lâmpada de mercúrio, como mostra a Figura 23. Nos ensaios de fotocatalise foram utilizadas as mantas de PVDF/TiO₂ e PVDF/TiO₂-Ag, para avaliar a atividade fotocatalítica foi usado o corante RhB em solução aquosa. A concentração de corante utilizado foi aproximadamente 0,001 mg em 100 ml de água, as fibras foram recortadas em quadrados e submersas na solução contendo o corante RhB.

O monitoramento do processo de degradação ocorreu pela coleta de alíquotas de 3 ml da solução de RhB em intervalos de 10 e 5 minutos, as amostras retiradas eram levadas até o equipamento de espectrofotometria de Uv/vis, onde eram analisados o decaimento do pico de máxima absorção do corante RhB, localizado em 554 nm, após a análise as amostras foram descartadas.

Figura 23- Caixa utilizada para ensaios fotocatalíticos.



Fonte: Próprio Autor

3.3.5 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

O EDS é um detector acoplado ao MEV, que fica instalado em sua câmara de vácuo. A espectroscopia de energia dispersiva permite a identificação da composição elementar das amostras, através da interação dos feixes de elétrons primários com a amostra, o feixe interage com a camada mais interna do átomo resultando em uma ionização do material. O átomo tende a retornar para seu estado fundamental fazendo com que os elétrons da camada mais externa

dissipem energia para ocupar os estados mais internos do átomo. A energia dissipada pelos elétrons possui valores definidos para cada elemento e a diferença entre as energias são características de cada átomo.

3.3.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram feitas em um equipamento da TA Instruments TGA modelo SDT Q600, da Universidade Estadual “Julio de Mesquita Filho”, departamento de Física e Química, campus de Ilha Solteira. As amostras foram submetidas a uma rampa de aquecimento de 10° C por minuto, partindo da temperatura ambiente aproximadamente 30° C até atingir a temperatura de 1000° C.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante a produção das fibras através do método FSS e o tratamento feito com nitrato de prata, como já citados no Capítulo 3.

4.1 Obtenção de fibras de PVDF

A Figura 24 exibe as fibras de PVDF, utilizando a técnica FSS os parâmetros estão descritos na Tabela 3.

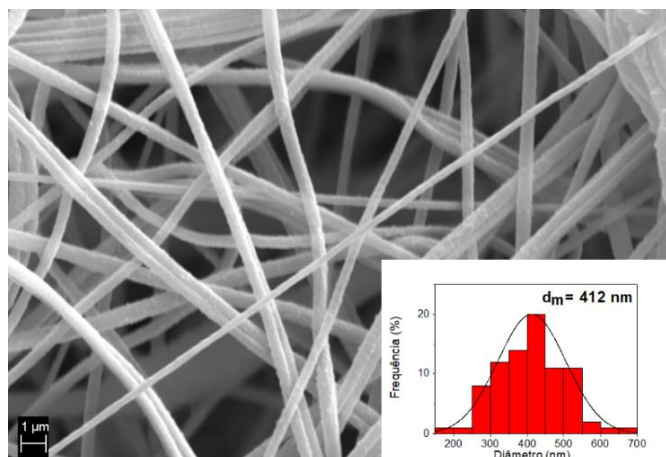
Podemos observar a formação de fibras lisas, sem direção preferencial e com planos fibrosos sobrepostos. O diâmetro médio das fibras obtidas foi de 412 nm, com fibras variando de 200 a 700 nm.

Tabela 3- Parâmetros utilizados para formação de fibras de PVDF pela técnica FSS.

Amostra	Distância do coletor (cm)	Taxa de injeção ($\mu\text{L}/\text{min}$)	Pressão (MPa)	Concentração de PVDF (%)(m/V)	Velocidade do coletor (rpm)
1	25	76	0,14	20	400

Fonte: Próprio autor.

Figura 24- Micrografia obtida por MEV referente à manta de PVDF com ampliação de 10000 vezes.



Fonte: Próprio Autor

4.1.1 Influência da pressão e aumento da incorporação de TiO₂ nas mantas de PVDF

Após a obtenção das fibras puras de PVDF (Figura 24), foram preparadas fibras com a incorporação de TiO₂, no processo foram adicionadas diferentes quantidades de nanopartículas na solução de PVDF/DMF. Inicialmente foram utilizadas diferentes pressões com o intuito de se obter uma manta polimérica com a melhor morfologia e atividade fotocatalítica. Nessa etapa foram utilizadas 3 pressões diferentes para cada concentração de TiO₂ e mantidos fixos os seguintes parâmetros: taxa de injeção, velocidade do coletor e distância de trabalho. As pressões utilizadas foram 0,13 Mpa (pressão mínima), 0,26 MPa (pressão média) e 0,40 Mpa, pressão máxima suportada pelo sistema. Os parâmetros e as concentrações utilizadas estão descritos na Tabela 4. A massa de PVDF utilizada foi mantida em 1 grama para todas as amostras.

Tabela 4- Parâmetros utilizados para a produção de nanofibras de PVDF/TiO₂

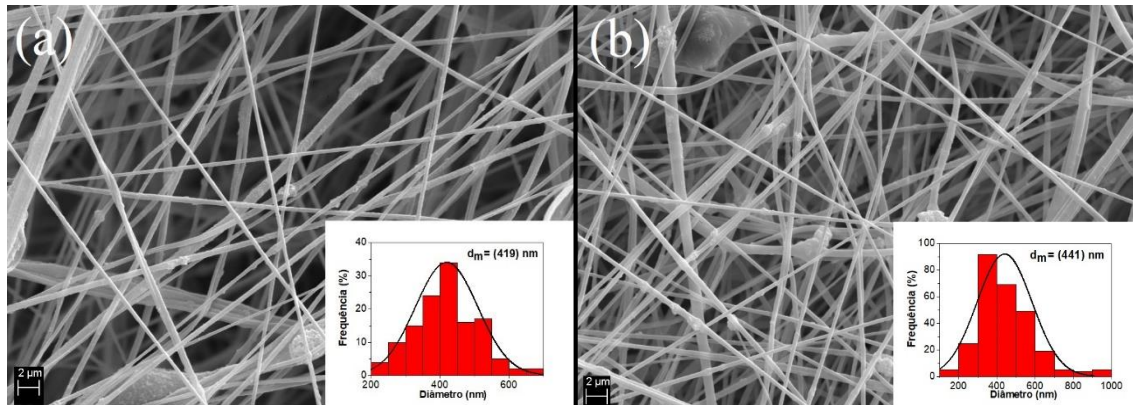
Amostras	Distância de trabalho (cm)	Massa de TiO ₂ (gramas)	Taxa de injeção (µl/min)	Pressão (MPa)	Velocidade do coletor (rpm)
1	25	0,05	76	0,13/0,26/0,40	400
2	25	0,10	76	0,13/0,26/0,40	400
3	25	0,20	76	0,13/0,26/0,40	400
4	25	0,30	76	0,13/0,26/0,40	400
5	25	0,40	76	0,13/0,26/0,40	400
6	25	0,50	76	0,13/0,26/0,40	400
7	25	0,60	76	0,13/0,26	400

Fonte: Próprio autor

As Figura 25 e 26 exibem as micrografias das fibras de PVDF com diferentes incorporações de TiO₂ utilizando a pressão de 0,26 MPa. Na figura é possível observar que as fibras não possuem uma direção preferencial, apresentando orientações aleatoriamente dispersas, espaçadas umas das outras, e com a presença de planos fibrosos sobrepostos. Esta última

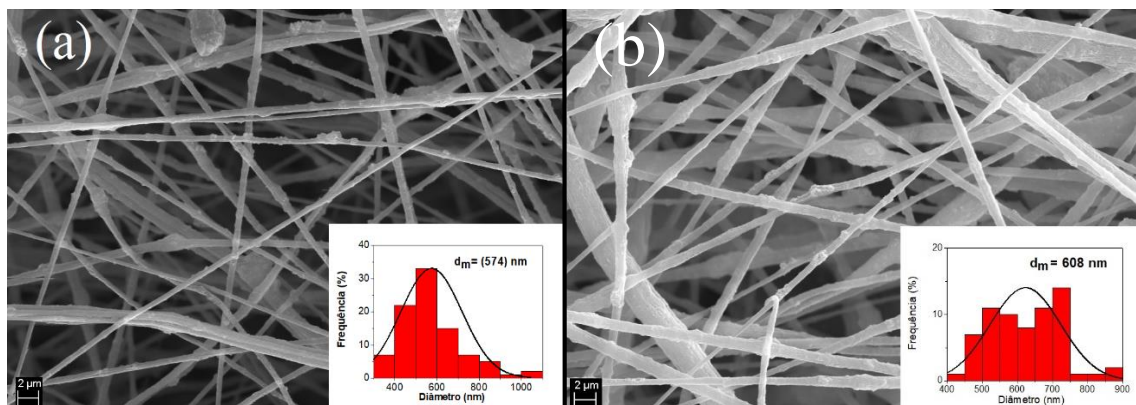
conformação possibilita uma porosidade elevada, conferindo à manta a propriedade de filtro em diferentes aplicações de interesse. Nota-se também que as fibras são homogêneas, lisas e com a presença de poucas contas. O diâmetro médio das fibras variou de 419 a 608 nm.

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



Fonte: Próprio autor

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



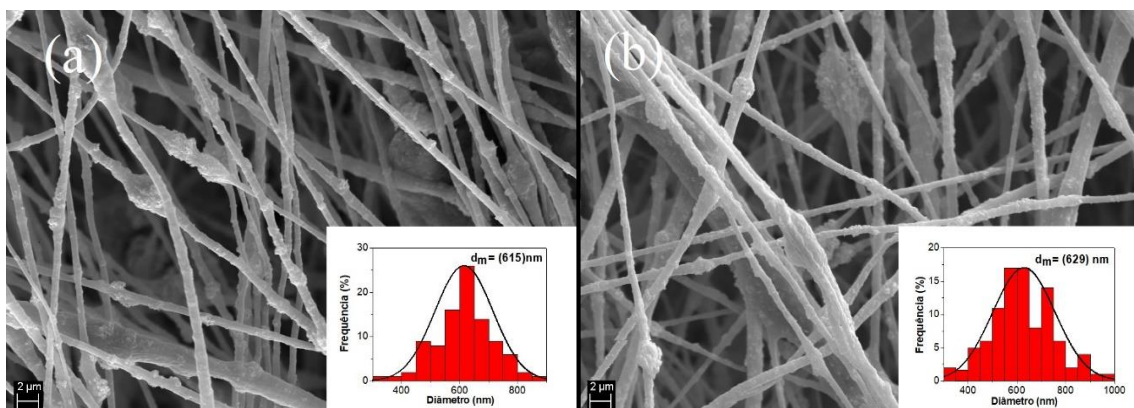
Fonte: Próprio autor

Nas fibras presentes nas Figura 27 e 28 foram incorporadas 0,40; 0,50 e 0,60 g de TiO₂. Devido ao aumento da concentração de nanopartículas fica evidente a presença de nódulos na superfície da fibra com mostrado na incorporação de 0,60 g de TiO₂. Esses nódulos são atribuídos a aglomerados de TiO₂ que aparecem nas fibras em função do aumento da viscosidade da solução devido a maior interação polímero/TiO₂. Este aumento na interação também

promove uma maior resistência ao estiramento, aumentando o diâmetro médio das fibras.

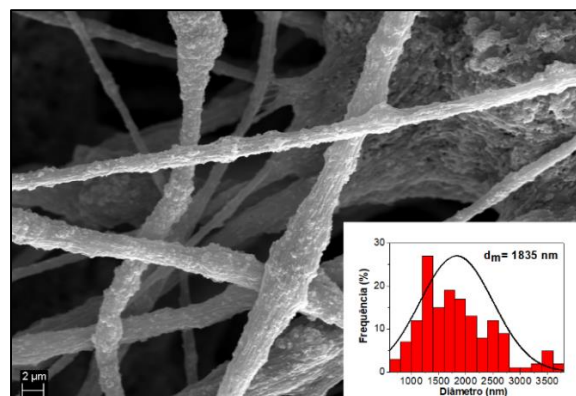
O diâmetro médio das fibras com as incorporações de 0,40 e 0,50 g de TiO_2 tiveram um aumento quando comparadas com as fibras obtidas com as incorporações de 0,05 e 0,10 g de TiO_2 (ver Figura 25 e 26). O diâmetro médio das fibras com incorporação de 0,40 g de TiO_2 variaram de 300-900 nm e as fibras com a incorporação de 0,50 g variaram de 300-1000 nm. O maior valor médio do diâmetro foi observado na incorporação de 0,60 g de TiO_2 (Figura 28), as fibras variaram de 600 a 3800 nm com valor médio de 1835 nm. Quando comparadas as demais incorporações as fibras apresentaram maior rugosidade e a presença maior de aglomerados.

Figura 27- Micrografias obtidas por MEV referente às mantas de PVDF/ TiO_2 , utilizando uma pressão de 0,26 MPa, contendo incorporações de (a) 0,40 g de TiO_2 e (b) 0,50 g de TiO_2 , ampliação de 5000 vezes.



Fonte: Próprio autor

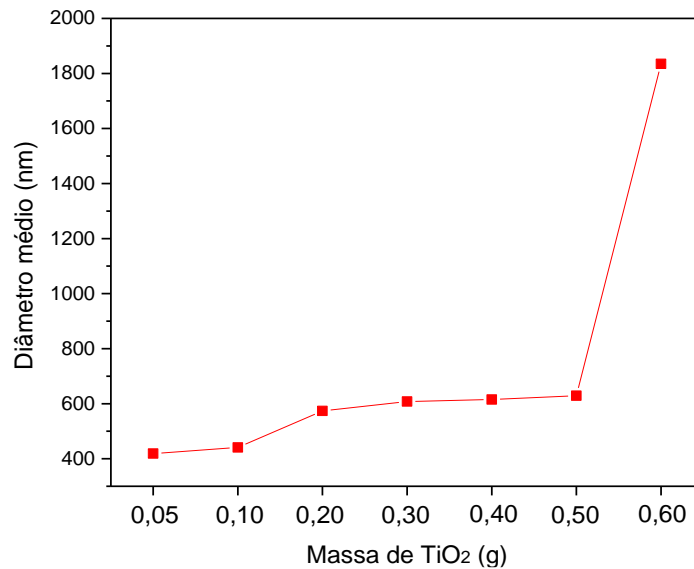
Figura 28- Micrografia obtida por MEV referente às mantas de PVDF/ TiO_2 , utilizando uma pressão de 0,26 MPa, contendo incorporações 0,60 g de TiO_2 , ampliação de 5000 vezes.



Fonte: Próprio autor

A dependência do diâmetro médio das fibras em função da massa de TiO_2 pode ser melhor visualizado na Figura 29.

Figura 29- Diâmetro médio das fibras de PVDF/ TiO_2 utilizando a pressão de 0,26 MPa.



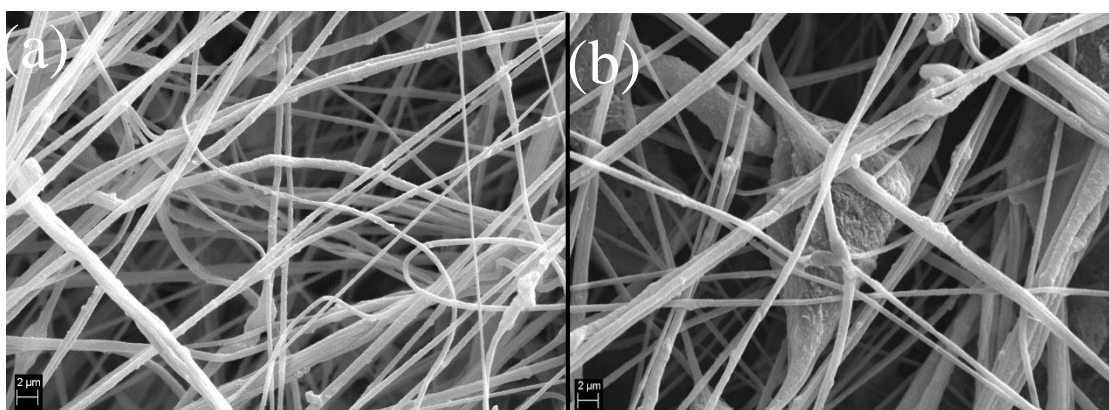
Fonte: Próprio autor

As Figuras 30 a 36 trazem as micrografias das mantas com as pressões de 0,13 e 0,40 MPa, como descrito na Tabela 4. As mantas a partir da incorporação de 0,30 g de TiO_2 exibem nódulos e má formação de fibras, também é possível notar que as fibras se mantêm aleatoriamente dispersas com pressão de 0,13 MPa e 0,40 MPa. Portanto observa-se que a pressão não influenciou na orientação das fibras. As Figuras 33 a 36 mostram que as mantas obtidas com as pressões 0,13 e 0,40 MPa não apresentaram resultados satisfatórios para produção de fibras. Em todas as mantas são observadas poucas fibras e a presença predominante de aglomerados.

Ao utilizar a pressão 0,13 MPa, foi observado que o sistema não possuiu força de arraste necessária para esticar a fibra de forma constante, acumulando pequenas gotículas de solução no bico que foram lançadas em direção ao coletor, Figuras 32(a), 33(a) e 34(a). Algumas fibras estão unidas umas às outras, como já estudado por Medeiro et al¹¹ isso ocorre devido à pressão ser insuficiente para evaporar o solvente antes de chegar ao coletor.

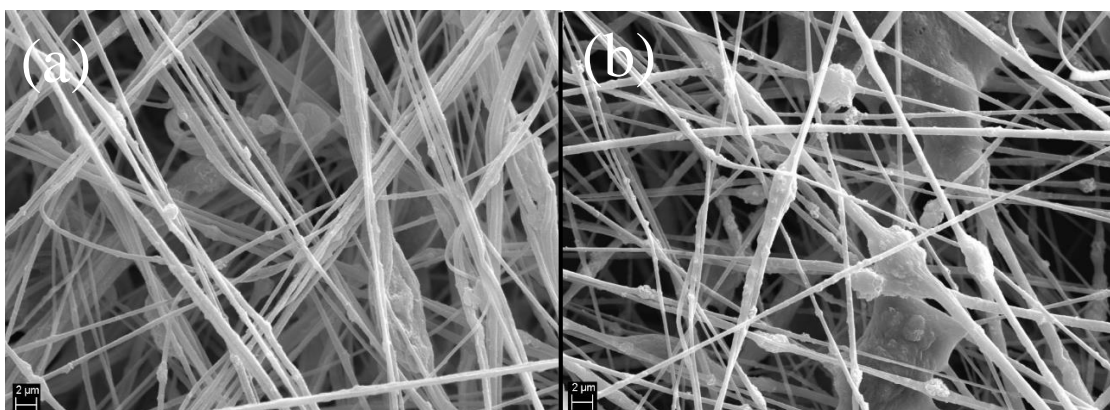
O aumento da pressão para 0,40 MPa fez com que a fiação tornasse instável, devido ao alto fluxo de ar. O alto fluxo permitiu que o solvente, presente na solução, evaporasse rapidamente, gerando entupimento no bico de injeção que impediu que a solução fosse ejetada de forma constante. Como consequência houve um aumento da formação de contas e nódulos maiores como mostrados nas (Figuras 34(b), 35 (b) e 36(b)).

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



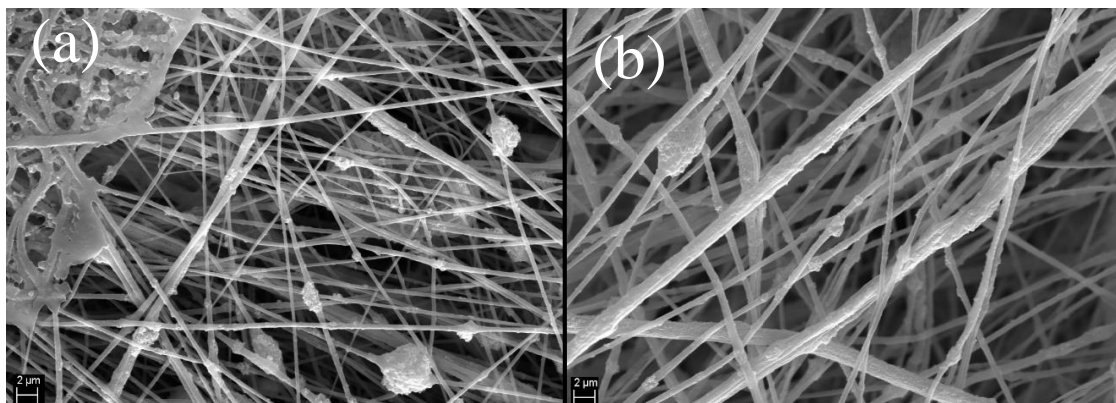
Fonte: Próprio Autor

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



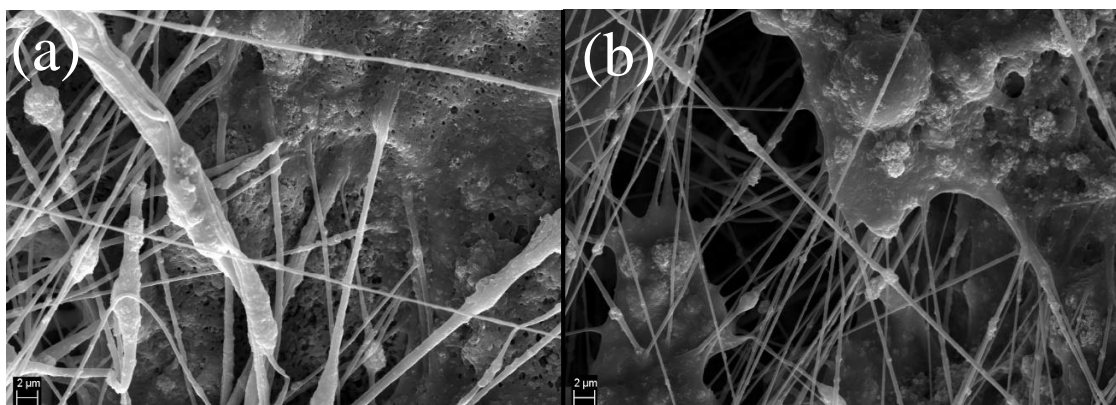
Fonte: Próprio autor

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



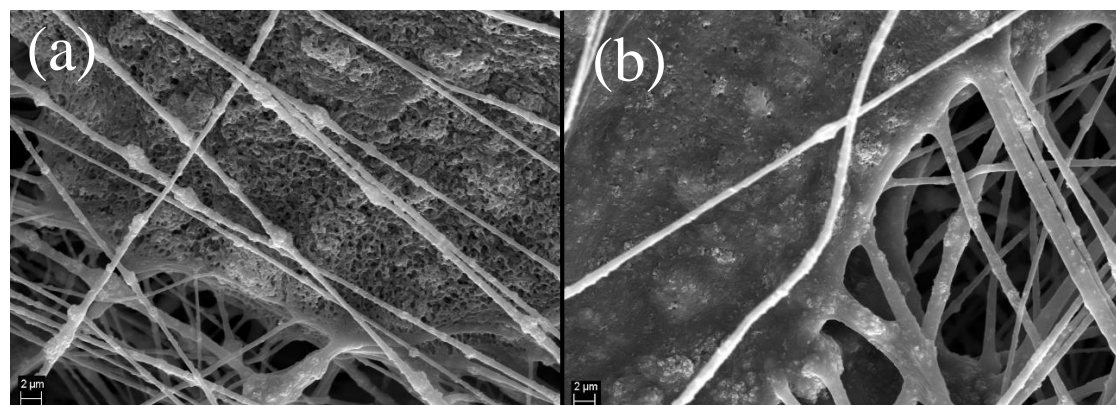
Fonte: Próprio autor

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



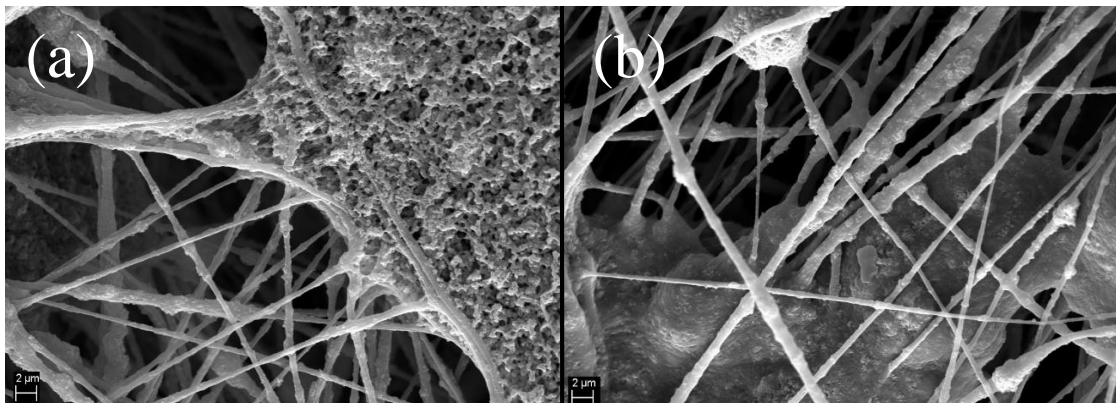
Fonte: Próprio autor

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



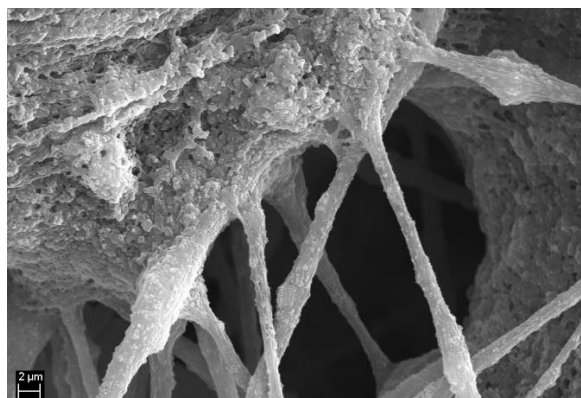
Fonte: Próprio autor

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



Fonte: Próprio autor.

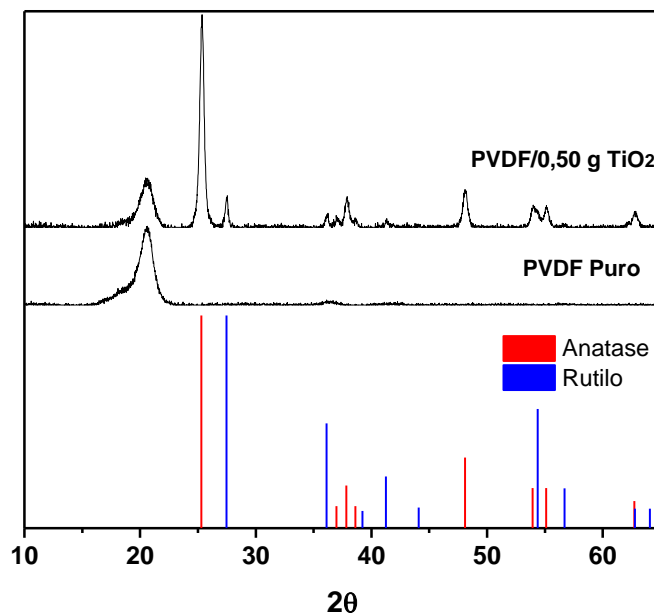
Figura 36- Micrografia obtida por MEV referente às mantas de PVDF/TiO₂, utilizando uma pressão de 0,13 MPa, contendo incorporações 0,60 g de TiO₂, ampliação de 5000 vezes.



Fonte: Próprio autor

A incorporação de nanopartículas de TiO₂ nas fibras de PVDF foram comprovadas pela técnica de difratometria de raios-X. A Figura 37 mostra os resultados obtidos com fibras sem e com incorporação de TiO₂. Nota-se a presença do pico $2\theta = 20,5^\circ$ relativo ao plano (110), correspondente a fase β polar do PVDF. Observa-se a presença da fase β independente da presença ou não de nanopartículas de TiO₂, também é observado picos característicos da fase cristalográfica anatase do TiO₂, tendo como principal pico ($2\theta = 25,3^\circ$) e um pico, menos intenso, característico da fase rutilo, que está localizado em ($2\theta = 27,3^\circ$). Este resultado está relacionado ao TiO₂ utilizado, o Degussa P25 que contém 20% da fase rutilo³⁵.

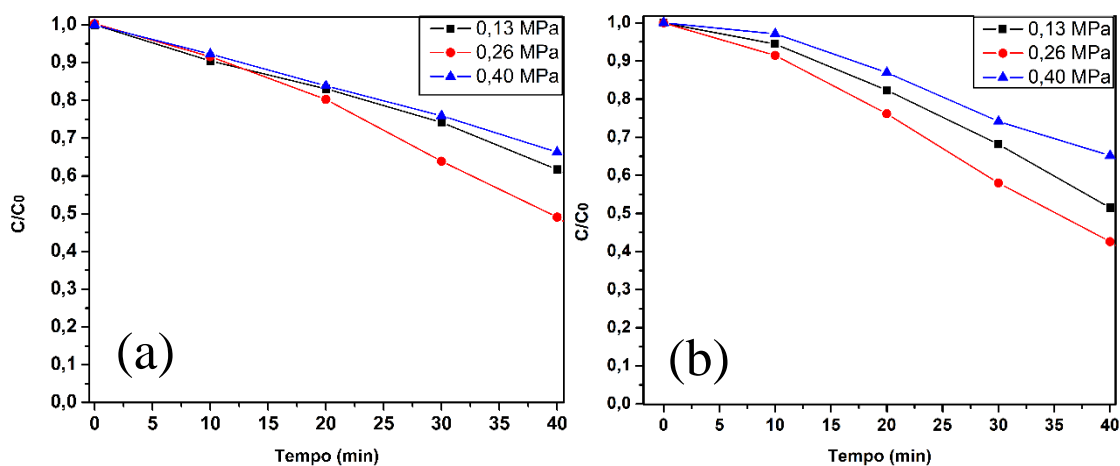
Figura 37 - Difratoograma de raios-X da amostra PVDF/TiO₂ e PVDF puro



Fonte: Próprio autor

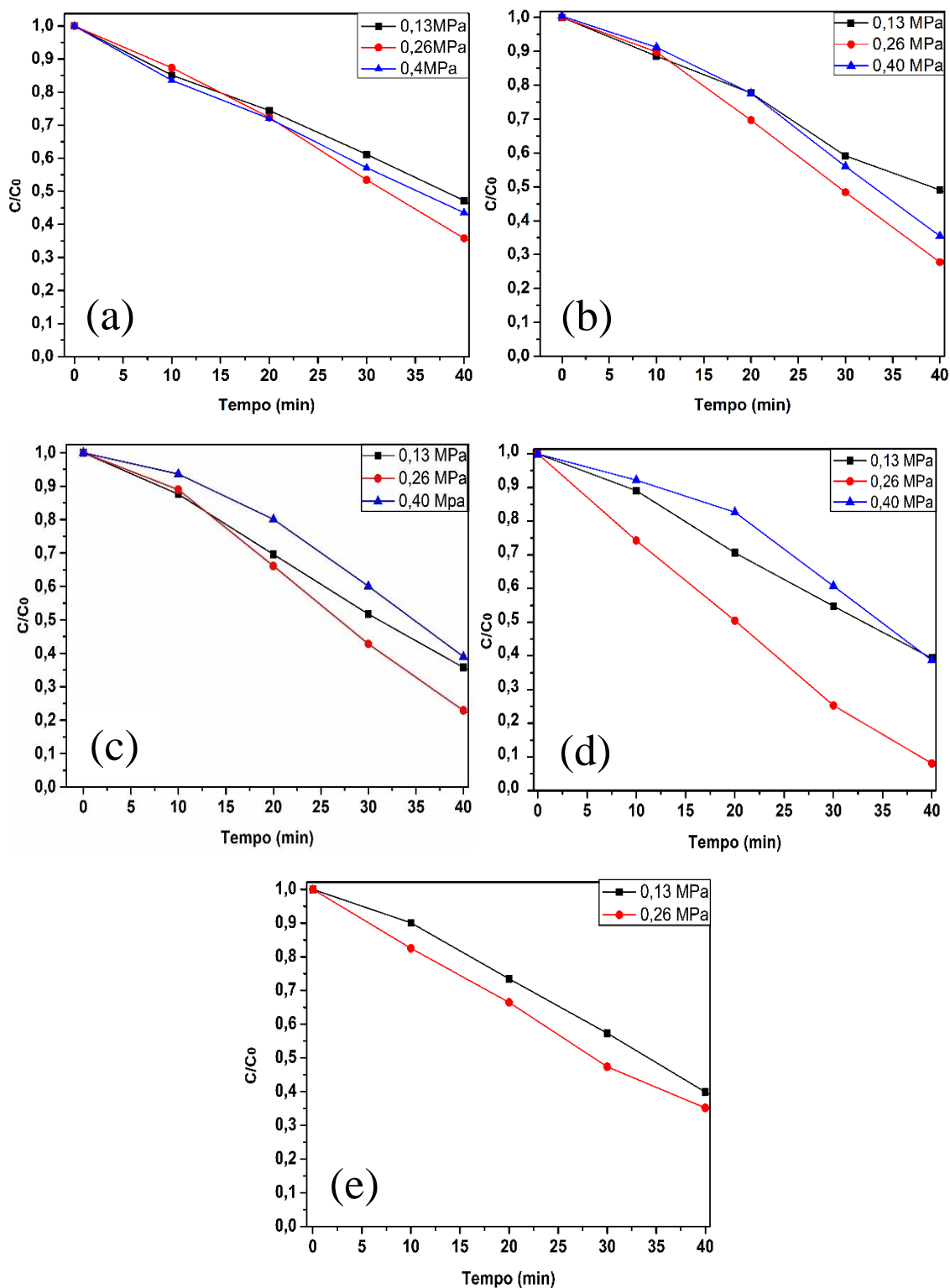
Obtido as condições que permitiram a produção das melhores fibras de PVDF/TiO₂, foram realizados ensaios fotocatalíticos para avaliar a eficiência das mantas em função da concentração de TiO₂. Os resultados obtidos podem ser observados nas Figura 38 e 39.

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



Fonte: Próprio autor

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



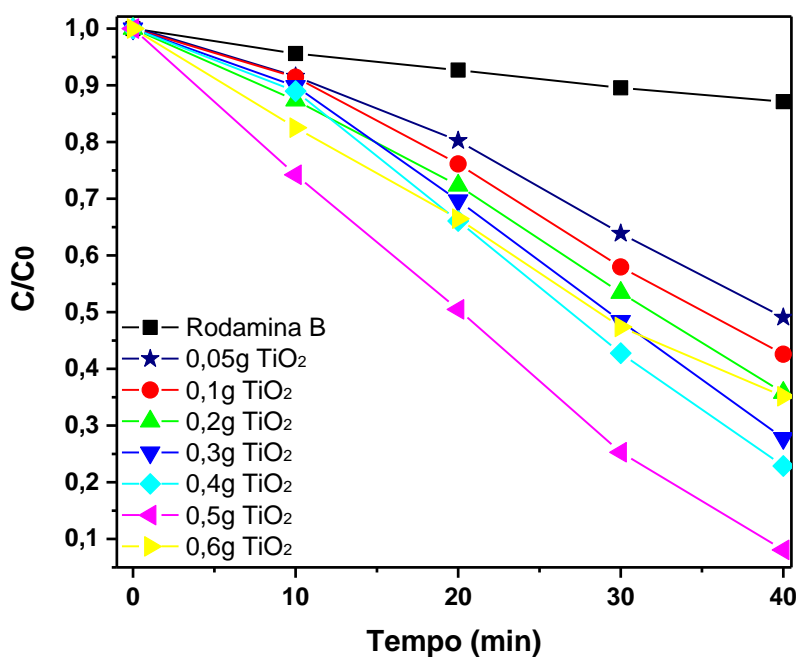
Fonte: Próprio autor

Os resultados acima mostram a degradação do corante RhB após um intervalo de exposição a luz UV de aproximadamente 40 minutos, em que C é a concentração de RhB em determinado instante e C_0 a concentração inicial. Observa-se que todas as amostras apresentaram atividade fotocatalítica.

Analisando a influência da pressão na atividade fotocatalítica é observado que em todas as concentrações de TiO_2 , as amostras obtidas com pressão de 0,26 MPa, apresentaram desempenho fotocatalítico superior em relação as demais pressões. Este resultado é um indicativo de que a morfologia das fibras interfere na propriedade fotocatalítica⁷⁵. Fibras homogêneas, lisas e sem contos possuem maior área superficial, quando comparadas com fibras contendo aglomerados e contos, essa diferença influenciou diretamente na fotocatalise.

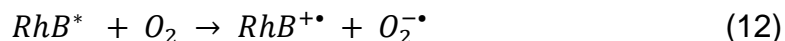
Na Figura 40 estão expostos os resultados da degradação da RhB para as amostras de PVDF/ TiO_2 com melhor desempenho fotocatalítico. O acréscimo de TiO_2 , promoveu um aumento na atividade fotocatalítica, as amostras com 0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50 g de TiO_2 apresentaram uma degradação de 51, 57, 64, 72, 77 e 91 %, respectivamente, no mesmo período de tempo. No entanto, a concentração de 0,60 g de TiO_2 teve um decréscimo na eficiência fotocatalítica degradando aproximadamente 64% do corante RhB.

Figura 40- Comparação da degradação fotocatalítica da RhB em função do tempo para as mantas obtidas em diferentes concentrações de TiO_2 .



Fonte: Próprio autor

Podemos observar na Figura 40, que a solução de RhB sem a presença do TiO₂, não apresenta uma degradação significativa, houve um decréscimo de aproximadamente 13% no intervalo de 40 minutos. O mecanismo de reação na ausência de fotocatalisador pode ser descrito pelas seguintes equações⁷⁶:

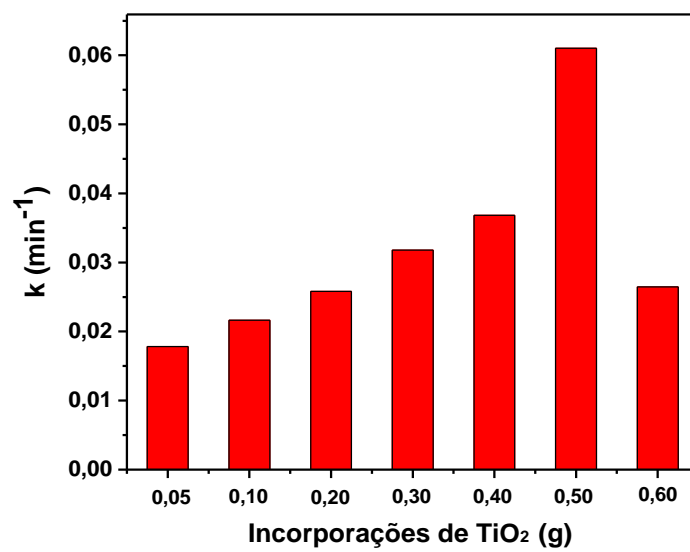


A RhB pode ser excitada através da absorção de um fóton correspondente a luz UV (Eq.11), e reagir com uma molécula de (O₂) (Eq.12). O superóxido (O₂^{-•}) reage com um próton (H⁺), proveniente da auto ionização da água utilizada como solvente, e forma o radical hidroperoxila (OOH[•]) (Eq.13), que possui potencial para degradar a RhB. Segundo Qu et al⁷⁷ o processo descrito pela equação 10 ocorre de forma muito mais lenta quando comparado a excitação do TiO₂⁷⁶.

Para investigar a cinética de degradação da RhB, foi aplicado aos resultados mostrados na Figura 40, um modelo de pseudo-primeira ordem, expresso pela equação 10 apresentado na Figura 41. A constante k confirma que a amostra sintetizada com 0,5 g de TiO₂ foi a que apresentou degradação.

No entanto, com a aumento da incorporação, houve um decréscimo na eficiência fotocatalítica. Neste caso o aumento no diâmetro das fibras assim como o aparecimento de aglomerados e contas, estão relacionados a uma menor área superficial, a área superficial das fibras influencia diretamente na fotocatalise, pois com menor área superficial menor será a área em que partículas de TiO₂ estarão disponíveis para absorver fótons e desencadear a fotocatalise⁵⁴.

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



Fonte: Próprio Autor

4.2 Influência das concentrações de prata nas mantas de PVDF/TiO₂

Após a análise morfológica e fotocatalítica das fibras obtidas com incorporações de TiO₂, observou-se que os melhores resultados foram obtidos com a incorporação de 0,50 g e pressão de 0,26 MPa. Esta configuração foi utilizada na preparação de fibras para o estudo da incorporação de partículas de prata com o objetivo de melhorar a eficiência fotocatalítica das fibras.

Nesta etapa do trabalho o AgNO₃, adsorvido na superfície das fibras de PVDF/TiO₂, foi reduzido através do NaBH₄ em solução aquosa com o intuito de obter prata. As concentrações e os parâmetros utilizados no processo são mostrados na Tabela 5.

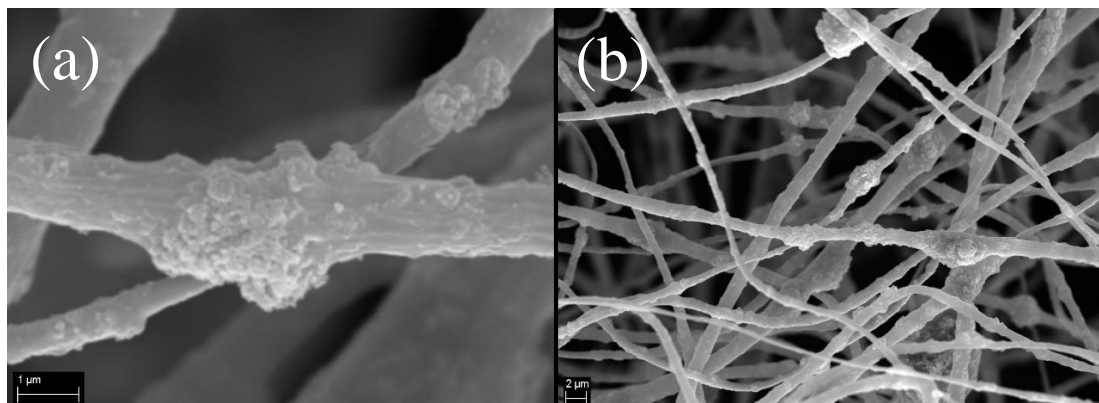
Tabela 5- Parâmetros utilizados para produção das fibras.

Amostras	Distância do Coletor (cm)	Concentração de AgNO ₃ /NaBH ₄ (mmol/L)	Massa de TiO ₂ (gramas)	Taxa de injeção (µL/min)	Pressão (MPa)	Velocidade do coletor (rpm)
1	25	5,9/0,9	0,5	76	0,26	400
2	25	14,7/2,3	0,5	76	0,26	400
3	25	29,4/4,6	0,5	76	0,26	400
4	25	44,2/6,9	0,5	76	0,26	400
5	25	58,9/9,2	0,5	76	0,26	400
6	25	88,3/13,9	0,5	76	0,26	400
7	25	117,8/18,5	0,5	76	0,26	400

Fonte: Próprio Autor

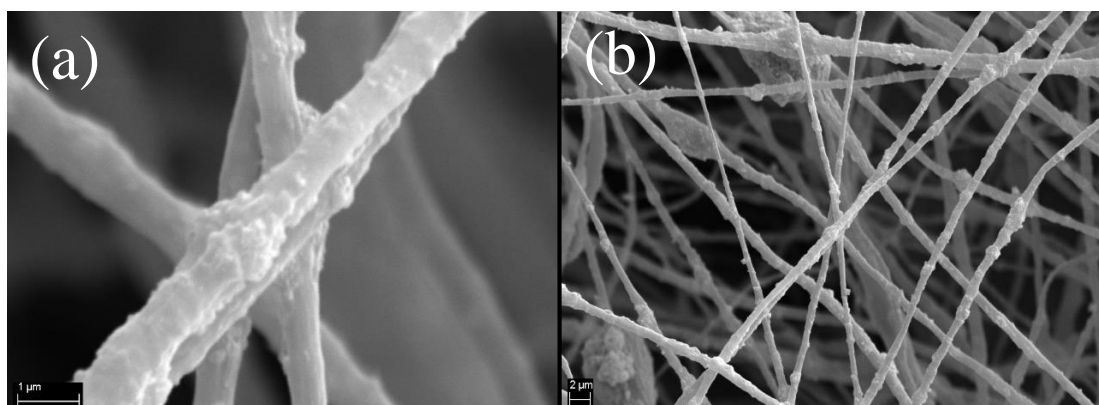
A morfologia das fibras de PVDF/TiO₂ com diferentes concentrações de prata estão ilustradas nas Figura 42 a 48.

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



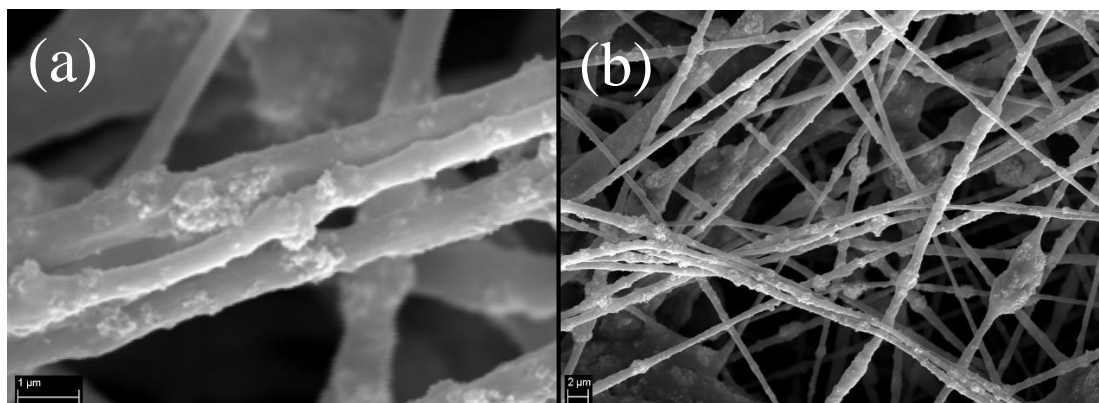
Fonte: Próprio autor

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



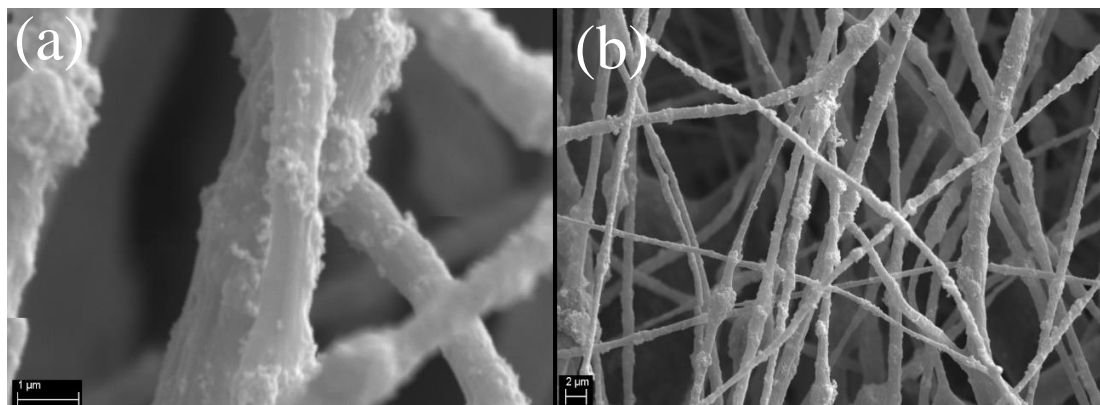
Fonte: Próprio autor

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



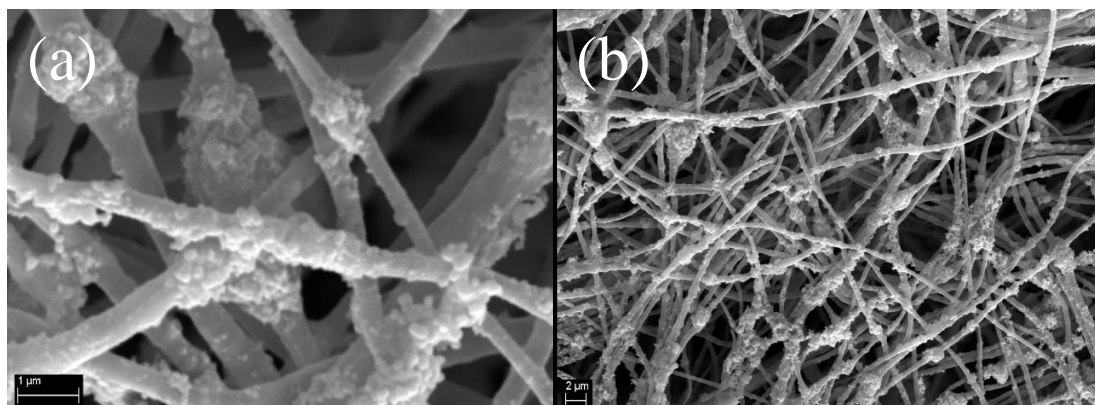
Fonte: Próprio autor

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



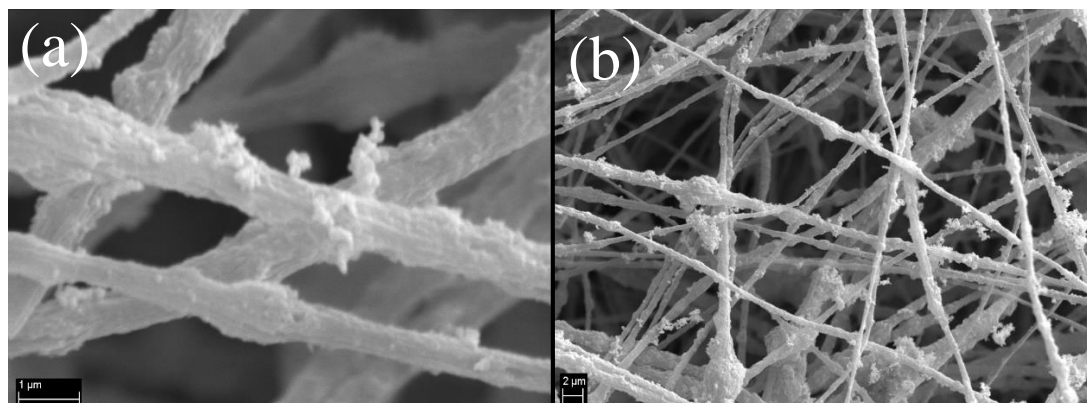
Fonte: Próprio autor

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



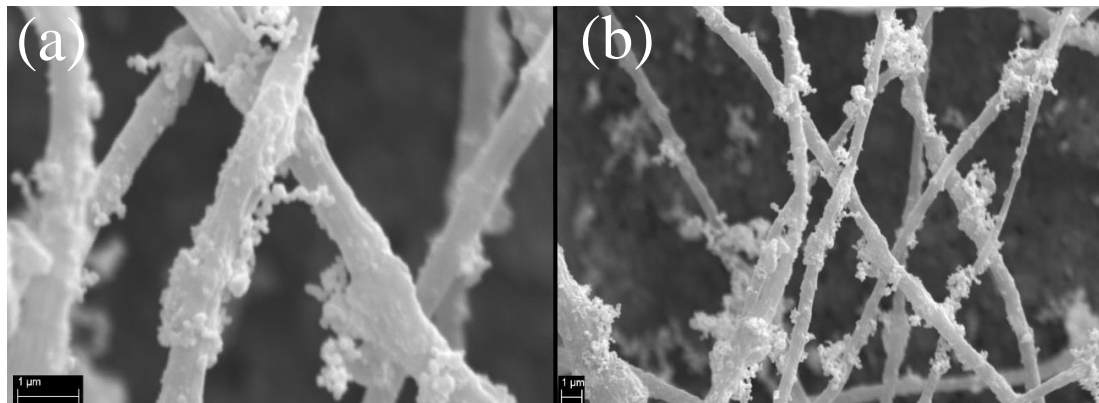
Fonte: Próprio autor

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



Fonte: Próprio autor

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



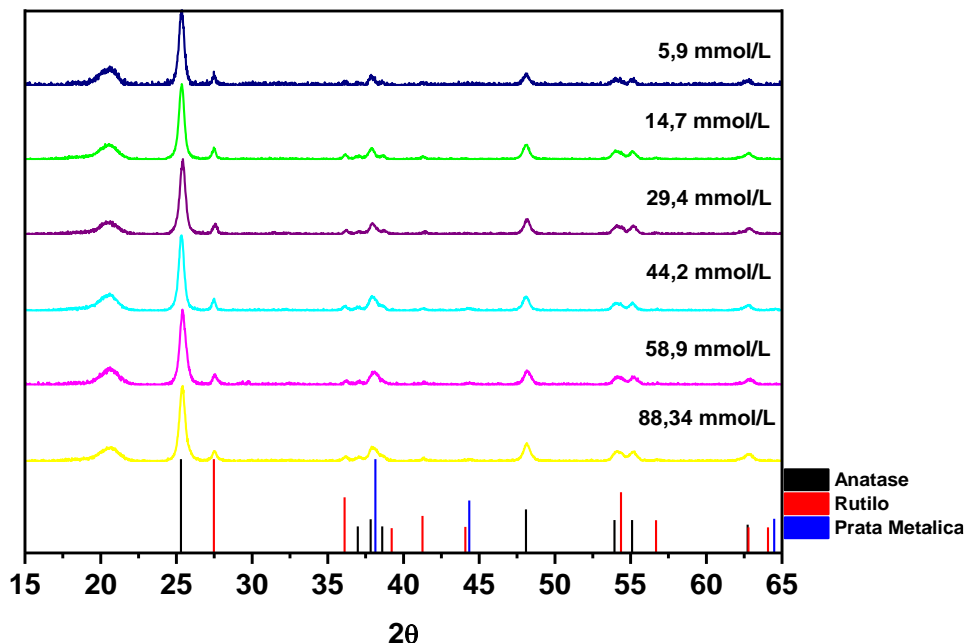
Fonte: Próprio autor

Nas Figuras 42 a 43 é observado que as fibras com incorporação de prata possuem morfologias semelhantes as fibras de PVDF/TiO₂, apresentando a incidência de poucos nódulos e sem uma orientação preferencial. No entanto, como pode ser visto nas Figuras 44 a 48, o aumento da concentração de AgNO₃ na solução de banho gera o aparecimento de aglomerados, que são atribuídos, após a redução com NaBH₄, a particulados de prata.

A metodologia utilizada na incorporação de partículas de prata na superfície das fibras de PVDF/TiO₂ mostrou ser eficiente, com partículas dispersas, distribuídas por toda a superfície das fibras.

Nos difratogramas de raios-X apresentados na Figura 49, é possível observar que todas as amostras apresentam os picos característicos do TiO₂, nota-se o pico de maior intensidade, referente a fase anatase com o pico principal em $2\theta = 25,3^\circ$ e em menor proporção, a fase rutilo com o pico mais intenso em $27,3^\circ$. Nota-se também que todas as amostras apresentam a fase β do PVDF, correspondente ao pico característico em $2\theta = 20,5^\circ$.

Figura 49- Difractometria de raios-X das fibras de PVDF/TiO₂ com diferentes concentrações de AgNO₃.

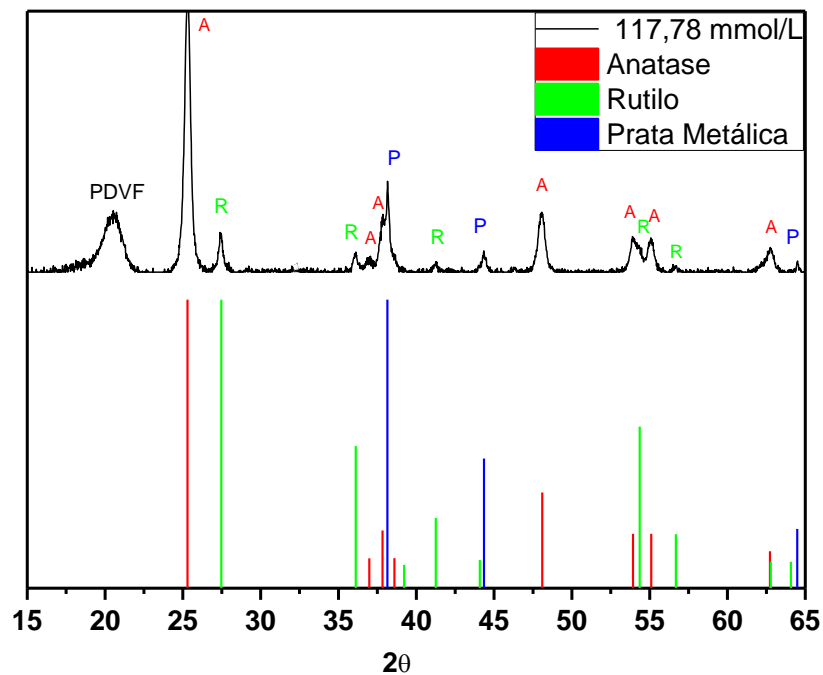


Fonte: Próprio autor

No entanto, no difratograma, não é possível observar com clareza os picos referentes a prata. A ausência desses picos ocorre uma vez que as concentrações presentes não possuem intensidade suficiente para haver sobreposições, pois o pico de maior intensidade da prata coincide com os picos da anatase em $2\theta = 38,1^\circ$.

A Figura 50 apresenta o difratograma das fibras de PVDF/TiO₂ com 117,8 mmol/L de AgNO₃. Como já discutido, estão presentes os picos do PVDF na fase β , e os picos referentes as fases anatase e rutile do TiO₂. Diferente das amostras mostradas na Figura 49 a maior concentração, 117,8 mmol/L de AgNO₃ permite observar o aparecimento dos picos referentes a prata metálica, com o pico de maior intensidade localizado em $2\theta = 38,1^\circ$. Assim podemos observar que não houve aparecimento dos picos relacionados ao óxido de prata sendo o pico de maior intensidade localizado em $2\theta = 32,5^\circ$.

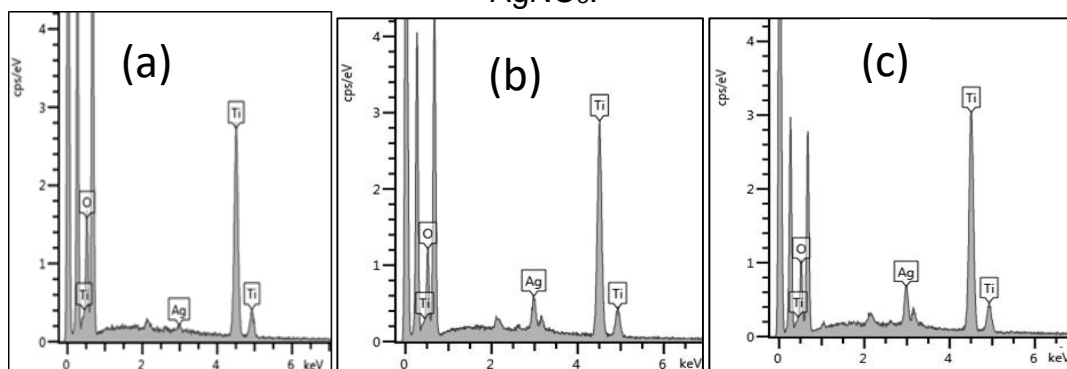
Figura 50- Análise dos picos cristalográficos referentes a amostra de PVDF/TiO₂ tratada com 117,8 mmol/L de AgNO₃



Fonte: Próprio autor

Para identificar a presença de prata nas amostras com menores concentrações realizou-se espectroscopia de energia dispersiva (EDS). A Figura 51 mostra os resultados obtidos com três diferentes concentrações de AgNO₃

Figura 51- Espectroscopia de energia dispersiva das amostras de PVDF/TiO₂ com as concentrações (a) 5,9 mmol/L; (b) 44,2 mmol/L (c) 117,8 mmol/L; de AgNO₃.



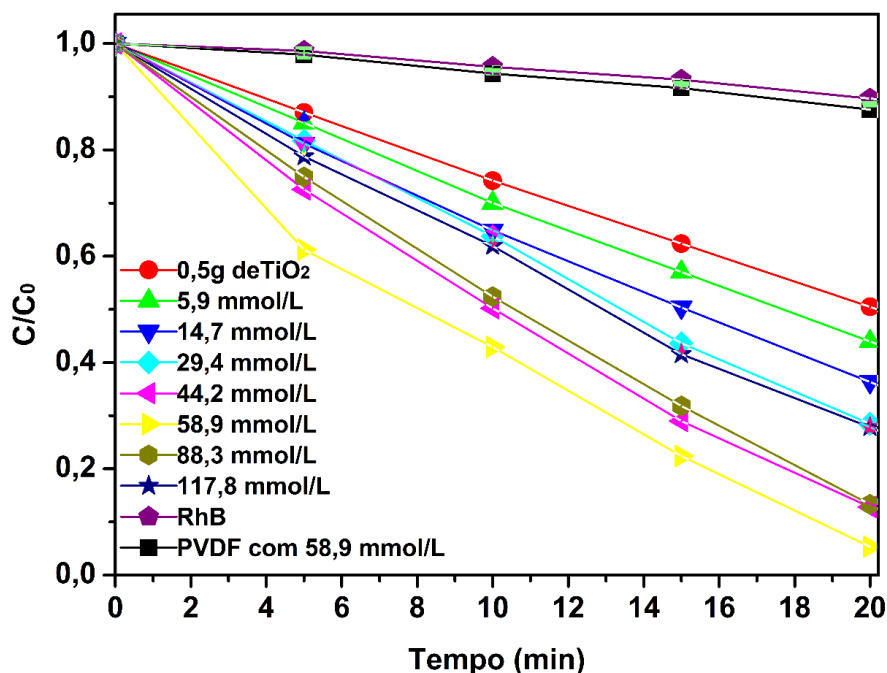
Fonte: Próprio autor

Observa-se em todas as imagens a presença de titânio e oxigênio, resultado que corrobora com a difração de raios-X que mostrou a presença de TiO₂ nas fibras produzidas. Também é possível observar a presença de prata

nas Figura 51 (a) e (b), que não puderam ser observadas pela técnica de difração de raios-X.

Para avaliar a melhora na eficiência fotocatalítica após a incorporação de partículas de prata na superfície das fibras, foram realizados ensaios fotocatalíticos em todas as amostras descritas na Tabela 5. Na Figura 52 está ilustrado o gráfico referente a degradação da RhB para as amostras que foram tratadas com diferentes concentrações de AgNO_3 .

Figura 52 - Degradação da RhB em função de diferentes concentrações de AgNO_3 utilizadas mantas de PVDF/ TiO_2



Fonte: Próprio autor

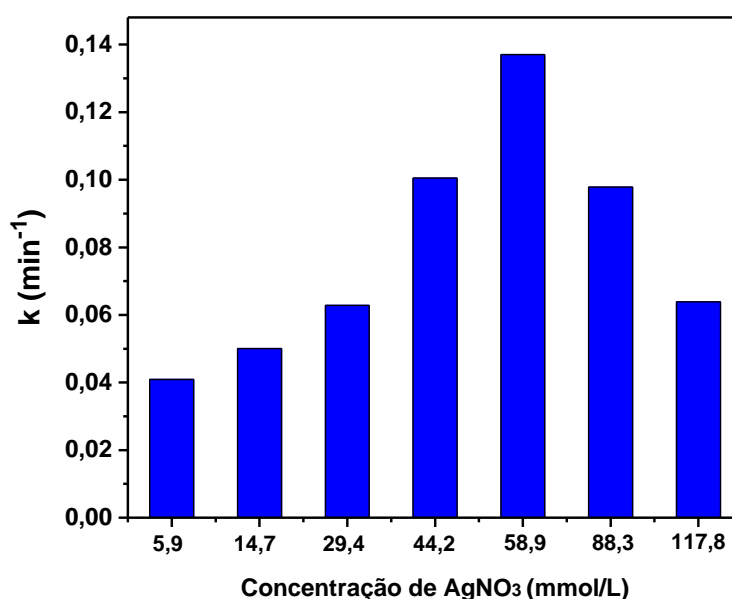
As amostras com diferentes incorporações de prata degradaram de forma mais eficiente o corante quando comparadas as fibras de PVDF com apenas a incorporação de TiO_2 . Também é possível observar que fibras com prata e sem TiO_2 , não apresentaram degradação considerável, degradando aproximadamente o mesmo que a RhB pura.

A amostra contendo apenas TiO_2 teve uma degradação de 50 % da RhB em 20 minutos, já a amostra com a menor concentração de AgNO_3 (5,9 mmol/L) apresentou uma melhora na eficiência fotocatalítica em comparação com a amostra de TiO_2 puro degradando 57 % no mesmo período.

Com o acréscimo na concentração de AgNO_3 ocorreu um aumento na atividade fotocatalítica, sendo que as amostras obtidas com as concentrações de 14,7; 29,4; 44,2 e 58,9 mmol/L de AgNO_3 apresentaram uma degradação de 64, 71, 87, 95 %, respectivamente, em 20 minutos. No entanto, para concentrações maiores, 88,3 e 117,78 mmol/L, houve um decréscimo na eficiência fotocatalítica, degradando 86 e 72 % respectivamente no mesmo período de tempo.

A Figura 53 apresenta a variação da constante de degradação (k) para as amostras tratadas em diferentes concentrações de AgNO_3 . Através da representação gráfica é possível visualizar melhor a atividade fotocatalítica de cada amostra.

Figura 53- Constante de degradação da RhB para as amostras de PVDF/ TiO_2 tratadas com diferentes concentrações de AgNO_3 .



Fonte: Próprio autor

Como já observado na Figura 52, as partículas de prata, presentes nas fibras de PVDF/ TiO_2 , promoveram uma melhora significativa na atividade fotocatalítica. A amostra com incorporação de prata obtida com a solução contendo 58,9 mmol/L AgNO_3 se mostrou a mais eficiente em relação as demais.

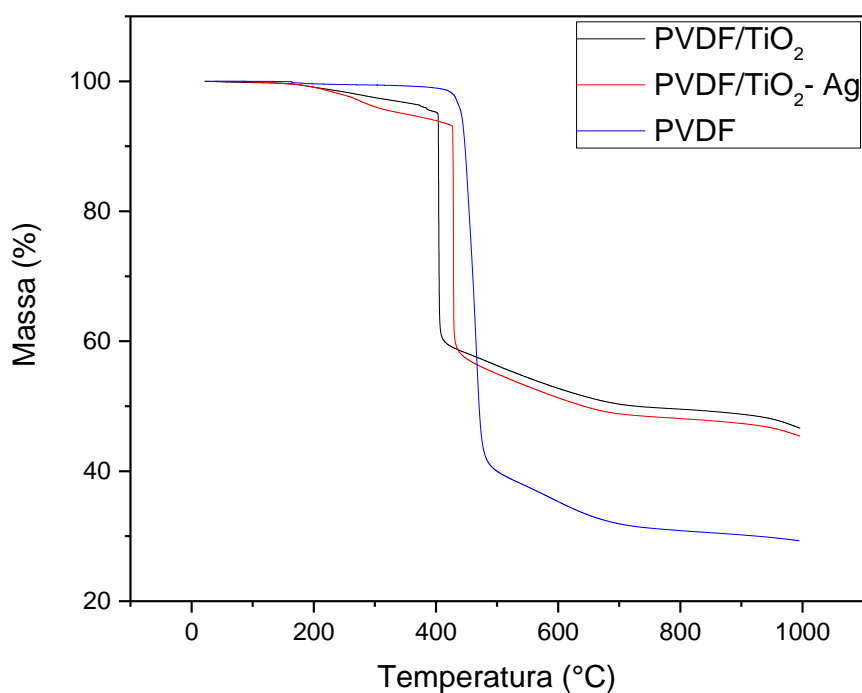
A melhora na atividade fotocatalítica, após a adsorção de partículas de prata, está relacionada com a transferência eletrônica interfacial entre o TiO_2 e as partículas de prata. A prata age como um aceptor de elétrons da banda de

condução do TiO_2 , essa transferência reduz a taxa de recombinação do par elétron-buraco, e com menor taxa de recombinação os portadores de carga apresentam maior tempo de vida, o que aumenta a possibilidade de iniciar uma reação com as moléculas adsorvidas na superfície do material⁶⁸.

Como observado na Figura 53 há um decréscimo na eficiência fotocatalítica a partir da concentração 83,3 mmol/L. Este decréscimo ocorre devido ao excesso de partículas de prata depositadas na superfície das fibras que dificultam a interação da luz UV com as partículas de TiO_2 presentes nas fibras poliméricas, as partículas de prata em excesso recobriram as fibras e isso impediu que os fótons chegassem ao TiO_2 , sem a interação do semicondutor com fótons não há a formação de pares elétron/buraco e assim não ocorre a fotocatalise.

Para analisar a estabilidade das amostras assim como sua temperatura de degradação, as mantas poliméricas de PVDF puro, PVDF com incorporação de 0,5 g de TiO_2 e PVDF/ TiO_2 com a concentração de banho de 58,9 mmol/L foram realizadas nas amostras análise termogravimétrica (TGA) (Figura 54).

Figura 54- Analise térmica das amostras de PVDF puro, PVDF/ TiO_2 e PVDF/ TiO_2 -Ag.



Fonte: Próprio autor

Como pode ser observado na Figura 54 a manta pura de PVDF apresenta estabilidade térmica até aproximadamente 425° C e seu pico de degradação ocorre em 460° C, que pode ser atribuído principalmente a degradação do PVDF. A curva referente a amostra de PVDF/TiO₂-Ag tem uma queda de 7% até 428° C, esta perda de massa pode estar relacionada com a degradação dos produtos gerados na produção de Ag⁷⁸.

A maior degradação, ou seja, a maior perda de massa presente em ambas as amostras está relacionada a degradação do polímero, neste processo há a liberação hidrogênio (H) e flúor (F) que se recombina para formar fluoreto de hidrogênio (HF), visto que esses são os principais produtos dessa degradação. Assim os átomos de carbono (C) tornam-se livres para ligarem entre si, dando origem ao monômero (CH₂ = CF₂). Um terceiro resíduo gerado em pequena quantidade é o C₄H₃F₃⁷⁸.

5. CONCLUSÃO

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

6. REFERÊNCIAS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[39] KANG, Guo-dong; CAO, Yi-ming. Application and modification of poly (vinylidene fluoride)(PVDF) membranes–A review. **Journal of Membrane Science**, v. 463, p. 145-165, 2014.

[40] UEBERSCHLAG, Pierre. PVDF piezoelectric polymer. **Sensor Review**, v. 21, n. 2, p. 118-126, 2001.

[41] GALLANTREE, H. R. Review of transducer applications of polyvinylidene fluoride. **IEE Proceedings I-Solid-State and Electron Devices**, v. 130, n. 5, p. 219-224, 1983.

[42] TIAN, Li-ying; HUANG, Xiao-bin; TANG, Xiao-zhen. Study on morphology behavior of PVDF-based electrolytes. **Journal of applied polymer science**, v. 92, n. 6, p. 3839-3842, 2004.

[43] EBNEAJJAD, Sina. **Introduction to fluoropolymers: materials, technology and applications**. William Andrew, 2013.

[44] CHENG, Joy J.; POLAK, Maria A.; PENLIDIS, Alexander. Influence of micromolecular structure on environmental stress cracking resistance of high density polyethylene. **Tunnelling and Underground Space Technology**, v. 26, n. 4, p. 582-593, 2011.

[45] DAVIS, G. T. et al. Electric-field-induced phase changes in poly (vinylidene fluoride). **Journal of Applied Physics**, v. 49, n. 10, p. 4998-5002, 1978.

[46] SENCADAS, V. **Influência das condições de processamento na morfologia e fases cristalinas do PVDF e nas transições de fase do copolímero P (VDF-TrFE)**. 2005. Tese de Doutorado.

[47] GREGORIO, R.; CAPITAO, R. C. Morphology and phase transition of high melt temperature crystallized poly (vinylidene fluoride). **Journal of materials science**, v. 35, n. 2, p. 299-306, 2000.

[48] NI, Meng et al. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 3, p. 401-425, 2007.

[49] NOGUEIRA, Raquel Fernandes Pupo et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química nova**, p. 400-408, 2007.

[50] NI, Meng et al. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 3, p. 401-425, 2007.

[51] NOGUEIRA, Raquel Fernandes Pupo et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química nova**, p. 400-408, 2007.

[52] GUPTA, Shipra Mital; TRIPATHI, Manoj. A review of TiO₂ nanoparticles. **Chinese Science Bulletin**, v. 56, n. 16, p. 1639, 2011.

[53] DAGHRIR, Rimeh; DROGUI, Patrick; ROBERT, Didier. Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: a review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 10, p. 3581-3599, 2013.

[54] ANTON, L. B.; BRAGA, N. A. Nanopartículas de TiO₂: síntese pelo método sol-gel e técnicas de caracterização. **Scientia Amazonia**, v. 4, n. 2, p. 36-59, 2015.

[55] YU, Changlin et al. Enhancing the photocatalytic performance of commercial TiO₂ crystals by coupling with trace narrow-band-gap Ag₂CO₃. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 14, p. 5759-5766, 2014

[56] SONG, Ki Chang et al. Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 1, p. 153-155, 2009.

[57] EVANOFF, David D.; CHUMANOV, George. Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays. **Chemical Physics and Physical Chemistry**, v. 6, n. 7, p. 1221-1231, 2005.

[58] GARCIA, Marcus Vinicius Dias et al. **Síntese, caracterização e estabilização de nanopartículas de prata para aplicações bactericidas em têxteis**. 2011. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2011.

[59] SONG, Ki Chang et al. Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 1, p. 153-155, 2009.

[60] KATO, S.-i; MASUO, F. Titanium dioxide-photocatalyzed oxidation. I. **Titanium dioxide photocatalyzed liquid phase oxidation of tetralin**, **Kogyo Kagaku Zasshi**, v. 67, p. 1136-1140, 1964.

[61] MCLINTOCK, Iain S.; RITCHIE, Mowbray. Reactions on titanium dioxide; photo-adsorption and oxidation of ethylene and propylene. **Transactions of the Faraday Society**, v. 61, p. 1007-1016, 1965.

[62] FUJISHIMA, Akira; HONDA, Kenichi. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972.

[63] VITTADINI, Andrea; CASARIN, Maurizio; SELLONI, Annabella. Chemistry of and on TiO₂-anatase surfaces by DFT calculations: a partial review. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 117, n. 5-6, p. 663-671, 2007.

[64] HANAOR, Dorian AH; SORRELL, Charles C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials science**, v. 46, n. 4, p. 855-874, 2011.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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