



UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

BRUNA PINHEIRO DA COSTA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE
NANOHETEROESTRUTURAS HIERÁRQUICAS: APLICAÇÕES
EM FOTOCATÁLISE

Juazeiro-BA

BRUNA PINHEIRO DA COSTA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOHETEROESTRUTURAS
HIERÁRQUICAS: APLICAÇÕES EM FOTOCATÁLISE**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal do Vale do
São Francisco – UNIVASF,
Campus Juazeiro, como requisito
para a obtenção do título de
mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Helinando
Pequeno de Oliveira.
Co-orientadora: Prof^a Dr^a Raquel
Aline Pessoa Oliveira.

Juazeiro-BA

2016

FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO

Avenida Antônio Carlos Magalhães, 510 - Santo Antônio. CEP: 48902-300 Juazeiro/BA

Tel/Fax: (74)21027645, www.univasf.edu.br/~cpgcm

COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Síntese e caracterização de nanoheteroestruturas hierárquicas:

Aplicações em fotocatalise

por

Bruna Pinheiro da Silva

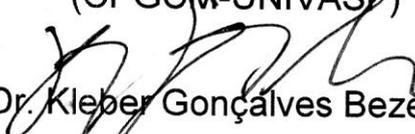
Dissertação de mestrado APROVADA em sessão pública no dia 23 de março do ano dois mil e dezesseis perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:


Prof. Dr. Helinando Pequeno de Oliveira

(CPGCM-UNIVASF)


Prof. Dr. David Fernando de Moraes Neri

(CPGCM-UNIVASF)


Prof. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves

(Dpto Eng. Mecânica – UFPE)

	Costa, Bruna P. da.
C837s	Síntese e caracterização de nanoheteroestruturas hierárquicas: aplicações em fotocatalise / Bruna Pinheiro da Costa. – Juazeiro - BA, 2016. 83 f.: il.
	Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Vale do São Francisco, Campus Juazeiro, Juazeiro - BA, 2016.
	Orientador (a): Prof. Dr. Helinando Pequeno de Oliveira. Co-orientador (a): Prof ^a . Dr ^a . Raquel Aline Pessoa Oliveira.
	1. Água. 2. Controle de qualidade. 3. Processos Oxidativos Avançados. I. Título. II. Oliveira, Helinando Pequeno de. III. Universidade Federal do Vale do São Francisco.
	CDD 628.162

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Integrado de Biblioteca SIBI/UNIVASF
Bibliotecário: Márcio Pedro C. P. de Queiroz

Este trabalho é dedicado aos meus queridos familiares: M^a Elza R. de Aquino Silva (mãe) e João Damasco P. da Silva (pai), aos meus irmãos prediletos, Danilo P. da Silva e Priscila P. da Silva, e ao meu esposo Francisco Miguel da C. Júnior pela extrema importância que representam em minha vida.

AGRADECIMENTOS

Ao Deus da minha existência por me aceitar como sou e nunca me deixar só.

Aos meus pais pelo apoio, paciência e exemplo a ser seguido.

A minha irmã Priscila e ao meu irmão Danilo pela compreensão da ausência.

Aos meus amigos, colegas e demais companheiros de laboratório pelo ensinamento na troca de experiências e conselhos.

A Evando por ser exemplo de simplicidade e bondade.

Ao professor Helinando pelo exemplo de profissionalismo, autenticidade e principalmente pela oportunidade de trabalhar lado a lado.

A professora Raquel pelo aprendizado, disponibilidade e amizade.

Ao homem da minha vida, meu esposo Francisco Miguel da Costa Júnior, que desde o início me apoiou e sempre devotou a mim todo amor e carinho do mundo, e me mostrou que vale a pena investir nos nossos sonhos ♥.

A CAPES pelo apoio financeiro.

“Um homem se torna grande quando se rende a grandiosidade de Deus, a grandeza do homem não está no que ele é capaz de fazer, mas no que ele é capaz de renunciar por um amor maior”.

-G. A. Ferreira.

RESUMO

O controle da qualidade da água tem se tornado cada vez mais necessário, dado a contaminação crescente deste recurso essencial. Em função do alto custo, a preferência por tecnologias alternativas tem chamado bastante atenção nesses últimos anos. Nesse trabalho, buscamos o tratamento de um poluente orgânico por meio da técnica de Processos Oxidativos Avançados (POAs) que tem se mostrado com uma alternativa eficiente na mineralização da maioria dos contaminantes orgânicos. A rodamina B é um corante xanteno catiônico muito utilizado em marcadores fluorescentes e como corante na indústria. Os sistemas heterogêneos envolvem a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. Os semicondutores utilizados nesse trabalho foram o dióxido de titânio que possui três estruturas cristalinas diferentes (anatase, rutilo e brookita) e o óxido de zinco que também apresenta três estruturas diferentes (wurtzita, blenda de zinco e sal de rocha). A técnica utilizada para a síntese das nanoheteroestruturas foi o método hidrotérmico que viabiliza a separação da etapa de nucleação e cristalização que favorece o crescimento dos cristais de forma homogênea, e a baixa temperatura de síntese propicia a obtenção de materiais com menos aglomerados. A técnica de eletrofiação envolve uma distensão rápida do jato eletrificado e uma evaporação rápida do solvente. O material sintetizado neste trabalho foi analisado e caracterizado por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman (RAMAN), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Visível). O MEV das nanoheteroestruturas radialmente orientadas de Zn sobre Ti (ROTiZn) mostrou um aumento no crescimento desses nanobastões que está diretamente ligado com o aumento do tempo de reação, como é verificado na amostra de 24 h. Porém a partir desse intervalo, há um aumento da desordem como é observado na amostra de 36 h. A partir desses dados, a amostra de 24 h que teve melhor resultado, foi empregada na fibra de EDGT (ROTiZnEDGT) e então aplicada na fotodegradação do corante rodamina B. Por meio da análise do FTIR, foi possível identificar as bandas que correspondem as fibras e ao ZnO, e algumas bandas adicionais confirmam que as nanoheteroestruturas foram incorporadas à superfície das fibras de EDGT. Os padrões de DRX foram comparados com os padrões de referências ICSD do TiO₂ (anatase) e ZnO (wurtzita), esses resultados confirmaram que o método hidrotérmico para o crescimento dos nanobastões de ZnO não alterou a estrutura do TiO₂. O Raman mostrou assinaturas típicas tanto do TiO₂ quanto do ZnO presentes nas nanoheteroestruturas e a espectroscopia de UV-Visível mostrou que a amostra de 24 h (ROTiZn) obteve uma degradação de 85 % em 120 min, enquanto que a amostra de 24 h (ROTiZnEDGT) degradou 90 % em 70 min.

Palavras chave: Processos Oxidativos avançados. Semicondutores. Método hidrotérmico. Eudragit. Eletrofiação. Fotocatálise heterogênea.

ABSTRACT

The control of water quality has become increasingly necessary, given the increasing pollution of this essential resource. Due to the high cost, the preference for alternative technologies have drawn considerable attention in recent years. In this work, we treat an organic pollutant by the Advanced Oxidation Processes technique (POAs) which has shown an efficient alternative in the mineralization of many organic contaminants. Rhodamine B is a cationic xanthene dye widely used in fluorescent markers and as a colorant in the industry. Heterogeneous systems involve the activation of a semiconductor by sunlight or artificial light. The semiconductor used in this study were titanium dioxide having three different crystal structures (anatase, rutile and brookite) and zinc oxide which also has three different structures (wurtzite, zinc blende and rock salt). The technique used for the synthesis of nanoheteroestructuras was the hydrothermal method that enables the separation of the nucleation and crystallization step which favors the growth of crystals homogeneous, and low temperature synthesis provides the obtaining of materials with fewer clusters. The electrospinning technique involves rapid distension of the electrified jet and rapid evaporation of the solvent. The material synthesized in this work was analyzed and characterized by means of scanning electron microscopy techniques (SEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy (Raman), infrared spectroscopy by Fourier transform (FTIR) spectroscopy and absorption in the region of the ultraviolet-visible (UV-visible). The SEM of radially oriented on nanoheteroestructuras Zn Ti (ROTiZn) showed an increase in growth of these nanorods that is directly linked with increase in reaction time, as is observed in the sample of 24 h. However from this range, there is an increase in disorder as observed in the sample of 36 h. From these data, the sample of 24 h had the best result, was used in fiber EDGT (ROTiZnEDGT) and then applied in photodegradation of rhodamine dye B. By means of FTIR analysis it was possible to identify the bands corresponding to the fibers and ZnO, and some additional bands confirms that nanoheteroestructuras were incorporated into the surface of EDGT fibers. The XRD patterns were compared with the patterns of ICSD references TiO₂ (anatase) and ZnO (wurtzite), these results confirmed that the hydrothermal method for the growth of ZnO nanorods do not alter the structure of TiO₂. The Raman spectroscopy showed typical signatures of both TiO₂ as ZnO present in nanoheteroestructuras and UV-Visible showed that the sample of 24 h (ROTiZn) obtained a degradation of 85% in 120 min, while the sample of 24 h (ROTiZnEDGT) 90% degraded in 70 min.

Keywords: Advanced Oxidation Processes. Semiconductors. Hydrothermal method. Eudragit. Electrospinning. Heterogeneous photocatalysis.

PREFÁCIO

O setor têxtil é um dos maiores responsáveis pela poluição ambiental em razão da utilização de grandes quantidades de água nos processos, além do uso de várias substâncias para a coloração, das quais podemos citar: emulsões, formóis, detergentes, cloro, resinas, entre outros. Essas substâncias produzem resíduos complexos, recalcitrantes e tóxicos. Nesse sentido, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) denota uma possibilidade bastante favorável para o tratamento de poluentes orgânicos recalcitrantes.

Um método bastante utilizado na despoluição dos sistemas hídricos especialmente por corantes é a fotocatalise heterogênea. Este método transforma grande parte dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e ânions inorgânicos, por meio de reações de degradação, que abrangem espécies transitórias oxidantes, especialmente os radicais hidroxilas.

Nessa linha de raciocínio, o objetivo desse trabalho foi desenvolver nanoheteroestruturas de ZnO/TiO_2 crescidas sobre as fibras poliméricas de Eudragit[®] L 100, aumentando o contato dessas nanoheteroestruturas com o corante rodamina B, viabilizando assim, a fotodegradação do corante.

O capítulo 1 apresenta os principais conceitos trabalhados no decorrer desta dissertação, tais como: Processos Oxidativos Avançados, Fotocatalise Heterogênea, Rodamina B, Materiais Nanoestruturados, Semicondutores, Eudragit[®] L 100, Eletrofiação e Método Hidrotérmico, além de uma breve definição das técnicas de caracterização utilizadas.

O capítulo 2 descreve as referências e as características dos aparelhos utilizados na caracterização dos materiais.

No capítulo 3 são apresentados os materiais utilizados nesse trabalho e os métodos empregados durante o desenvolvimento deste trabalho.

O capítulo 4 apresenta resultados obtidos por meio das técnicas: MEV, DRX, RAMAN, FTIR e UV-Visível acompanhados das respectivas discussões.

E o capítulo 5, refere-se as conclusões deste trabalho e as perspectivas para trabalhos futuros. São apresentados também no final dessa dissertação, as referências bibliográficas e a produção científica decorrente deste trabalho.

Lista de Figuras

Figura 1 – Esquema de Fotoativação de um Semicondutor	17
Figura 2 – Estrutura da Rodamina B	18
Figura 3 – Estrutura Cristalina do TiO_2	21
Figura 4 – Arranjo Molecular do TiO_2	22
Figura 5 – Estrutura Cristalina do ZnO	23
Figura 6 – Estrutura Wurtzita do ZnO	24
Figura 7 – Estrutura Química do Eudragit L 100	25
Figura 8 – Aparato para a técnica de eletrofição	26
Figura 9 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	31
Figura 10 – Difratorômetro de raios X (DRX).....	33
Figura 11 – Espectroscopia Raman	34
Figura 12 – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	35
Figura 13 – Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Visível)	36
Figura 14 – Representação do sistema ROTiZn	39
Figura 15 – Representação do sistema ROTiZnEDGT	40
Figura 16 – Curva de calibração para o sistema ROTiZn (24 h).....	42
Figura 17 – Curva de calibração para o sistema ROTiZnEDGT (24 h).....	42

Figura 18 – MEV das nanoheteroestruturas de ZnO crescidas em TiO ₂ (ROTiZn)	47
Figura 19 – EDS das nanoheteroestruturas descritas para ROTiZn (24 h)	48
Figura 20 – MEV do compósito EDGT/TiO ₂ + ZnO (ROTiZnEDGT).....	50
Figura 21 – Representação das etapas do ROTiZnEDGT	51
Figura 22 – EDS do compósito ROTiZnEDGT (24 h)	52
Figura 23 – a) padrão de DRX do TiO ₂ e b) padrão de DRX para nanoheteroestruturas para ROTiZn.....	54
Figura 24 – Espectro Raman de ZnO/TiO ₂ sintetizados em diferentes tempos de crescimento	56
Figura 25 – Espectros de FTIR para fibras de EDGT pura e compósitos de EDGT/TiO ₂ , ROTiZnEDGT	58
Figura 26 – Comparação da concentração relativa de ROTiZn.....	59
Figura 27 – Mapa 3D da concentração relativa de corante em função do tempo	60
Figura 28 – Degradação do sistema ROTiZnEDGT (24 h).....	61
Figura 29 – Comparação da concentração relativa de ROTiZnEDGT	62

Lista de Abreviações e Siglas

μm – micrômetro

BC – banda de condução

BV – banda de valência

DRX – difração de raios-X

EDS – energy dispersive system

E_G – banda proibida

eV – elétron-Volt

FTIR – Infravermelho com transformada de Fourier

h – constante de Planck

h₊ - lacuna

ICSD – Inorganic Crystal Structure Database

kV – quilovolt

M - mol.L⁻¹

MEV – microscopia eletrônica de varredura

mg – miligrama

mL – mililitro

POA – Processo Oxidativo Avançado

ROTiZn – nanobastões radialmente orientados de Zn sobre Ti

ROTiZnEDGT – nanobastões radialmente orientados de Zn sobre Ti na fibra de Eudragit

Sumário

CAPÍTULO 1	15
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
1.1 Processos Oxidativos Avançados e Fotocatálise Heterogênea	15
1.1.1 Rodamina B (RhB)	18
1.2 Materiais Nanoestruturados	19
1.2.1 Semicondutores	20
1.2.2 Dióxido de Titânio (TiO ₂)	21
1.2.3 Óxido de Zinco (ZnO).....	23
1.3 Eudragit [®] L 100	25
1.3.1 Eletrofiação	26
1.4 Síntese Hidrotérmica.....	30
CAPÍTULO 2	31
2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	31
2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	31
2.2 Difração de Raios X (DRX).....	32
2.3 Espectroscopia Raman	33
2.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	35
2.5 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Visível).36	
CAPÍTULO 3	37
3 MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1 Materiais.....	37

3.2 Métodos	37
3.2.1 Preparação da solução de semente de óxido de zinco (ZnO).....	37
3.2.2 Preparação de solução de crescimento de óxido de zinco (ZnO)	38
3.2.3 Crescimento de Óxido de Zinco (ZnO) em Dióxido de Titânio (TiO ₂)	38
3.2.4 Eletrofição de Eudragit (EDGT) L 100/TiO ₂ + ZnO	39
3.2.5 Fotodegradação dos sistemas com ROTiZn e ROTiZnEDGT	40
3.3 Caracterização das amostras.....	43
3.3.1 MEV	43
3.3.2 DRX.....	43
3.3.3 RAMAN	43
3.3.4 FTIR	44
3.3.5 UV-VISÍVEL.....	44
CAPÍTULO 4	45
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	45
4.1.1 Nanoheteroestruturas de ZnO crescidas em TiO ₂ (ROTiZn).....	45
4.1.2 Fibras de EDGT L 100/ TiO ₂ + ZnO/TiO ₂ (ROTiZnEDGT).....	49
4.2 Difração de raios X (DRX)	53
4.2.1 DRX das nanoheteroestruturas de ZnO crescidas em TiO ₂ (ROTiZn)	53
4.3 Espectroscopia Raman	55
4.3.1 Raman das nanoheteroestruturas de ZnO crescidas em TiO ₂ (ROTiZn) 55	
4.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	57

4.4.1 FTIR das fibras de EDGT pura, EDGT/TiO ₂ e (ROTiZnEDGT)	57
4.5 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta (UV – Visível).....	59
4.5.1 UV-visível (ROTiZn)	59
4.5.2 UV-visível (ROTiZnEDGT)	60
CAPÍTULO 5	63
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	63
REFERÊNCIAS.....	64
APÊNDICE.....	72

CAPÍTULO 1

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

O setor têxtil é uma fonte constante de poluição ambiental, em razão da utilização de grandes quantidades de água nos processos, além de várias substâncias durante a coloração, tais como: emulsões, formóis, detergentes, cloro, resinas, entre outros (SALLES; PELEGRINI; PELEGRINI, 2006).

Os efluentes têxteis possuem coloração em razão da presença de corantes, produtos químicos e pigmentos (KANG; LIAO; HUNG, 1999). No momento em que esses efluentes não recebem um tratamento adequado, as águas residuais resultantes do processo de tingimento de fibras têxteis conseguem modificar o ecossistema, impedindo a penetração da radiação solar para a atividade fotossintética e reduz também a transparência da água (SOUZA; ZAMORA, 2005).

A toxicidade dos corantes varia de acordo com a estrutura química, sendo os mais tóxicos aqueles que são catiônicos e à base de benzidina (DELLAMATRICE, 2005). O tratamento de poluentes orgânicos recalcitrantes por Processos Oxidativos Avançados (POAs) denota uma possibilidade bastante favorável (FREIRE et al., 2000).

O POA é uma alternativa eficiente na mineralização da maioria dos contaminantes orgânicos. É um procedimento limpo e não seletivo, que consegue degradar numerosos compostos, independentemente da presença de outros. Podem ser utilizados para eliminar compostos orgânicos em fase aquosa, como também em fase gasosa ou até mesmo adsorvidos em uma matriz sólida (AMIRI et al., 1997).

Os POAs têm como característica primordial a formação de radicais hidroxilas (OH^\cdot), que reagem com inúmeros compostos orgânicos, por adição à dupla ligação ou por retirada do átomo de hidrogênio nas moléculas orgânicas alifáticas. Como resultados são produzidos radicais orgânicos que reagem com oxigênio, que dá início a uma sucessão de reações de degradação que podem atingir espécies inócuas, tipicamente CO_2 e H_2O (AMIRI et al., 1997). Inúmeros procedimentos de formação do radical hidroxila têm sido estudados, frequentemente utilizando ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), que são fortes agentes oxidantes; por meio de semicondutores, tais como o dióxido de titânio (TiO_2) e o óxido de zinco (ZnO) na presença de luz. (FREIRE et al., 2000). Ainda no âmbito dos POAs, na presença de catalisadores sólidos como os semicondutores estes são classificados como sistemas heterogêneos, enquanto que os demais são classificados como sistemas homogêneos. A fotocatalise heterogênea ainda é considerada uma técnica bastante usual (TANG; AN, 1995).

Os sistemas heterogêneos envolvem a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial como mostra a Fig. 1. A região entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) é chamada de “band gap”. A absorção dos fótons com maior energia do que à energia do “band gap” resulta no salto de um elétron da banda de valência para a banda de condução, com formação simultânea de uma vacância (h^+) na banda de valência (JARDIM; NOGUEIRA, 1998). Estas vacâncias positivas são fortes agentes oxidantes e são responsáveis pela mineralização de vários compostos orgânicos (TACCONI et al., 2000).

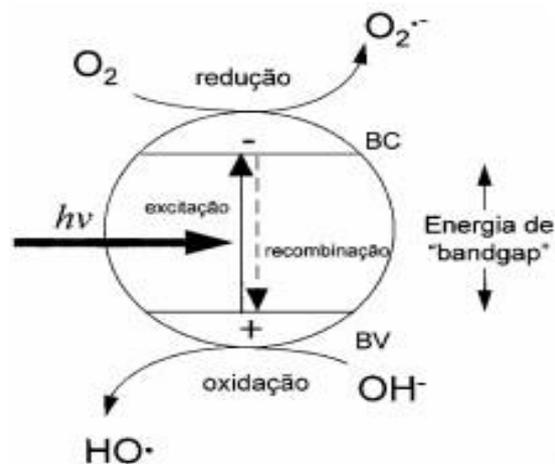


Figura 1: Esquema de fotoativação de um semicondutor (FONTE: adaptado de NOGUEIRA & JARDIM, 1998).

Segundo Teixeira e Jardim (2004), no que diz respeito à condutividade elétrica dos catalisadores, eles podem ser classificados em:

- Condutores – onde não existe separação entre a BV e a BC, ou seja, os níveis de energia são contínuos;
- Semicondutores – onde os níveis de energia entre as bandas são descontínuos, podendo os elétrons em algumas condições, saltar da BV para a BC ocasionando um par elétron/lacuna, e de acordo com isso, apresentam condutividade elétrica;
- Não condutores – onde o salto eletrônico entre as bandas é bastante dificultado devido à grande descontinuidade entre as BV e BC.

1.1.1 RODAMINA B (RhB)

Em virtude da quantidade em excesso de corantes lançados na natureza, métodos para retirar a cor das águas de rejeito têm adquirido uma enorme atenção nos últimos anos, entre eles podemos citar o tratamento por meio de processos químicos, físicos e biológicos. A evolução de tecnologias adequadas para tratar esses efluentes é objeto de bastante interesse em consequência do aumento da rigidez das regras ambientais (KUNZ, et al., 2002).

A rodamina B, corante xanteno catiônico (possui 3 anéis aromáticos agrupados) é muito utilizado em marcadores fluorescentes e como corante na indústria (BINDHU; HARILAL, 2001), com estrutura química representada na Fig. 2. Os POAs têm sido cada vez mais estudados para serem aplicados com intuito de degradar corantes com efeitos carcinogênicos (LUÍS, 2011; LÓPEZ-PEÑALVER, 2010; SONTAKKE et al., 2010), sem causar danos aos seres vivos e a natureza.

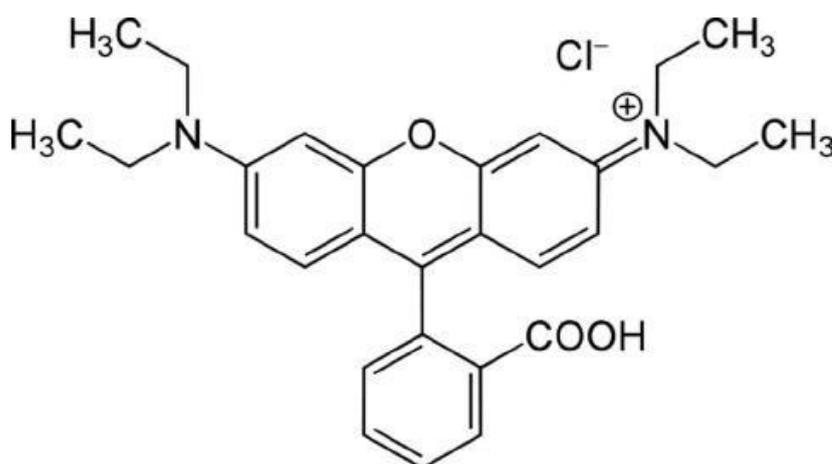


Figura 2: Estrutura da Rodamina B

Esta molécula é bastante solúvel em água, aplicada nas indústrias como tingimento de ágatas, marcador fluorescente em água e na indústria de alimentos para animais, indústrias têxteis, na produção de cartuchos de impressoras a jato e a laser (SCHNEIDER et al, 2000; RICHARDSON et al, 2004; JAIN et al, 2007; CHEN, 2007). Apesar das aplicações diversas, este corante tem caráter tóxico por estar relacionado a irritações em vias respiratórias e em olhos e pele de seres humanos e animais (ROCHAT et al, 1978; MCGREGOR et al, 1991).

Nesse sentido, este trabalho teve como um dos objetivos sintetizar compósitos de ZnO/TiO₂ em fibras de Eudragit[®] L100 e aplicar na fotodegradação do corante rodamina B para demonstrar sua eficiência fotocatalítica.

1.2 MATERIAIS NANOESTRUTURADOS

Devido ao grande interesse que tem sido dedicado à área dos materiais nanoestruturados, diversas tecnologias têm sido desenvolvidas para a aplicação ambiental empregando materiais poliméricos, cerâmicos, metálicos e compósitos com o propósito de se obter um material com características específicas tais como resistência, flexibilidade entre outras. Essencialmente, a nanotecnologia baseia-se na capacidade de manejar a matéria em escala nanométrica para originar estruturas moleculares diferenciadas e organizadas. O termo “nano” significa “anão”, em grego e é utilizado para caracterizar um bilionésimo do metro, ou seja, 10⁻⁹ m. (KRUMMENACKER; LEWIS, 1995).

A nanotecnologia é uma ciência de caráter multidisciplinar, empregada nas mais variadas áreas do conhecimento, como por exemplo, ciências dos materiais, química, física, biologia entre outros. Tem a capacidade de integrar, medir, manejar e ordenar a matéria em nanoescala, tendo em vista aplicações em quase todos os setores industriais (ZOCCAL, 2010).

Frequentemente, materiais que são formados por nanopartículas exibem uma melhoria considerável em suas propriedades mecânicas, magnéticas, ópticas e elétricas, tornando o material bastante desejável nas aplicações industriais. Em

virtude do reduzido tamanho dessas nanopartículas, as propriedades químicas, físicas e biológicas distinguem-se daquelas alcançadas com o mesmo material, no entanto com maior diâmetro. Como por exemplo, podemos citar um aumento no coeficiente de difusão e atividade catalítica e diminuição do ponto de fusão (KRUIS et al., 1998).

1.2.1 SEMICONDUTORES

Como foi explicado na seção 1.1, existem alguns materiais que exibem propriedades de condução elétrica intermediárias entre aquelas que são peculiares aos isolantes e aos condutores. Desse modo, esses materiais são nomeados de semicondutores. Os semicondutores são identificados eletronicamente, por exibirem uma banda de menor energia, ou seja, banda de condução (BC) vazia no zero absoluto e uma banda de maior energia conhecida como banda de valência (BV) preenchida por elétrons (BEDJA; KAMAT, 1995; CALLISTER, 2007).

Na BV, em um material cristalino, os elétrons estão sob efeito atrativo dos núcleos ao seu redor, sem mobilidade na rede cristalina. No entanto, quando são estimulados para a BC, estes elétrons adquirem uma maior mobilidade. Em um material cristalino sem defeitos na rede cristalina (material cristalino Ideal) as bandas de condução e valência são separadas entre si, por uma zona onde nenhum elétron de valência do material pode transitar. Esta zona de separação é conhecida como banda proibida ou “band gap” (E_g) (SZE, 1981). A banda proibida está relacionada ao valor mínimo de energia necessária para que um elétron situado na BV seja promovido para a BC. O buraco (ou lacuna) deixado na BV pelo elétron promovido à BC participa do mesmo modo do processo, comportando-se como uma carga oposta à do elétron (BEDJA; KAMAT, 1995; CALLISTER, 2007).

Aumentando-se a energia térmica, os elétrons atingem a energia de gap e, em decorrência disso, a condutividade elétrica do semicondutor aumenta, permitindo

sua aplicação em dispositivos que trabalham em altas temperaturas. Tendo como exemplo as condições de interação com a radiação eletromagnética, a excitação dos elétrons da BV para a BC torna-se permitida, ocasionando uma lacuna. Esta lacuna é atraída por meio da força de Coulomb e pode continuar ligada eletricamente ao elétron que o gerou. A resultância da ligação de um elétron na BC com a sua respectiva lacuna próxima a BV é chamada de éxciton (CALLISTER, 2007; LEE, 2004; YU; CARDONA, 2005).

1.2.2 DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)

São conhecidas três diferentes formas das estruturas cristalinas do TiO₂: anatase, rutilo e brookita. Mas, somente as estruturas da anatase e rutilo são empregadas no processo de fotocatalise (SELLONI et al, 1998), como mostra a Fig. 3.

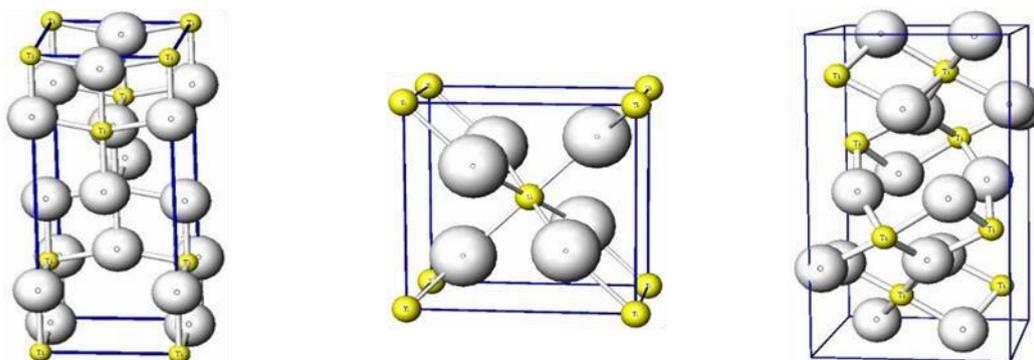


Figura 3: Estruturas Cristalinas do TiO₂.

Na estrutura do TiO₂, cada átomo de titânio está cercado por 6 átomos de O e cada átomo de O por 3 átomos de Ti. Conseqüentemente, cada íon de titânio é rodeado por um octaedro distorcido de oxigênio (GUPTA; TRIATHI, 2011).

A fase rutilo dispõe de uma estrutura tetragonal contendo 6 átomos por célula unitária. O octaedro TiO₆ é um pouco distorcido. Essa fase rutilo é estável a temperaturas e pressões na maioria de até 60 kbar (NOROTSKY et al., 1967). A

fase anatase possui também uma estrutura tetragonal, porém a distorção do seu octaedro TiO_6 é brevemente maior para esta fase (LINSEBIGLER et al., 1995), como ilustra a Fig. 4. Essa estrutura vem sendo a preferida em relação aos outros polimorfos devido a sua aplicabilidade em células solares em razão da mobilidade dos elétrons serem mais elevada, a baixa constante dielétrica e sua baixa densidade (CARP et al., 2004).

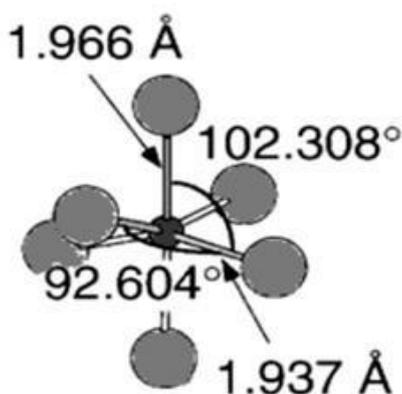


Figura 4: Arranjo molecular do TiO_2 , átomo de Ti rodeado por 6 átomos de O (Diebold, 2003).

Já a fase brookita, possui uma estrutura ortorrômbica. A célula unitária é constituída por 8 unidades de TiO_2 , sendo formada pelo compartilhamento octaédrico de borda TiO_6 . Essa estrutura possui um maior volume de células e é também a menos densa das 3 formas e não é frequentemente utilizado para investigações experimentais (THOMPSON, 2006).

Quando o TiO_2 absorve a luz com fótons de energia maior do que o seu gap, os elétrons saltam para a banda de condução criando buracos positivos na banda de valência. Assim como a fase anatase, o rutilo também absorve apenas fótons da região do ultravioleta (MACWAN et al., 2011). Sendo o gap de 3,0 eV para o rutilo e 3,2 eV para a anatase. O rutilo pode absorver os raios que estão ligeiramente mais próximos à faixa de luz visível, e provavelmente seria mais adequado para uso como fotocatalisador. Contudo, a anatase exibe uma maior atividade fotocatalítica. Já fase brookita é mais complexa, pois possui um volume

maior de células (a célula unitária apresenta 8 unidades de TiO_2 , sendo também difícil de ser sintetizada), (GUPTA; TRIPATHI, 2011).

A estrutura cristalina da anatase apresenta um maior desempenho na atividade fotocatalítica que a estrutura do rutilo (AUGUSTYNSKY, 1993), além de uma alta densidade de sítios ativos de adsorção, além de uma recombinação mais lenta e maior mobilidade dos elétrons (HANAOR; SORRELL, 2011).

1.2.3 ÓXIDO DE ZINCO (ZnO)

O óxido de zinco é um semicondutor binário de band gap largo ($E_G = 3,37 \text{ eV}$) suas estruturas cristalinas podem ser do tipo wurtzita, blenda de zinco ou sal de rocha, como mostrado na Fig. 5. Na estrutura wurtzita ou na blenda de zinco, cada ânion está rodeado por quatro cátions nos vértices de um tetraedro. Essa é uma característica típica das ligações sp^3 em uma coordenação tetraédrica. Mesmo o ZnO apresentando estes três tipos de estruturas, a fase que é mais estável termodinamicamente em condições ambientais é a fase wurtzita. Pois a estrutura do tipo blenda de zinco só pode ser estabilizada mediante o crescimento em substratos cúbicos, já a estrutura do sal de rocha (NaCl) só pode ser alcançada em pressões relativamente altas (ÖZGÜR, et al. 2005; ZHANG; HUANG, 2007).

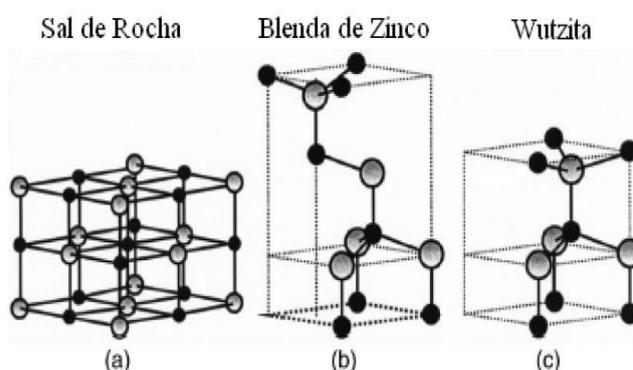


Figura 5: Estruturas cristalinas do ZnO (a) Sal de rocha, (b) Blenda de zinco e (c) Wurtzita, onde as esferas em cinzas e em preto são representam o Zn e O, respectivamente (ÖZGÜR, et al. 2005).

Devido às inúmeras aplicações e excelentes propriedades físicas e químicas é considerado um óxido multifuncional (SAHU et al., 2013). O ZnO exibe, possivelmente, a maior multiplicidade de morfologias, como por exemplo, nanofolhas, nanotubos, nanofitas, nanofios entre outros (RAGHUPATHI et al., 2011). Esses nanocristais de ZnO tem sido amplamente estudado devido as possíveis aplicações como detectores de UV, diodos emissores de luz, sensores, cosméticos entre outros (WANG, 2004; ÖZGÜR, 2005).

O ZnO na fase wurtzita tem uma estrutura hexagonal com parâmetros de rede $a = 0,3296$ e $c = 0,520$. Essa estrutura pode ser caracterizada como uma série de planos alternados constituídos por íons O^{2-} e Zn^{2+} coordenados tetraedricamente, agregados alternadamente ao longo do eixo C (SCHOENHALZ, 2011), Fig.6.

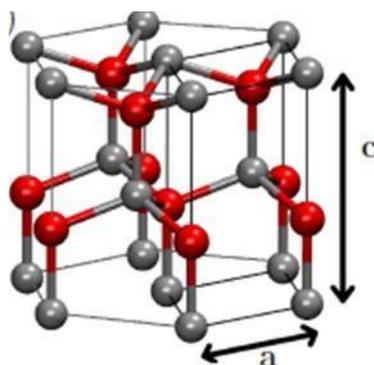


Figura 6: Estrutura do tipo wurtzita, hexagonal. A célula unitária das estruturas está representada por linhas pretas (SCHOENHALZ, 2011).

Notoriamente, o ZnO nanoestruturado tem se tornado bastante atrativo entre os óxidos devido à sua versatilidade, com variadas morfologias e a possibilidade de preparação por métodos químicos relativamente simples e de baixo custo (MAYRINCK et al., 2014).

Em virtude do ZnO exibir também um notável desempenho na absorção de raios UV e a transparência na luz visível, este pode ser considerado um nanoaditivo

inovador empregado em sistemas poliméricos na condição de revestimentos protetores, bloqueadores solares e tintas (BACSA et al., 2007).

1.3 EUDRAGIT® L 100

Os polímeros empregados na liberação controlada de sistemas gastro-resistentes são derivados dos ésteres de poli (ácido metacrílico, conhecido por Eudragit® L100). Estes polímeros são insolúveis em soluções ácidas, porém se tornam solúveis em soluções cujo pH seja maior que 6, liberando assim o fármaco (VILLANOVA et al., 2010).

O Eudragit® (EDGT) L100, é um copolímero que exibe um baixo teor de grupos de amônio quaternário que concede ao polímero a capacidade de turgescer (PEREIRA et al., 2010). Os copolímeros são polímeros sintéticos derivados dos ácidos metacrílicos e são adquiridos por meio da polimerização por emulsão de um éster de metacrilatos com um ácido metacrílico (KIBBE, 2006) Na Fig. 7, têm-se a estrutura química do Eudragit L100.

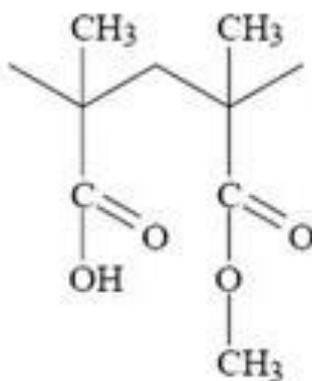


Figura 7: Estrutura química do Eudragit® L100.
Site: EVONIK INDUSTRIES.

Segundo o site do fabricante, a Evonik, o EUDRAGIT® L 100 é uma substância sólida, na forma de um pó branco com um odor característico fraco. A dissolução é feita em sistemas com pH a partir de 6,0. É classificado segundo a IUPAC como poli (ácido metacrílico-*b*-metil metacrílico) na razão molar de 1:1, em relação à dissolução pode-se utilizar o metanol, etanol, soluções de hidróxido de sódio (40 g/L) e na acetona (3% em massa de água),(EVONIK INDUSTRIES, 2016).

1.3.1 ELETROFIAÇÃO

A técnica de electrospinning ou eletrofiação é indicada para a obtenção de fibras com um diâmetro pequeno. Sabe-se que essa técnica foi desenvolvida em meados da primeira metade do século XX (BUTAFFOCO et al., 2006). Foi inicialmente observada por Rayleigh em 1897, e investigado minuciosamente por Zeleny em 1914, sendo que em 1934 foi patenteada pela Formhals (BAKER et al., 2006).

A eletrofiação configura um processo de formação de fibras ultrafinas, de baixo custo e relativamente simples. As fibras produzidas são aplicadas, por exemplo, em novos biomateriais, detectores de voláteis, substituição de peles e liberação controlada de fármacos (OLIVEIRA et al., 2013).

A formação de nanofibras fabricadas a partir do processo de eletrofiação apresentam vantagens, por exemplo, a alta área superficial, versatilidade para uma grande variedade de formas e tamanhos e a habilidade de controlar a composição de nanofibras para se obter os resultados desejados, desde suas propriedades e funcionalidades (HUANG et al., 2003; BHARDWAJ; KUNDU, 2010; KULKARNI et al.,2010).

O funcionamento desta técnica baseia-se em uma fonte de alta tensão que opera entre um tubo capilar (agulha), ligada a uma seringa contendo uma solução polimérica e uma placa coletora ligada ao fio terra, Fig. 8. No momento em que o campo elétrico vence a tensão superficial da solução há a formação das fibras

em razão da evaporação do solvente. Devido ao campo elétrico existente, a gota na ponta da agulha sofre uma deformação peculiar, atingindo uma forma cônica, denominada de cone de Taylor (BUTAFFOCO et al., 2006).

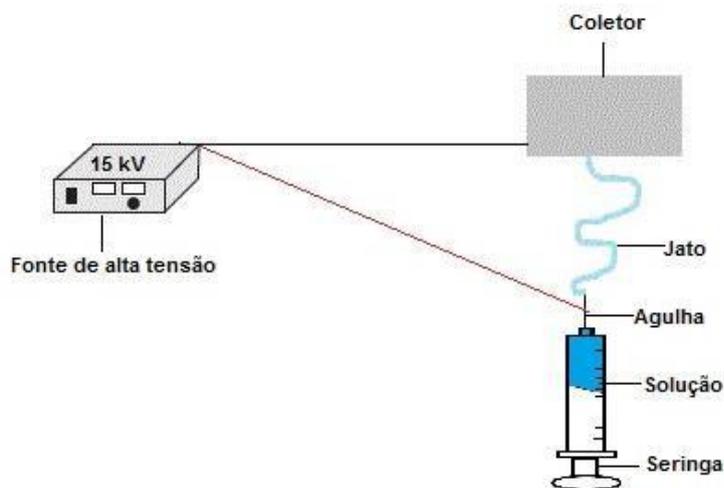


Figura 8: Aparato para a técnica de eletrofição.

A técnica de eletrofição envolve uma distensão rápida do jato eletrificado e uma evaporação rápida do solvente. Desta forma, as emaranhadas cadeias poliméricas suportam uma forte força de cisalhamento durante o processo de eletrodeposição e solidificam rapidamente ao atingir a placa metálica, vetando a sua volta às condições de equilíbrio (RAMAKRISHNA et al, 2005).

Depois de formadas, as cargas concentram-se principalmente na interface da solução com o ar e, quando são expostas a um campo elétrico externo, produzirão um trabalho elétrico ao se locomoverem em direção do campo. Em contraste a esse deslocamento, existe a viscosidade da solução, que, por esse motivo, apresenta uma energia cinética na direção do campo (COLLINS, 2012).

Os parâmetros fundamentais da solução que governam a eletrofição são: tensão superficial, viscosidade, condutividade elétrica, concentração; os parâmetros principais do processo são: fluxo da solução polimérica, tensão aplicada, e a distância da ponta da agulha à placa coletora; os parâmetros

ambientais incluem a temperatura do ambiente e a umidade (BHARDWAJ; KUNDU, 2010).

A tensão superficial pode impedir a eletrofiação, segundo BHARDWAJ, KUNDU (2010), quanto menor for a tensão superficial de uma solução, obtém-se fibras com um diâmetro menor e sem grânulos. Outra propriedade é a viscosidade da solução que depende da massa molar do polímero dissolvido. Aqueles polímeros que possuem massa molar menor também podem ser eletrofiados, desde que suas interações intermoleculares sejam fortes o bastante para equilibrar o menor entrelaçamento físico acerca de suas cadeias poliméricas, em comparação aos dos polímeros de maior massa molar (COLLINS, 2012). Segundo KULKARNI et al (2010), quanto menor a viscosidade da solução ocorre a formação de micro gotas, em vez do jato fibroso e há também uma diminuição no diâmetro dessas fibras.

A condutividade elétrica está diretamente ligada à quantidade de carga presente na solução. Soluções que possuem maior condutividade elétrica produzem fibras com um menor diâmetro (BHARDWAJ, KUNDU, 2010).

Semelhantemente, a concentração tem forte influência no tipo de fibra que será obtida. Se a solução utilizada for muito diluída, provavelmente não haverá material o suficiente no jato para que se forme uma fibra contínua, mas sim uma fibra quebradiça e com defeitos. No contrário, se a solução for bastante concentrada pode haver um entupimento da agulha, encerrando assim o processo de eletrofiação (TAN, et al. 2005).

No que diz respeito ao fluxo da solução polimérica, é imprescindível que haja um fluxo constante de material para a ponta da agulha. No entanto, se o fluxo da solução que chega a agulha for muito grande, possivelmente não haverá tempo para que o solvente evapore totalmente, acarretando assim em fibras úmidas e de má qualidade (BHARDWAJ; KUNDU, 2010; INAI et al., 2005). Segundo Megelski et al. (2002), o aumento do fluxo da solução polimérica, favorece o aumento diâmetro da fibra, muito embora exista um limite do diâmetro para o sucessivo aumento do fluxo.

A tensão elétrica aplicada entre a ponta da agulha e o coletor metálico é ajustável e é a condição determinante da intensidade do campo elétrico (ALCOBIA, 2013). De acordo com Zhang et al. (2005), o aumento de tensões aplicadas, facilita a formação de uma fibra de diâmetro menor.

Outro parâmetro importante é a distância da agulha a placa coletora, que conjuntamente com a forma do alvo, é possível determinar o formato do campo elétrico, ou seja, a distribuição espacial, podendo ser representada por suas linhas de potencial. Por meio do formato do campo, determina-se a concentração das fibras ou a dispersão (ALCOBIA, 2013). Sill e Recum (2008), afirmam que com distâncias que são próximas ou demasiadamente distantes, os grânulos são observados nas fibras. Com a diminuição da distância pode-se obter também fibras planas, assim como também ao se aumentar essa distância ocorreria a formação de fibras cilíndricas (CS Ki; X Geng, 2005).

Finalmente, o aumento da temperatura implica na diminuição do diâmetro das fibras. Esse declínio é devido a diminuição da viscosidade das soluções do polímero com o aumento da temperatura. Alta umidade pode resultar em fibras mais porosas. Aumentando-se a umidade ocorre o surgimento de pequenos poros circulares na superfície das fibras, e em níveis baixa umidade, um solvente volátil pode secar rapidamente como a evaporação do mesmo. No preparo de soluções de polímero, o solvente tem como objetivo atuar na sua fiação, visto que a primeira etapa e a mais importante nessa técnica de eletrofiação é a dissociação do polímero num solvente apropriado (BHARDWAJ, KUNDU, 2010).

1.4 SÍNTESE HIDROTÉRMICA

A busca por técnicas de síntese de materiais avançados que facilite o controle da morfologia e o crescimento de partículas com elevada pureza e homogeneidade dos cristais tem sido constantemente procurados, principalmente porque essas características são obtidas a baixas temperaturas, e esse método faz uso de condições moderadas de temperatura.

O método hidrotérmico trata-se geralmente de qualquer reação heterogênea em um meio aquoso a uma pressão superior a 1 atm e temperatura acima da ambiente em um sistema fechado (BYRAPPA, 1992).

Essa técnica viabiliza a separação da etapa de nucleação e cristalização que favorece o crescimento dos cristais de forma homogênea, e a baixa temperatura de síntese propicia a obtenção de materiais com menos aglomerados (LEE et al. 2006; LEITE et al. 2005).

A síntese hidrotérmica é bastante utilizada para a síntese de nanoestruturas de semicondutores. Poucas variações na temperatura, no tempo de cozimento, concentração do precursor podem originar alterações substanciais na morfologia e tamanho. A concentração do precursor influencia na morfologia e na fase das nanoestruturas, devido a concentração ser considerada um fator chave na cinética da reação, tendo um papel importante na mobilidade das partículas e na proporção de choques efetivos (ZHENG, et al., 2001; FENG; XU, 2001).

CAPÍTULO 2

2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para se obter a imagem de superfícies polidas ou rugosas com alta resolução e com grande profundidade, utiliza-se o microscópio eletrônico de varredura (MANNHEIMER, 2002). O MEV tradicional é composto por uma coluna óptico-eletrônica integrada a uma câmara com um porta amostras, detectores e sistema a vácuo, além de um sistema eletrônico (DEDAVID et al., 2007) como podemos visualizar na imagem da Fig. 9.



Figura 9: Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

O funcionamento desta técnica está relacionado com a emissão de um feixe de elétrons produzido por um filamento de tungstênio que incide sobre a amostra, possibilitando a emissão de inúmeros sinais resultantes desta interação. Conseqüentemente, há um encadeamento de radiações emitidas, entre elas

podemos citar: elétrons retroespalhados, elétrons secundários e etc. No momento em que essas radiações são recebidas corretamente oferecerão informações das características da amostra, tais como: a composição química, a cristalografia, entre outros (MURR, 2009; DEDAVID et al., 2007).

Com base no sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície uma imagem pode apresentar algumas características diferentes, em consequência da amplificação de um sinal obtido na interação do feixe eletrônico com o material da amostra. Dos sinais emitidos, os dos elétrons retroespalhados e/ou secundários são os mais comumente utilizados (DEDAVID et al., 2007).

2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A técnica de difração fundamenta-se na incidência de um feixe de raios X em um cristal, onde existe uma interação com os átomos da amostra, ocasionando assim, a difração. Por meio da difração de raios X é possível determinar a estrutura e os componentes presentes na amostra, isso devido a maior parte de cristais (sólidos) onde os átomos estão dispostos em planos cristalinos afastados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X (ALBERTS et al., 2002), a Fig. 10 mostra a imagem de um difratômetro de raios X.



Figura 10: Difratorômetro de Raios X

O padrão de difração de raios X é único para cada substância cristalina. Desta maneira, é identificada uma concordância exata entre o padrão realizado pela amostra desconhecida e o de uma amostra conhecida, logo, a identidade química da substância desconhecida pode ser conferida. A identidade de uma espécie a partir de seu difratograma é baseada em suas intensidades relativas e na posição das linhas (em termos de 2θ ou θ). A intensidade das linhas depende do número e do tipo de átomos em cada conjunto de planos. Já o ângulo de difração 2θ é função do espaçamento de um conjunto particular de planos (SKOOG et al., 2002).

2.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman produz dados fundamentais acerca da frequência vibracional das ligações químicas. Os picos que aparecem no espectro apontam

tipos de ligações, e os grupos funcionais. Podem ser aplicados em materiais policristalinos, filmes finos, e em amostras sólidas, líquidas ou gasosas (BRUNDLE, et al., 1992). A Fig. 11 mostra a imagem do espectrofotômetro Raman.

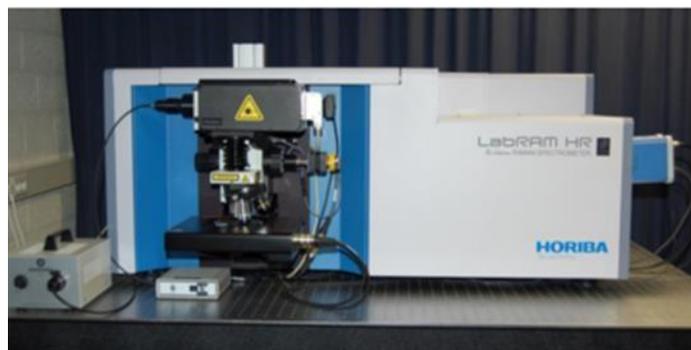


Figura 11: Espectrofotômetro Raman

Para se obter os espectros Raman irradia-se uma amostra com uma fonte potente de radiação monocromática (laser) no infravermelho próximo ou no visível. No decorrer da irradiação, o espectro da radiação espalhada é medido em certo ângulo (geralmente em 90°) com um espectrômetro adequado (SKOOG et al., 2002).

Essa técnica envolve dados similares as de um espectro de FTIR, embora a natureza dos fenômenos físicos seja diferente, no caso da espectroscopia Raman ocorre um espalhamento da radiação e no FTIR ocorre uma absorção da radiação (CLARK; FRANKS, 1975).

Existem dois tipos de espalhamento no efeito Raman, o inelástico e o elástico. No primeiro, a luz espalhada pelo material tem fótons com energia diferente da luz incidente e a segunda, os fótons espalhados têm uma energia igual ou muito próxima da onda incidente. O espalhamento inelástico pode ser de duas maneiras: processo Stokes, em que a energia dos fótons espalhados é menor e o processo anti-Stokes, em que os fótons espalhados recebem energia no processo de espalhamento (MACHADO, 2010).

2.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A fim de ultrapassar as limitações identificadas nos instrumentos dispersivos, foi desenvolvida a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Essa técnica consiste na informação da absorção de luz por átomos ou moléculas que tenham a mesma energia vibracional que essa radiação eletromagnética, fornecendo dados sobre a frequência vibracional das moléculas existentes na amostra. É capaz de detectar os grupos funcionais, a concentração presente na amostra e os tipos de ligações. Essa técnica exige a preparação da amostra, que deve ser triturada e incluída quando sólida, ou a diluição da amostra quando líquida em pastilhas de brometo de potássio (KBr). (CHANG; DELONG, 2009). A Fig. 12 representa a imagem de um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier.



Figura 12: Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier.

Os espectros de IR são apresentados normalmente por um gráfico de % T (transmitância) *versus* o número de onda (cm^{-1}), apesar de que alguns espectros sejam traçados em termos de % T *versus* comprimento de onda (μm) (HAGE; CARR, 2012).

2.5 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VISÍVEL)

Nessa técnica, a absorção de energia está ligada a estrutura eletrônica da molécula, desse modo, esse método possui uma extensa aplicação na caracterização de várias espécies inorgânicas e orgânicas. Os aspectos mais importantes de uma banda de condução são as suas intensidades e posições. A intensidade depende, principalmente, da interação entre a energia incidente e o sistema eletrônico. E o baricentro da absorção corresponde ao comprimento de onda da radiação cuja energia é igual a necessária para que ocorra a transição eletrônica. (SKOOG; LEARY, 1992).

Mensurar as quantificações de substâncias presentes em solução por meio do espectrofotômetro UV-Vis (Fig.13), só é possível com a criação de uma curva de calibração. Portanto, deve-se colocar em uma cubeta (cujo material permita a passagem de radiação na região espectral de interesse) a amostra e o solvente.



Figura 13: Espectrofotômetro UV-Visível

Desta forma, as cubetas de plástico abrangem toda a região do visível, as de quartzo apenas para regiões do ultravioleta e as de vidro são empregadas em regiões acima de 350 nm (SKOOG et al., 2002).

CAPÍTULO 3

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os reagentes foram utilizados como recebidos, e suas respectivas purezas e procedências, estão descritos a seguir: Álcool etílico absoluto P.A. ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 99,8%, Vetec); Acetato de zinco dihidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 98%, Sigma); Trietilamina ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$, 99%, Sigma); Hexametilenotetramina (HMT, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, 99%, Sigma); Nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%, Synth); Dióxido de titânio (TiO_2 , 99,8%, tamanho de partícula de 21 nm, p25 (75% anatase e 25% rutilo), Sigma); Eudragit[®] L 100 (EDGT, poli (ácido metacrílico-*b*-metil metacrílico), 1:1, Evonik Industries); Rodamina B ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$, P. A. Vetec).

3.2 MÉTODOS

3.2.1 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE SEMENTE DE ÓXIDO DE ZINCO (ZnO)

O acetato de zinco (0,55 g) foi dissolvido no álcool etílico (25 mL) com água deionizada (25 mL) e em seguida agitou-se com o auxílio de uma barra magnética sob uma chapa pré-aquecida a 85° C durante 15 min. Após este tempo, adicionou-se a trietilamina (350 µL) gota a gota com o auxílio de uma micropipeta e agitou-se da mesma maneira descrita a cima por mais 10 min. A solução foi arrefecida até a temperatura ambiente e foi incubada em um balão volumétrico de fundo chato de 50 mL com tampa durante 3 h (ATHAUDA et al., 2013).

3.2.2 PREPARAÇÃO DE SOLUÇÃO DE CRESCIMENTO DE ÓXIDO DE ZINCO (ZnO)

O HMT (2,80 g) foi dissolvido na água deionizada (400 mL) com o auxílio de uma barra magnética sob uma chapa elétrica à temperatura ambiente durante 10 min. Depois foi acrescentado o nitrato de zinco (5,95 g) e agitou-se por 24 h na chapa elétrica com o auxílio de uma barra magnética (ATHAUDA et al., 2013).

3.2.3 CRESCIMENTO DE ÓXIDO DE ZINCO (ZnO) EM DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)

Quando a solução de semente de ZnO e a solução de crescimento de ZnO estavam prontas, deu-se início ao crescimento de nanoestruturas de ZnO sobre o TiO₂ que chamaremos de nanobastões radialmente orientados de Zn sobre Ti ou ROTiZn. Em um primeiro momento, 0,36 g de TiO₂ foi adicionado em 6 recipientes pequenos de vidro com tampa com a finalidade de se preparar seis amostras com diferentes intervalos de tempo, em seguida, foram acrescentados 12 mL da solução semente de ZnO em cada recipiente. Então, as amostras permaneceram em repouso durante 2 min e após isto, foram lavadas com álcool, sendo retirado o sobrenadante e logo em seguida, as amostras foram levadas para a estufa pré-aquecida a 120 °C, onde permaneceram por 1h. Após esta etapa, as amostras permaneceram em repouso a temperatura ambiente por um intervalo de tempo de 12h. Passado esse período, foram acrescentados 80 mL de solução de crescimento de ZnO em cada amostra. Essas amostras permaneceram em diferentes tempos na estufa: 3, 6, 12, 18, 24, e 36 h respectivamente, a 85°C. A Fig. 14 resume o processo de síntese do ROTiZn, as bolinhas azuis, representam as nanopartículas de TiO₂ depois de serem submersas nas soluções de semente e de crescimento de ZnO, onde passaram por um tratamento hidrotérmico, e em seguida houve um crescimento de

nanobastões (cor amarela) de ZnO em TiO₂, logo após foi realizado a fotodegradação dessas nanoestruturas (béquer com solução rosa), que será discutido no capítulo 4.

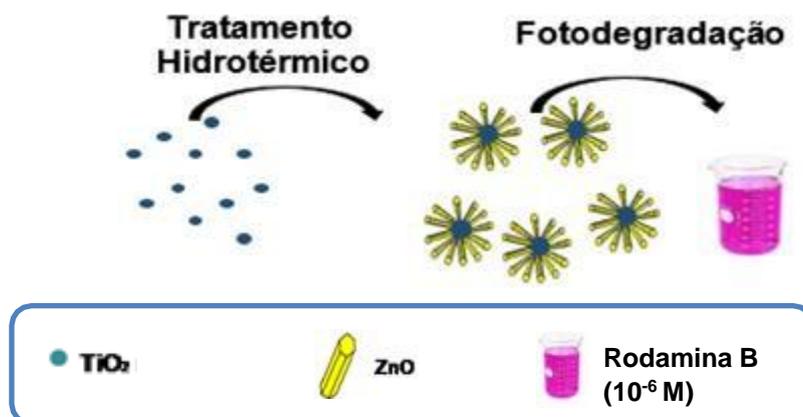


Figura 14: Representação do ROTiZn (crescimento de ZnO em TiO₂).

3.2.4 ELETROFIAÇÃO DE EUDRAGIT (EDGT) L 100/TiO₂ + ZnO

Para a síntese das fibras poliméricas de EDGT/TiO₂ + ZnO que chamaremos de nanobastões radialmente orientados de Zn sobre Ti na fibra de EDGT ou ROTiZnEDGT, representada na Fig. 15, a solução polimérica foi preparada, a temperatura ambiente a partir de uma mistura de 1,4 g de EDGT em 6 mL de álcool etílico, adicionando depois 0,3 g de TiO₂, e agitando-se durante 10 minutos até a completa dispersão do polímero. A solução polimérica foi transferida para uma seringa de 10 mL acoplada a um capilar metálico (agulha) de 0,7 mm de diâmetro, com um diferencial de potencial de 15 kV. O coletor metálico onde as fibras foram depositadas permaneceu a uma distância de 10 cm da extremidade do capilar. Após a finalização dessas fibras de EDGT+TiO₂, elas foram imersas em 50 mL de solução semente de ZnO (sem a presença de álcool) por 2 minutos, e em seguida foram imersas na solução de crescimento para que houvesse um crescimento dos nanobastões de ZnO por fora da fibra de EDGT.

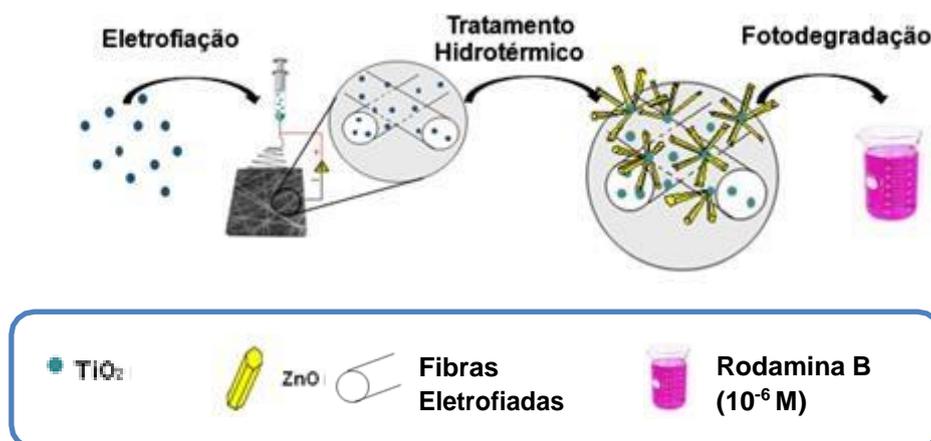


Figura 15: Representação do ROTiZnEDGT (crescimento de ZnO em em fibras com TiO₂).

3.2.5 FOTODEGRADAÇÃO DOS SISTEMAS COM ROTiZn E ROTiZnEDGT

Iniciou-se o processo de fotodegradação utilizando-se 0,002 g do ZnO/TiO₂, e em seguida acrescentou-se 5 mL de solução aquosa a 1 μM , 10^{-6} , do corante rodamina B (ROTiZn). Já para a fotodegradação do ROTiZnEDGT, foi adicionado 0,019 g de EDGT/TiO₂ + ZnO/TiO₂ em 5 mL de solução aquosa de rodamina B a 10^{-6} . Então foram realizadas as medidas de absorbância de 2 em 2 min nos primeiros 10 min, e foi realizada a leitura a cada 10 min. O esquema para a fotodegradação consistiu na solução mantida sob agitação no escuro por 1 h, a fim de permitir a adsorção do corante na superfície da fibra. Em seguida a solução permaneceu sob a incidência de uma lâmpada de 60 w a 30 cm de distância do béquer com intuito de se obter a fotodegradação do corante sem a influência do calor liberado pela lâmpada. Foram retiradas pequenas quantidades de solução do béquer para a medição da fotodegradação do corante no espectrofotômetro.

Para se determinar as concentrações das nanoheteroestruturas sintetizadas foi feita a curva de calibração, pois segundo o que aponta a lei de Lambert-Beer, para soluções diluídas, há uma dependência linear da concentração das substâncias presentes nas amostras com a absorvância. Essa absorvância pode ser calculada por meio da lei de Lambert-Beer:

$$A = \epsilon bc,$$

Onde A é absorvância, ϵ é a absorvidade molar, b é o caminho óptico e c é a concentração (OLIVEIRA et al., 2004). Depois da leitura do comprimento de onda de maior absorvância de luz, construiu-se as curvas de calibração (Fig. 16 e Fig. 17). A relação da concentração com a absorvância deve apresentar-se como resultado crescente de uma reta $y = ax + b$. Como podemos observar as curvas se apresentaram em retas crescentes o que significa que os valores obtidos experimentalmente se ajustam com os valores da reta. sofrerá variação proporcionalmente e, assim, é possível prever o comportamento de uma variável (ou concentração do fármaco ou absorvância) em função da variação da outra variável.

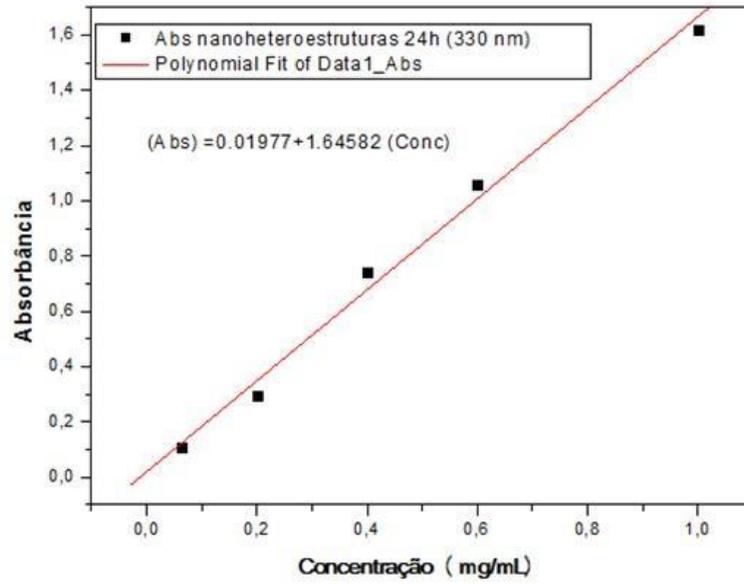


Figura 16: Curva de calibração para o sistema ROTiZn (24 h)

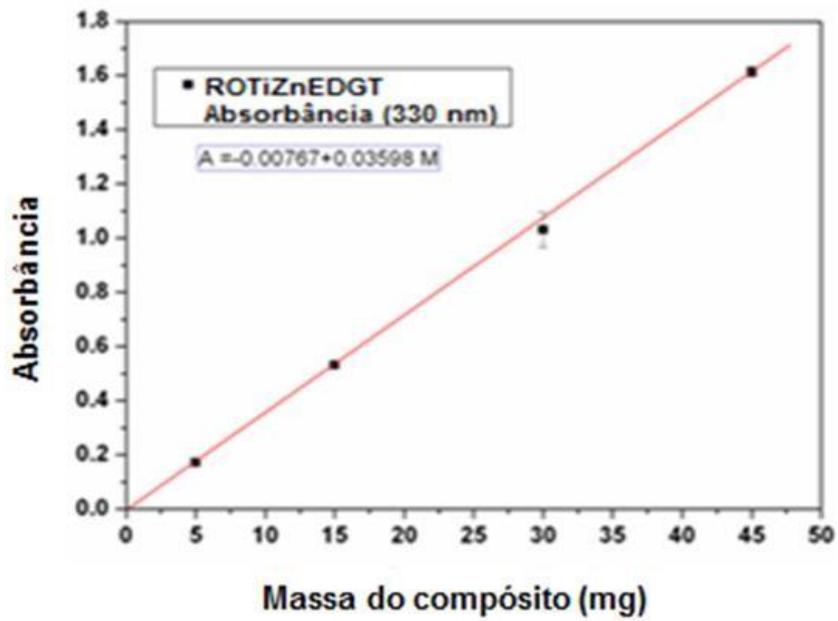


Figura 17: Curva de calibração para o sistema ROTiZnEDGT (24 h)

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.3.1 MEV

Para a análise da morfologia das amostras sintetizadas ROTiZn e ROTiZnEDGT e a verificação dos elementos químicos foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Hitachi TM 1000, utilizando filamento de tungstênio, com uma tensão de aceleração de 20 kV.

3.3.2 DRX

O equipamento utilizado para a verificação da composição e da fase cristalina dos óxidos estudados foi o XRAY DIFFRACTOMETER- INEL. Para a identificação das fases cristalinas foi utilizado o software X-Pert HighScore (PANalytical) e os dados de cristalografia para todas as fases foram obtidos utilizando o banco de dados (ICSD).

3.3.3 RAMAN

Com o intuito de confirmar os dados obtidos no DRX sobre a fase cristalina formada na síntese das amostras o equipamento utilizado para essa finalidade foi o raman modelo Witek 300 (LabRam Horiba Evolution) com um laser de 532 nm.

3.3.4 FTIR

Para a detecção de grupos funcionais e tipos de ligações existentes nos sistemas, foi utilizado o FTIR (IRPRESTIGE-21), sendo necessária a maceração dessas amostras com 100 mg de KBr.

3.3.5 UV-VISÍVEL

Para o estudo da fotodegradação com a finalidade de se investigar a alteração da concentração da rodamina B em solução, foi utilizado um espectrofotômetro Hach DR 5000 para medir as absorvâncias das amostras sintetizadas.

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

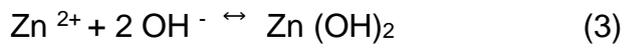
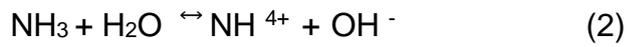
4.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

4.1.1 NANOHEROESTRUTURAS DE ZnO CRESCIDAS EM TiO₂ (ROTiZn)

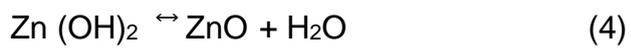
No presente trabalho as amostras de ZnO/TiO₂, apresentado no capítulo anterior, foram preparadas em diferentes intervalos de tempo, 3, 6, 12, 18, 24 e 36 h como mostra a Fig. 18 e suas morfologias foram analisadas por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura.

Foi observado um aumento nas concentrações de ROTiZn de acordo com o aumento no tempo de reação. Devido ao pouco tempo de reação (3 h) em (a) pouco se observou a formação de nanobastões, assim como também nas amostras de 6 h (b) e 12 h (c). A partir da amostra de 18 h em (d) é que se pode verificar um crescimento mais homogêneo de nanobastões em comparação com as demais amostras. Após esse intervalo de tempo em 36 h (f) temos um aumento na desordem das nanoheteroestruturas, afetando a distribuição homogênea do material.

Segundo Mayrinck et al., (2014) o crescimento de nanobastões de ZnO se dá a partir de uma camada de semente de ZnO sobre um substrato (nesse trabalho foram utilizados o TiO₂ e o EDGT). Essa camada favoreceu uma nucleação para o crescimento desses nanobastões, em consequência da diminuição da barreira termodinâmica. A reação que ocorre na síntese do ZnO que é de fundamental importância é a decomposição térmica do hexametenotetramina (HMT) que produz formaldeído e amônia, sendo esta última, uma base em solução aquosa, como mostra as reações de (1) a (3):



Em seguida ocorre a reação de crescimento dos nanobastões de ZnO:



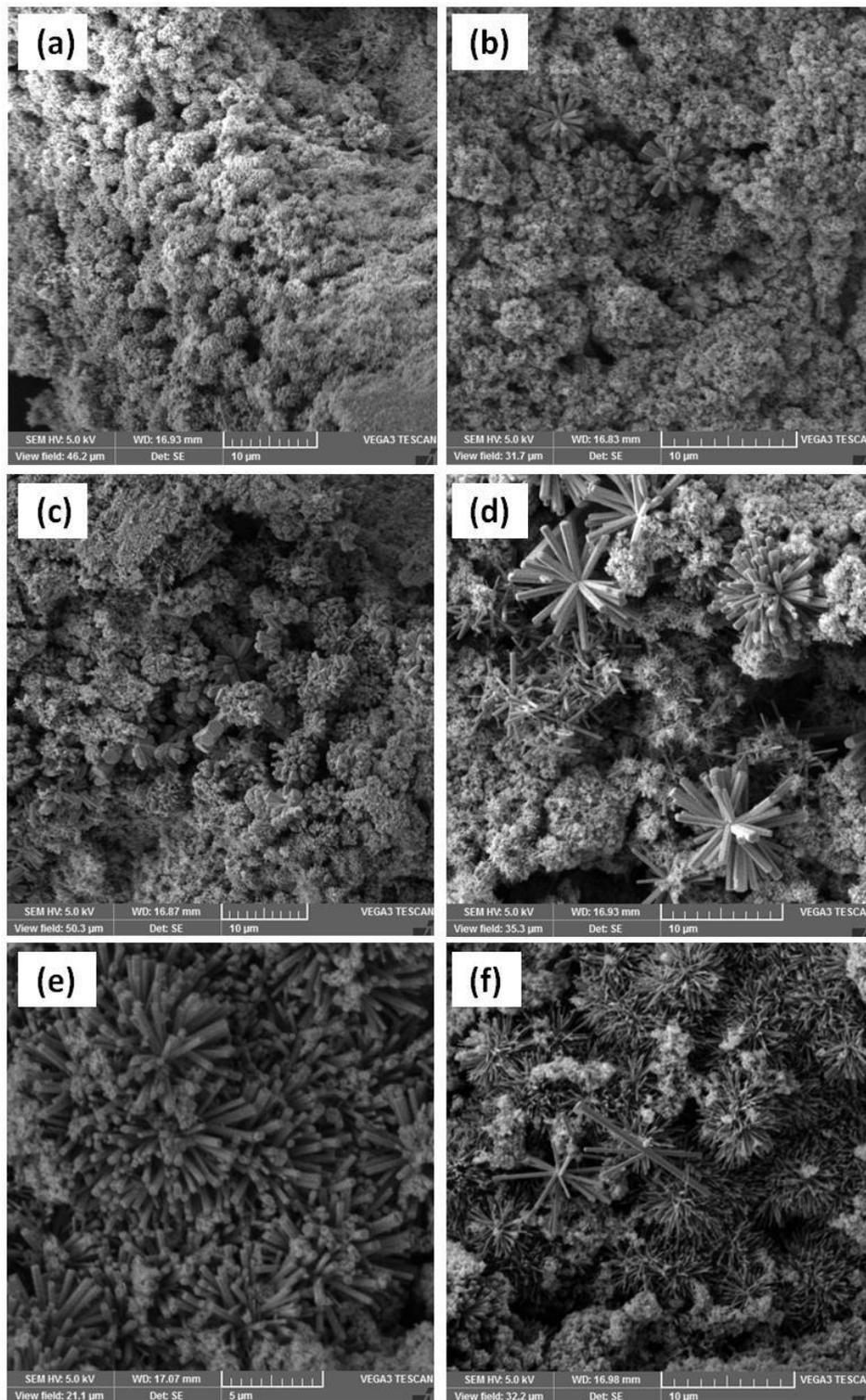


Figura 18: MEV das nanoheteroestruturas de ZnO crescidas em TiO₂ (ROTiZn), sintetizadas em diferentes intervalos de tempo: (a) 3 h, (b), 6 h, (c), 12 h, (d), 18 h, (e) 24 h e (f) 36 h

Devido a amostra de 24 h ter apresentado um melhor crescimento de nanobastões em comparação com as outras foi feito o EDS apenas dessa amostra, comprovando a presença dos semicondutores TiO_2 e ZnO , como mostra a Fig. 19.

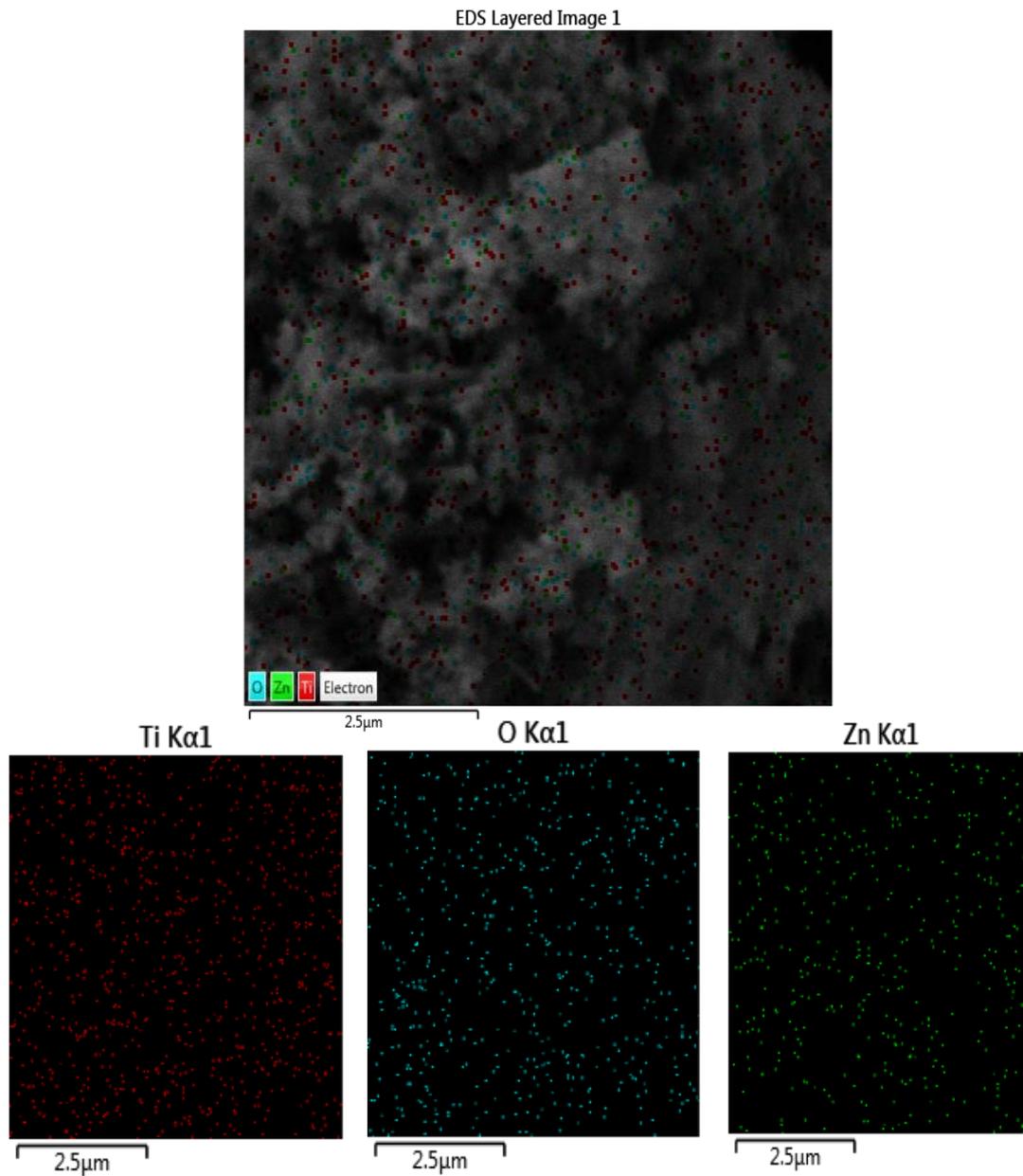


Figura 19: EDS das nanoheteroestruturas descritas para ROTIZN (24 h) com identificação de Ti, O e Zn respectivamente.

4.1.2 FIBRAS DE EDGT L 100/TiO₂ + ZnO/TiO₂ (ROTiZnEDGT)

Como o compósito da amostra de 24 h no sistema ROTiZn apresentou um melhor aspecto homogêneo quanto ao crescimento de nanobastões de ZnO, produzimos um outro compósito, também com as nanoheteroestruturas de zinco, porém crescidas sobre a superfície das fibras de EDGT, a fim de se obter uma otimização dessa síntese para experiências fotocatalíticas.

A Fig. 20 mostra as micrografias das amostras de 3, 6, 12, 18, 24 e 36 h respectivamente. Em (a) vê-se fibras de EDGT com pontos brancos distribuídos na superfície da fibra, ilustrando a presença de TiO₂. É possível observar em (b) o crescimento dessas nanoestruturas de ZnO. A agregação de sementes de ZnO melhora o grau de rugosidade na superfície da fibra. O crescimento radial de nanobastões já se torna evidente em (c). Na amostra de 18 h (d) esse crescimento é mais notório, verifica-se um crescimento aleatório e um aumento no diâmetro dessas fibras, sendo atribuído ao revestimento de nanoestruturas de zinco. Na amostra de 24 h (e) é possível visualizar um crescimento dessas nanoestruturas com um melhor aspecto homogêneo em relação as demais, inclusive do sistema ROTiZn. Após esse intervalo de 24 h, a amostra de 36 h (f) apresentou um aumento na desordem das nanoestruturas.

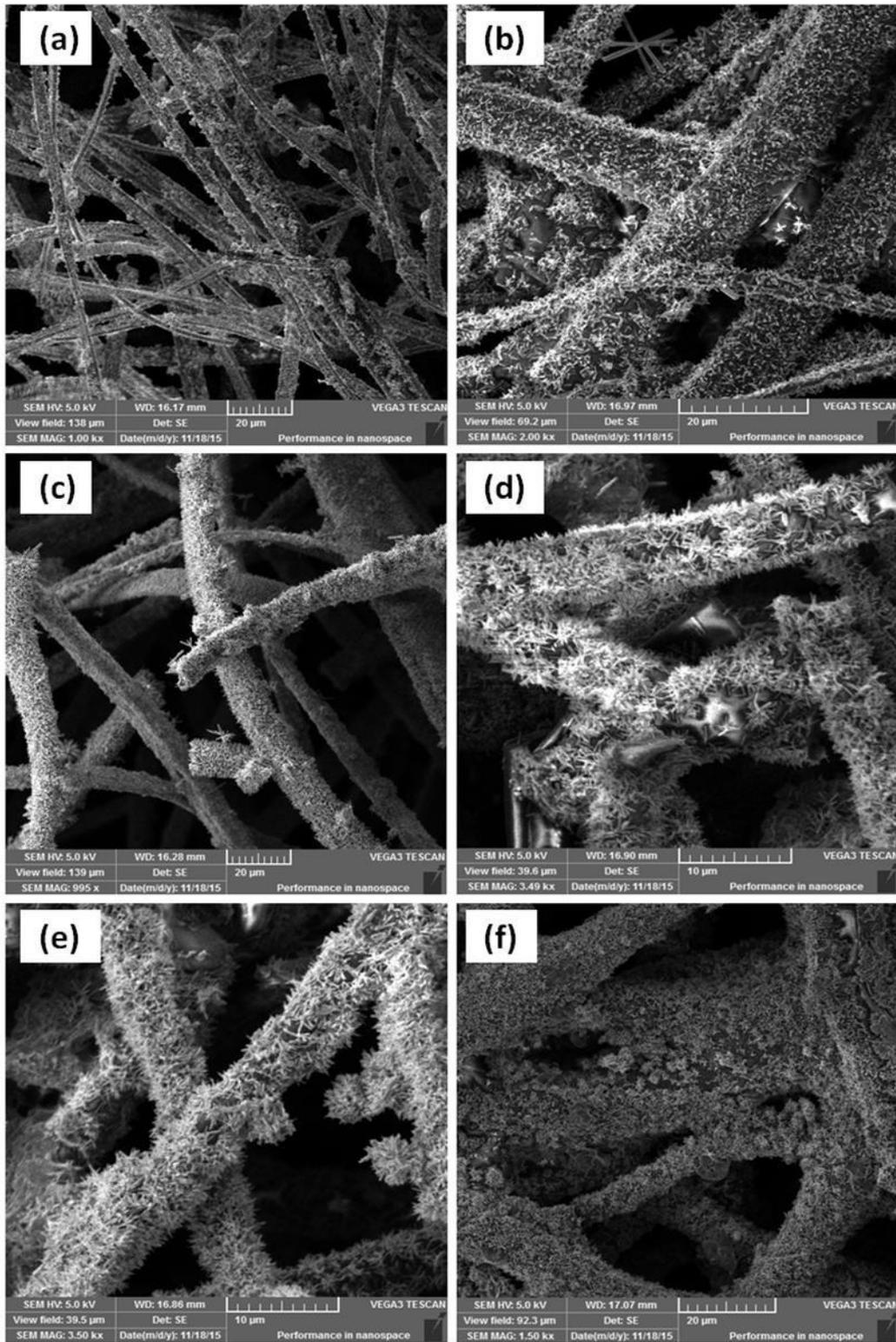


Figura 20: MEV do composto de EDGT/TiO₂ + ZnO (ROTznEDGT)

A dependência dos diâmetros da fibra está relacionada com o tempo de imersão na solução de crescimento. Isso foi observado tanto para o sistema ROTiZn quanto para o sistema ROTiZnEDGT, isso devido a deposição contínua de sementes ZnO em torno das fibras, como mostra a Fig. 21.

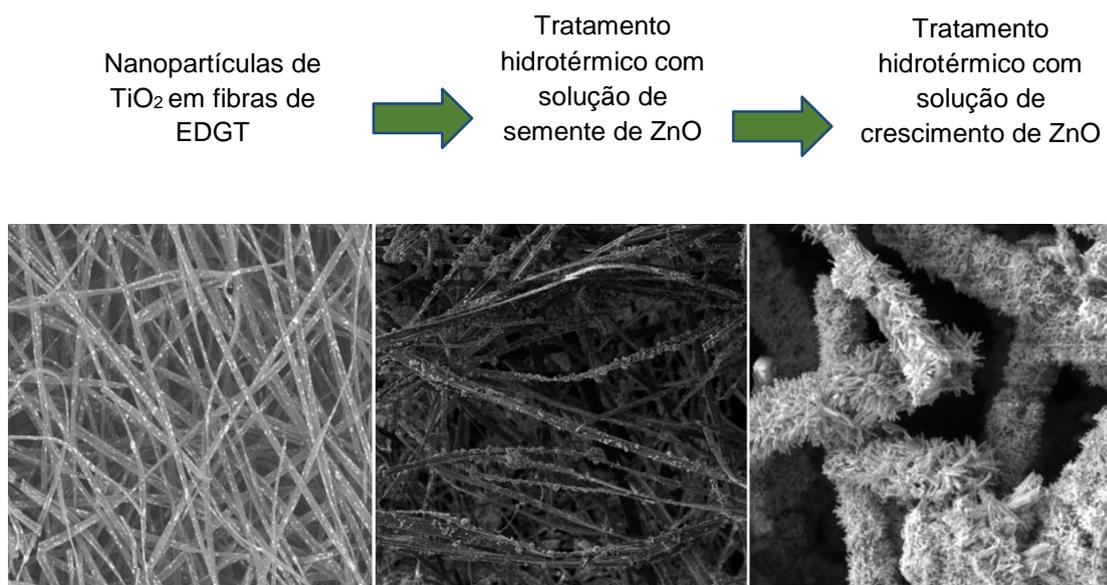


Figura 21: Representação das etapas do ROTiZnEDGT, a) Nanopartículas de TiO₂/EDGT, b) Tratamento hidrotérmico com solução de semente de ZnO, c) Tratamento hidrotérmico com solução de crescimento de ZnO.

As imagens do EDS do composto na Fig. 22 confirmam que a superfície da amostra é composta por Zn, O e Ti, sendo essa interação estabelecida por toda a extensão da fibra. A concentração relativa de zinco nas fibras é maior do que a concentração de titânio disperso na superfície das fibras, como esperado.

EDS Layered Image 1

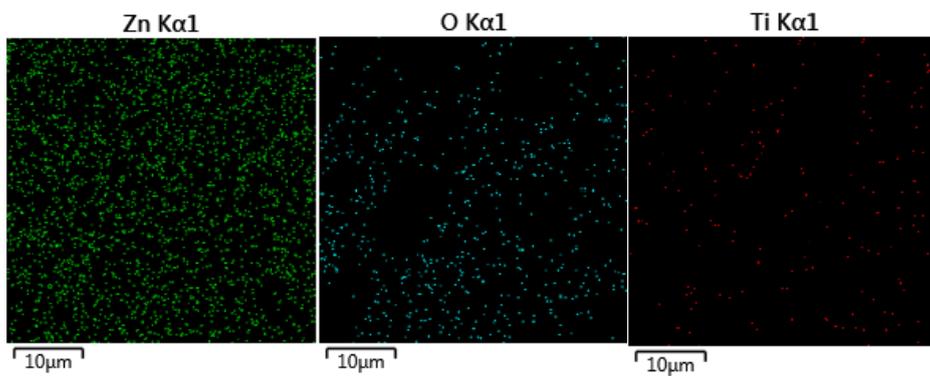
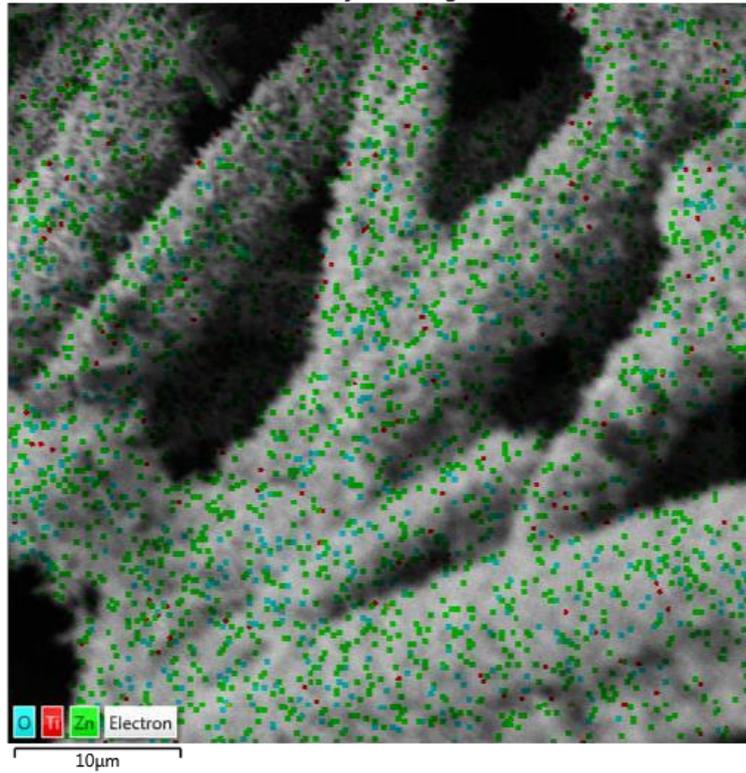


Figura 22: EDS do compósito ROTiZnEDGT (amostra de 24 h) com identificação de Zn, O, eTi respectivamente.

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

4.2.1 DRX DAS NANOHETEROESTRUTURAS DE ZnO CRESCIDAS SOBRE TiO₂ (ROTiZn)

Os padrões de DRX dos materiais TiO₂ (p25) e ROTiZn sintetizados pelo método hidrotérmico, foram calculados pelo método Rietveld (YOUNG et al., 1995) e estão representados na Fig. 23 (a). No difratograma quando se compara a posição dos picos e suas respectivas intensidades com a ficha cristalográfica ICSD 202.243 do TiO₂, percebemos que estes dados são coerentes, ou seja, a indexação dos picos na figura mostrou a fase anatase, de estrutura tetragonal com grupo espacial I41/AMD. Com seus respectivos parâmetros cristalográficos: $a = 3,7822 \text{ \AA}$, $b = 3,7822 \text{ \AA}$, $c = 9,5023 \text{ \AA}$, com $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ e $\gamma = 90^\circ$.

A fase anatase se apresenta em fase majoritária que só pode ser confirmada pelo método Rietveld. No gráfico, R_P é o erro permitido, R_{WP} é o erro obtido, R_E erro esperado e S é fator de qualidade que é obtido pela divisão do R_{WP}/R_E , e quanto mais próximo de 1 significa que o espectro calculado está perfeitamente ajustado com o espectro experimental (YOUNG et al., 1995). Os resultados alcançados podem ser considerados satisfatórios, já que houve uma concordância entre os dados observados e calculados.

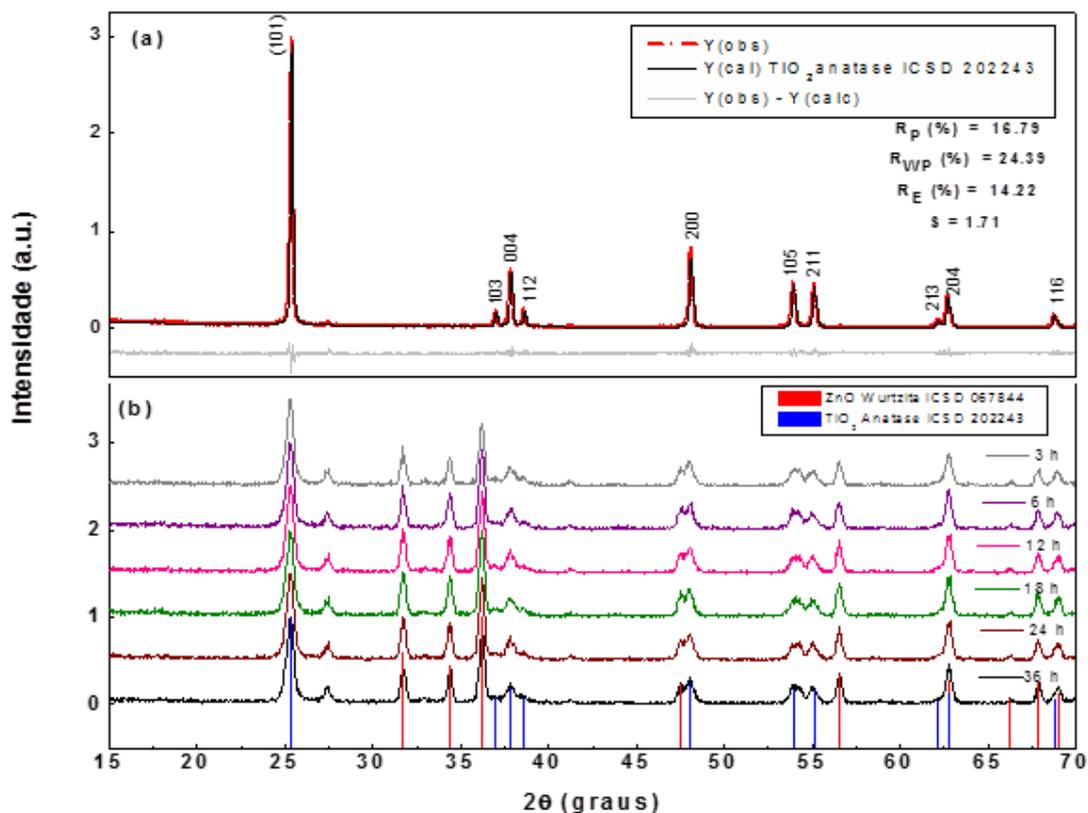


Figura 23: a) padrão de DRX do TiO_2 calculado pelo método Rietveld e b) padrão de DRX para as nanoheteroestruturas de ROTiZn

O crescimento radial de nanobastões de zinco sobre titânio (ROTiZn) é mostrado na Fig. 23 (b). Os padrões de DRX foram comparados com o padrão de referência ICSD 202.243 e 067.849, que correspondem ao TiO_2 (anatase) e ZnO (wurtzita) respectivamente. O ZnO pertence ao sistema cristalino hexagonal e possui grupo espacial $P63mc$ e os seus parâmetros cristalográficos são: $a = 3,2539 \text{ \AA}$, $b = 3,2539 \text{ \AA}$, $c = 5,2098 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$. Os resultados mostram também que não houve mudanças na fase do TiO_2 durante a variação de temperatura no tratamento hidrotérmico para o crescimento de nanobastões de ZnO.

4.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

4.3.1 RAMAN DAS NANOHETEROESTRUTURAS DE ZnO CRESCIDAS EM TiO₂ (ROTIZN)

Com estrutura hexagonal do tipo wurtzita, o ZnO faz parte do grupo espacial P6₃mc que é uma descrição da simetria do cristal. A partir desta informação e baseando-se na teoria de grupos (que identifica todos os movimentos moleculares tais como rotações, translações e vibrações, ou seja, identifica quais os modos ativos no Raman), os átomos ocupam os sítios 2b de simetria C3v contendo modos ativos Raman (OLIVEIRA, 2009):

$$A_{1+2} B_{1+} E_{1+} E_2$$

Os modos polares de fônons são representados por A₁ e E₁ e se dividem em ópticos longitudinais (A_{1L} e E_{1L}) e em ópticos transversais (A_{1T} e E_{1T}). E₂ é constituído basicamente por dois modos de fônons, um de fraca frequência (E_{2L}) e outro de alta frequência (E_{2H}) (KHAN, 2010). E B₁ (fraco) e B₁ (alto) consistem em modos de silêncio, sendo calculados em 260 e 540 cm⁻¹ (DECREMPS et al., 2002) apesar de não ser observado em nosso espectro Raman.

O TiO₂ na fase anatase pertence ao grupo espacial I41/amd. Baseando-se também na teoria de grupos ele apresenta seis modos ativos no Raman (SILVA et al., 2010):

$$1 A_{1g} + 2 B_{1g} + 3 E_g$$

O espectro Raman para as nanoheteroestruturas de ZnO/TiO₂ obtido na região de 0 a 1000 cm⁻¹ que está representado na Fig.24. A banda 439 cm⁻¹ que está em destaque no espectro é uma característica do ZnO na fase wurtzita e é chamada de E_{2H} (KHAN, 2010).

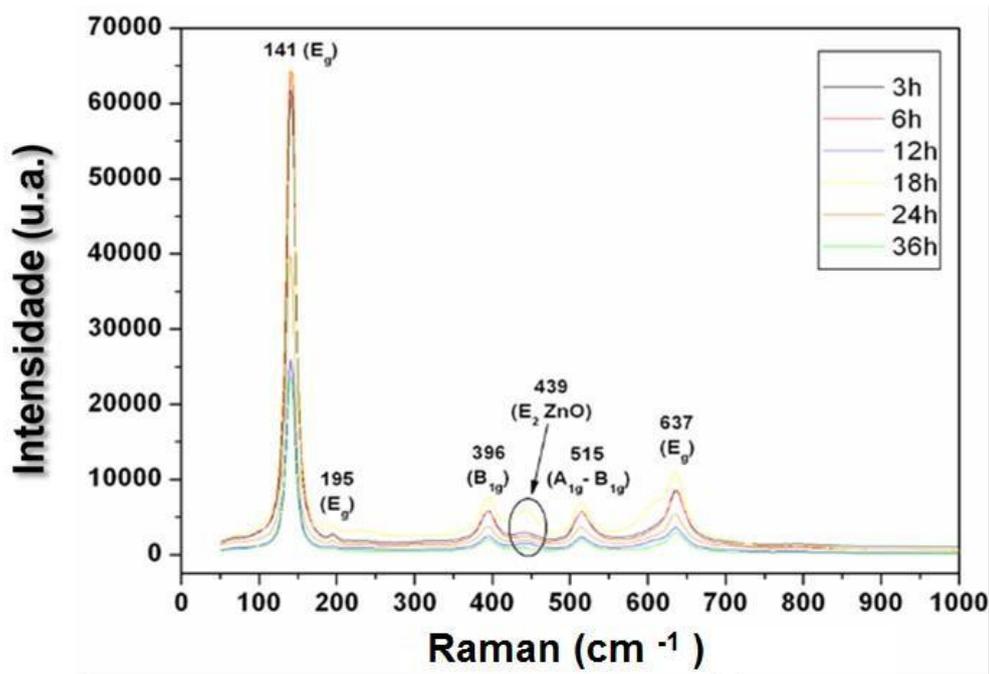


Figura 24: Espectro Raman de ZnO/TiO₂ sintetizados em diferentes tempos de crescimento.

Os modos ativos estão representados no espectro pelas bandas 141, 195, 396, 515 e 637 cm⁻¹. A banda 141 cm⁻¹ é bem mais intensa e é uma característica da extensão da vibração do TiO₂ anatase (BERSANI et al., 1998).

O espectro Raman das nanoheteroestruturas de ZnO/TiO₂, mostra as bandas 195 cm⁻¹ relativa ao modo E_g e 396 cm⁻¹ que está relacionada com o modo de vibração (B_{1g}) do TiO₂ anatase (ARAUJO et al., 2015) assim como bandas 141 e 637 cm⁻¹ também estão relacionadas ao modo E_g do TiO₂ (HEARNE et al., 2004). Em 515 cm⁻¹, a banda está relacionada com ao duplete A₁-B₁ e a banda em 439 cm⁻¹ está associada com o modo de vibração de E₂ elevada da estrutura cristalina de ZnO que pode estar atribuída a formação de nanocristais de ZnO sobre as nanopartículas de TiO₂ (ARAUJO et al., 2015).

4.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

4.4.1 FTIR DAS FIBRAS DE EDGT PURA, EDGT/TiO₂ E ROTIZNEDGT

Foram observadas as interações entre a fibra de EDGT e os semicondutores (ZnO e TiO₂) por meio da análise do FTIR, como mostra a Fig. 25. Os picos característicos das fibras eletrofiadas de EDGT são observados em 3503 cm⁻¹ (atribuído a vibração do ác. carboxílico) (SANTOS et al., 2014) também refere-se ao modo de alongamento do grupo hidroxila (OH) na superfície do ZnO, que demonstra a presença de moléculas de água (H₂O) absorvidas pelas nanoestruturas do ZnO (NAKAMOTO, 1986). Em 2998 cm⁻¹ ocorre uma deformação axial entre as ligações de C-H (KIM et al., 2015), sendo menos evidente no compósito EDGT/TiO₂ e em 1728 cm⁻¹ ocorre uma vibração característica do dímero de éster carboxílico (KIM et al., 2015), essa banda é mais intensa no EDGT puro quando comparada aos outros dois compósitos devido a maior presença de grupos químicos na superfície desses compósitos.

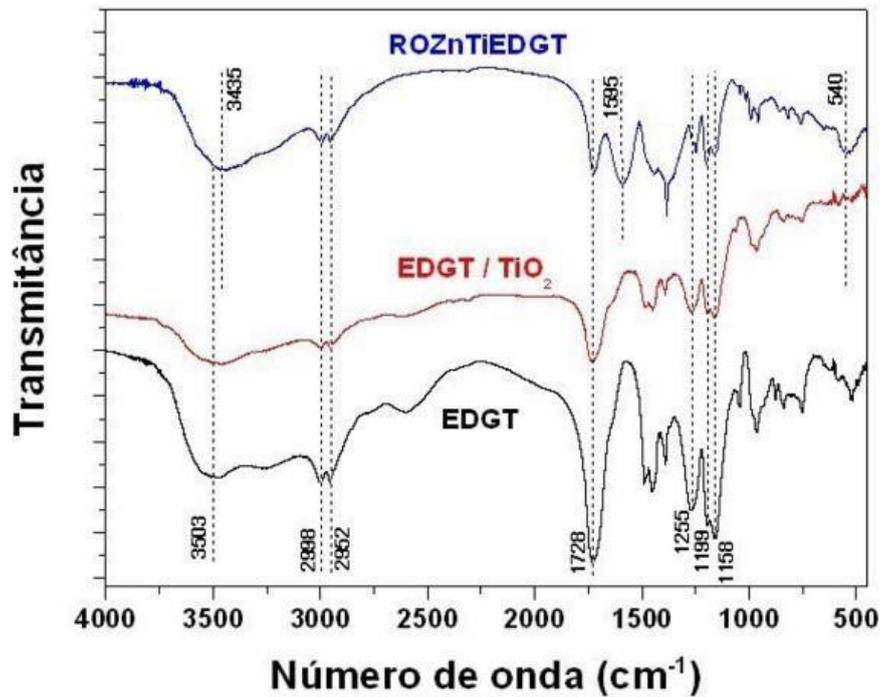


Figura 25: Espectros de FTIR para fibras de EDTG pura e compósitos de EDTG/TiO₂, ROTiZnEDGT

As vibrações de ésteres também foram observadas em 1255, 1199 e 1158 cm⁻¹ e está relacionado a presença de insaturações, como descrito em trabalhos recentes (COSTA et al., 2015). O pico em 1595 cm⁻¹ se apresenta como uma assinatura das nanopartículas do ZnO existentes na superfície dessas fibras, produzido a partir dos intermediários da reação (ANZLOVAR et al., 2012). Em 540 cm⁻¹ observa-se uma forte banda de absorção, podendo ser atribuída as propriedades da vibração do ZnO (CHENG et al., 2014).

4.5 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VISÍVEL)

4.5.1 UV-VISÍVEL (ROTIZn)

Abaixo na Fig. 26 tem-se o espectro de absorção para o sistema ROTIZn com amostras de 3, 6, 12, 18, 24 e 36 h sem exposição à luz (0 min) e com exposição de luz a cada 10 min, sendo possível observar um decaimento gradual na absorbância a partir da solução em contato com a luz.

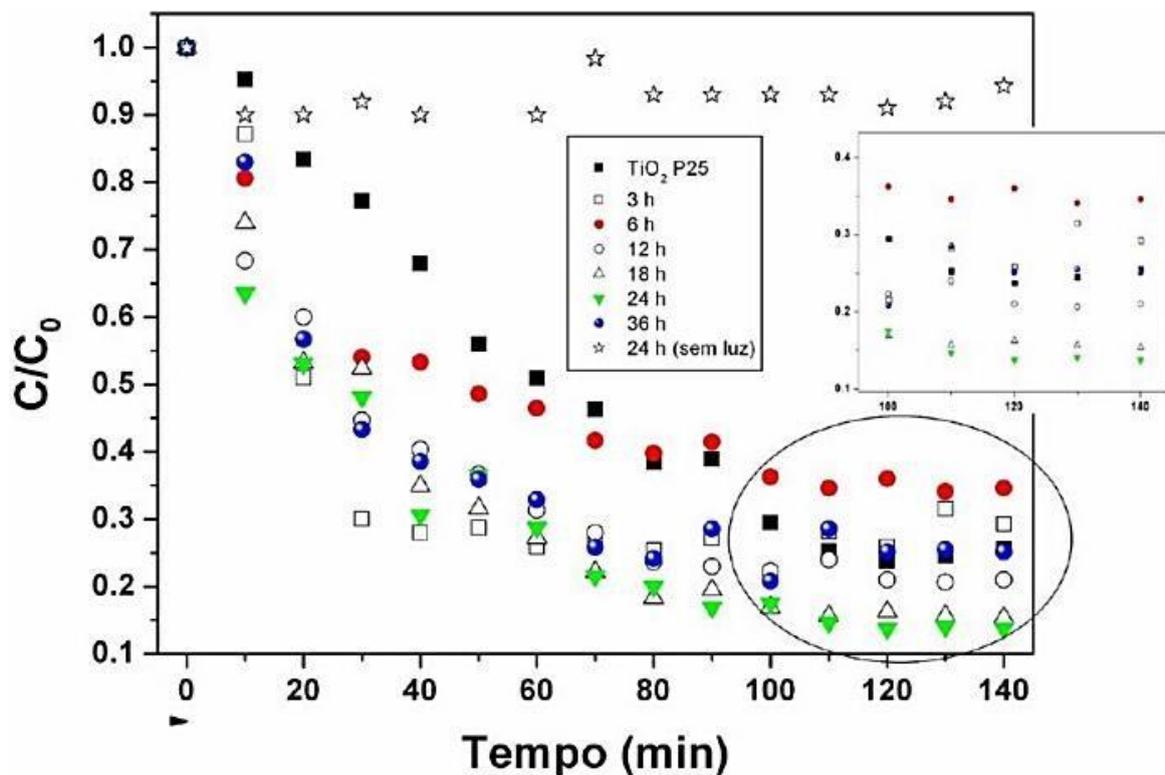


Figura 26: Comparação da concentração relativa das amostras ROTIZn sob a ausência e incidência de luz contínua em diferentes tempos de preparo.

Podemos ver na área destacada do gráfico que a amostra de 24 h do sistema aqui apresentado foi a que mais degradou em comparação com as demais. Em torno de 120 min degradou cerca de 85% do corante Rodamina B.

A Fig.27 mostra um mapa em 3D da concentração relativa do corante (determinada pela intensidade da absorção de corantes a 555 nm), em função do tempo de incidência de luz em função do tempo de crescimento dos nanobastões de ZnO.

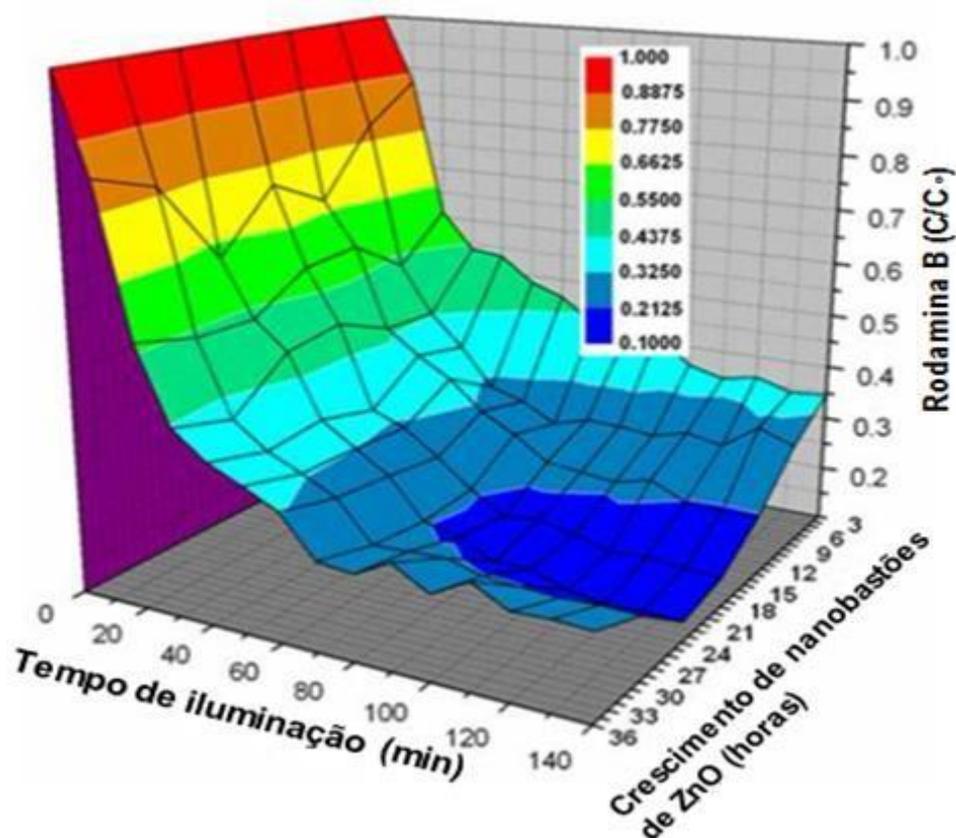


Figura 27: Mapa 3D da concentração relativa de corante em função do tempo de iluminação e em função do tempo de crescimento de nanobastões de ZnO

Como podemos ver, a diminuição na concentração relativa do corante em solução é fortemente afetada pela presença de luz. O desempenho para o sistema ROTiZn (24 h) atinge um nível de fotodegradação da ordem de 85%.

4.5.2 UV-VISÍVEL (ROTiZnEDGT)

Na Fig. 28 tem-se o espectro de absorção para o sistema ROTiZnEDGT para a amostra de 24 h na ausência de luz no tempo zero e na presença de luz medidas a cada 10 min.

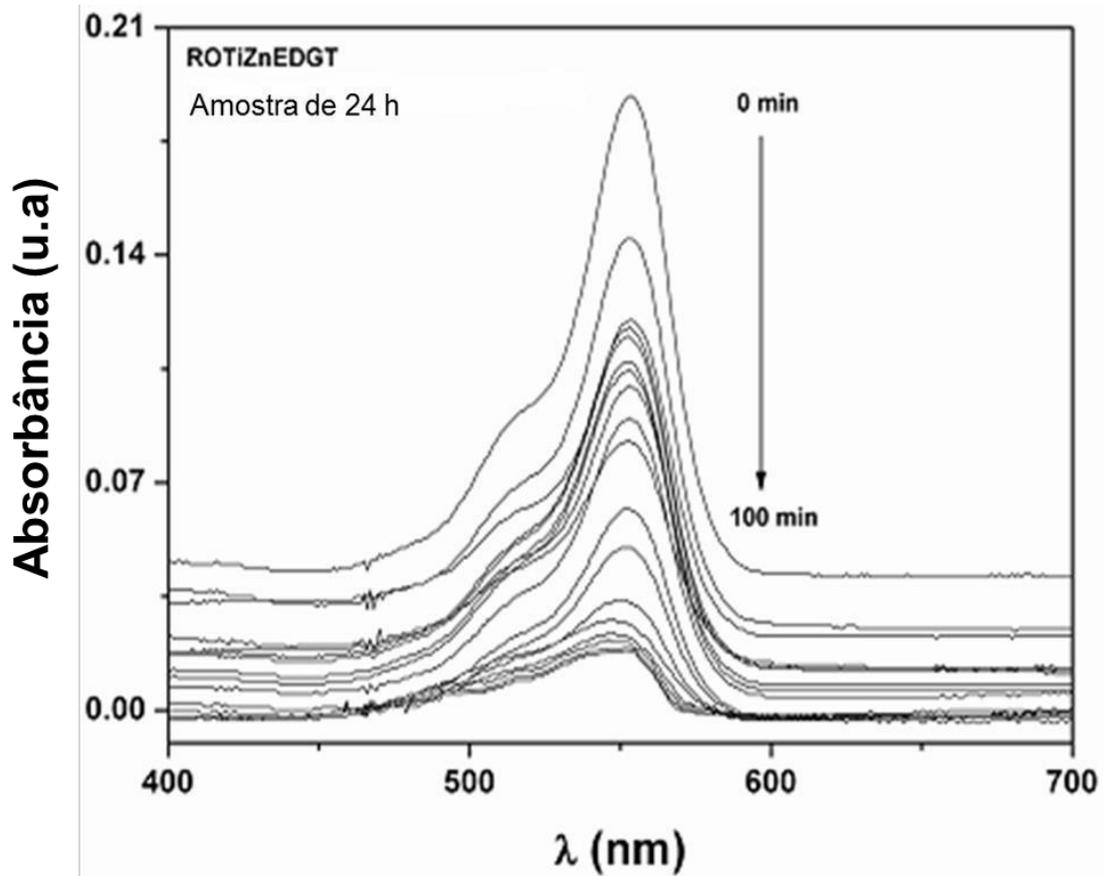


Figura 28: Degradação do sistema ROTiZnEDGT para a amostra de 24 h

Inicialmente o pico da absorvância estava em torno de 0,19 sendo verificada uma diminuição para 0,03. No sistema ROTiZnEDGT observamos que na presença de luz houve um forte decaimento na concentração do corante. Podemos observar também que praticamente não houve alterações na concentração do corante quando este sistema permaneceu na ausência de luz como mostra a Fig. 29.

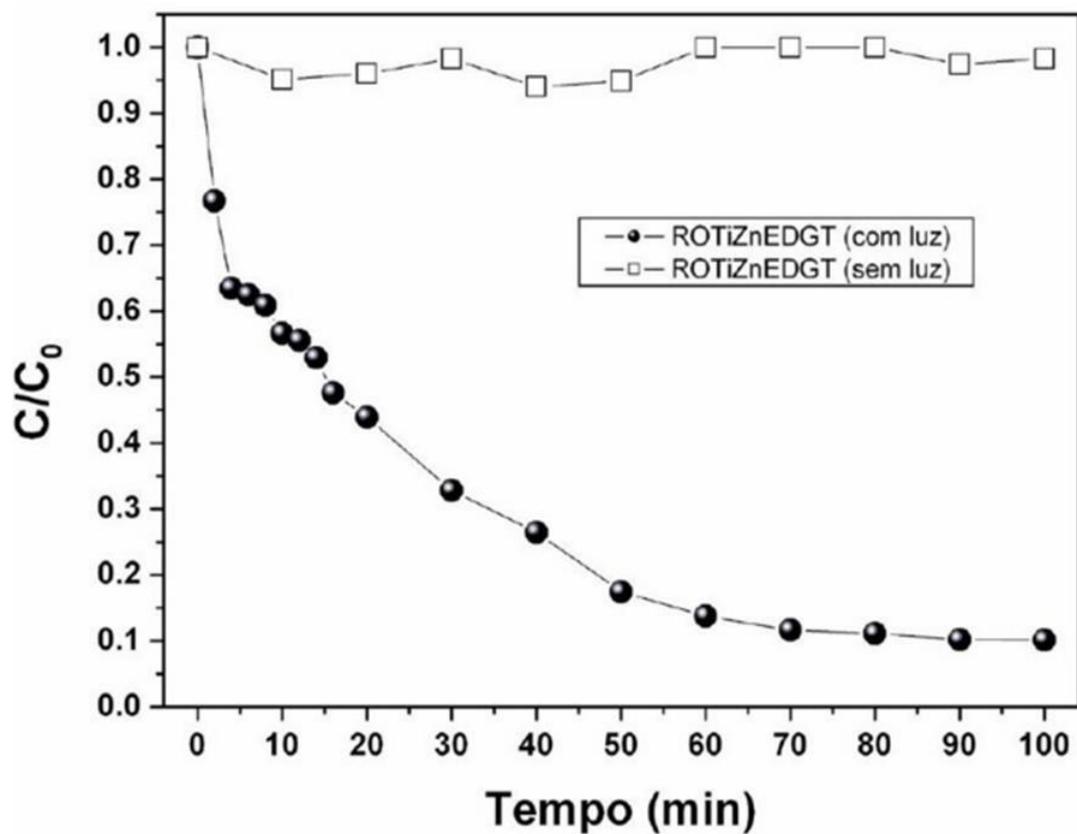


Figura 29: Comparação da concentração relativa de ROTiZnEDGT na ausência e na presença de luz.

O sistema ROTiZn (24 h) obteve um rendimento de 85% em 120 min, enquanto que esse sistema ROTiZnEDGT em 70 min degradou em 90% o corante rodamina B.

CAPÍTULO 5

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho foi possível produzir por meio das soluções semente e de crescimento de ZnO as nanoheteroestruturas radialmente orientadas de zinco sobre o titânio (ROTiZn), foi possível também crescer essas nanoheteroestruturas sobre a fibra de EDGT (ROTiZnEDGT) combinando a técnica de eletrofição e o método hidrotérmico a baixa temperatura e que por ser uma metodologia simples se mostrou bastante eficiente.

O MEV mostrou um maior crescimento homogêneo de nanobastões hexagonais de ZnO na amostra de 24 h tanto para o sistema ROTiZn quanto para o ROTiZnEDGT, nesse último sistema o EDS identificou a presença dos átomos de Zn, Ti e O, o que nos confirma que houve uma interação entre os semicondutores e a fibra de EDGT. O resultado do DRX mostrou que não houve nenhuma mudança de fase do TiO₂ com os diferentes tempos de permanência na estufa e nos permitiu confirmar as fases do ZnO e do TiO₂ que se apresentam em wurtzita e anatase respectivamente.

Os resultados do FTIR e Raman permitiram identificar por meio das bandas características de cada substância os grupos funcionais das moléculas, das fibras de EDGT, do ZnO e do TiO₂. A espectroscopia no UV-Vis nos mostrou que sob a incidência da luz o sistema ROTiZn (24 h) um rendimento de 85% em 120 min, enquanto que o sistema ROTiZnEDGT (24 h) obteve um rendimento de 90% em 70 min devido a ação do catalisador. Esses resultados demonstraram que o sistema ROTiZnEDGT é um forte candidato para aplicação em fotocatalise heterogênea.

Espera-se que seja possível aplicar essa metodologia em um número maior de corantes, buscando também melhorar a eficiência da fotodegradação do corante, contribuindo para a diminuição do nível de toxicidade desses corantes lançados nos sistemas aquáticos.

REFERÊNCIAS

- ALBERTS, A.P.F. Um método simples de caracterização de argilominerais por difrações de raios X. **Cerâmica**, 2002, Vol. 305, P.34 – 38
- ALCOBIA, D. S. **Produção de nanofibras alinhadas de polímeros biodegradáveis para crescimento e regeneração de células neurais**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química. São Paulo, 2013.
- AMIRI, S. A.; BOLTON, R. J.; CATER, R. S. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. **Water Res.**, 31, 787, 1997.
- ANZLOVAR, Z.C. OREL, K. KOGEJ, M. ZIGON, Polyol-mediated synthesis of zinc oxide nanorods and nanocomposites with poly(methyl methacrylate), **J. Nanomater.** 2012. Article ID 760872 9 pages.
- ARAUJO, E. S. LIBARDI, J. FAIA, P. M. OLIVEIRA, H. P. Hybrid ZnO/TiO₂ Loaded in Electrospun Polymeric Fibers as Photocatalyst. **Journal of Chemistry**, 2015, ID 476472.
- ATHAUDA, T. J. HARI, P. OZER, R. R. One-dimensional hierarchical composite materials based on ZnO nanowires and electrospun blend nanofibers **RSC Adv.**, 2013, 3, 21431 – 21438.
- AUGUSTYNSKI, J. The role of the surface intermediates in the photoelectrochemical behavior of anatase and rutile TiO₂. **Electrochimica Acta**, v. 38, n. 1, p. 43-46, Jan. 1993.
- BACSA, R.; KIHN, Y.; VERELST, M.; DEXPERT, J.; BACSA, W.; SERP, P.; “Large scale synthesis of zinc oxide nanorods by homogeneous chemical vapour deposition and their characterization”. **Surface & Coatings Technology** n.201, p.9200-9204, 2007.
- BEDJA, I., KAMAT, P.V.; Capped semiconductors colloids - synthesis and photoelectrochemical behavior of TiO₂-capped SnO₂ nanocrystallites. **J. Phys.Chem.**, v. 99, p. 9182-9188, 1995.
- BERSANI, D.; LOTTICI, P. P.; DING, X. Phonon confinement effects in the Raman scattering by TiO₂ nanocrystals, **Applied Physics Letters**, vol. 72, p. 73-75, 1998.
- BHARDWAJ, N., KUNDU, S.C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. **Biotechnology Advances**. V. 28. 2010. P.325–347.

BINDHU, C.V; HARILAL, S.S. Effect of the excitation source on the quantum-yield measurements of rhodamine B laser dye studied using thermal-lens technique. **Analytical sciences: the international journal of the Japan Society for Analytical Chemistry**, v. 17, n. 1, p. 141- 4, 2001.

BYRAPPA,K. (ed.), Hydrothermal Growth of Crystals, pp. 1–365, **Pergamon Press**, Oxford, UK ,1992.

CALLISTER, W.D., **Material science and engineering: an introduction**, 7^a edição, Ed. New York: J. Wiley, p. 871, 2007.

CARP, O.; HUISMAN, C. L; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Prog in Solid State Chem**, 2004, 32: 33–117.

CHANG, M.C.; DELONG, R. **Calcium phosphate formation in gelatin matrix using free ion precursors of Ca²⁺ and phosphate ions**. Dent Mater 2009; 25:261-8.

CHEN, K.; RAJEWSKY, N. The evolution of gene regulation by transcription factors and microRNAs. **Nat Rev Genet**. 2007 Feb;8(2):93-103.

CHENG, C., AMINI, A. Zhu, C. Z. XU, H. SONG, N. WANG, Enhanced photocatalytic performance of TiO₂-ZnO hybrid nanostructures, **Sci. Rep.** 4 (2014) Article number 4181 5 pages.

CLARK, R.J.H; FRANKS, M.L., **Chem. Phys. Lett.**, 34, 69, 1975.

Collins, G., Federici, J., Imura, Y., & Catalan, L. H. (2012). Charge generation, charge transport, and residual charge in the electrospinning of polymers: A review of issues and complications. **J. Appl. Phys.** Vol 111, pp. 044701.

COSTA, F. P., ARAÚJO, E. S., NASCIMENTO, L. F. M., OLIVEIRA, H. P. "Electrospun fibers Enteric Polymer for Controlled Drug Delivery," **International Journal of Polymer Science**, vol. 2015, Article ID 902365, 8 pages, 2015. doi: 10.1155 / 2015/902365.

CS Ki, et al. **Polymer**. 2005; 46:5094–102.

DECREMPS, F.; PELLICER-PORRES, J.; SAITTA, A. M.; CHERVIN, J. C.; POLIAN, A. High-pressure Raman spectroscopy study of wurtzite ZnO, **Physical Review B**, vol. 65, p. 092101-1 – 092101-4, 2002.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G.; **Apostila- Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparação de Amostras**. Edição do CEMM - Centro de Microscopia e Microanálises do IDÉIA PUCRS - Instituto de

Pesquisa e Desenvolvimento, Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC, 2007.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science**, Rep, 2003, 48: 53–229.

EVONIK INDUSTRIES. Disponível em: <http://eudragit.evonik.com/product/eudragit/en/products-services/eudragit-products/enteric-formulations/l-100/Pages/default.aspx>. Acesso em: 15 dez. 2015.

FREIRE, S. R.; PELEGRINE, R.; KUBOTA, L.; DURAN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Quim. Nova**. 2000, 23, 504.

GUPTA, M. S., TRIPATHI, M., **Chinese Sci. Bull.** 56, 2011. 1639.

HAGE, D. S.; CARR, J. D. **Química analítica e análise quantitativa**. 1.ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2012

HANAOR, D. A. H., SORRELL, C. C., **J. Mater. Sci.** 46, 2011. 855.

HEARNE, G. R. ZHAO, J. DAWE, A. M. PISCHEDDA, MAAZA, V. M. NIEUWOUDT, M. K. KIBASOMBA, P. NEMRAOUI, O. COMINS J. D. Effect of grain size on structural transitions in anatase TiO₂: A Raman spectroscopy study at high pressure. **Physical Review B** 70, 134102, 2004.

HUANG, Z-M; ZHANG, Y-Z; KOTAKI, M; RAMAHRISHNA, S. Review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. **Composites Science and Technology**. V.63. 2003. P. 2223–2253.

JAIN, S.; STANFORD, N.; BHAGWAT, N.; SEILER, B.; COSTANZO, M.; BOONE, C.; OELKERS, P. Identification of a Novel Lysophospholipid Acyltransferase in *Saccharomyces cerevisiae*. **J. Biol Chem** 282(42):30562-9, 2007.

KANG, S. F.; LIAO, C. H.; HUNG, H. Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewater in the presence of ultraviolet light and ferrous ions. **Journal Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 65, n. 3, p. 317-333, 1999.

KHAN, A. Raman spectroscopic study of the ZnO nanostructures. **Journal of the Pakistan Materials Society**, vol. 4, p. 5-9, 2010.

KIBBE, A.H **Handbook of Pharmaceutical Excipients**. 3 ed. London: Pharmaceutical Press, United Kingdom, 2006, 665p

KIM, J.Y., YANG, J.H., LEE, J.H., CHOI, G., PARK, D.H., JO, M., CHOI, S.J., CHOY, J.H., 2D inorganic–antimalarial drug–polymer hybrid with pH-responsive solubility, **Chem. Asian J.** 10 (10) (2015) 2264-2271.

KRUIS, F. E.; FISSAN, H.; PELED, A.; Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications – a review. **Journal of Aerosol Science**. V29, n.5-6, p.511-535, 1998.

KRUMMENACKER, M. & LEWIS, J. **Perspects in Nanotechnology: toward molecular manufacturing**. Hardcover, John Wiley & Sons, 1995.

KULKARNI, A., BAMBOLE V.A., MAHANWAR P.A. Electrospinning of Polymers, Their Modeling and Applications. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v.49. p.427–441, 2010.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURAN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Quim. Nova** 2002, 25, 78.

LEE, E.J.H. et al. Growth kinetics of tin oxide nanocrystals in colloidal suspensions under hydrothermal conditions. **Chemical Physics**, 328: 229, 2006.

LEITE, E.R. et al. In-situ oriented crystal growth in a ceramic nanostructured system. **Journal of Applied Physics**, 97: 024313, 2005.

Linsebigler A L, Lu G, Yates J T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and selected results. **Chem Rev**, 1995, 95: 735–758.

LÓPEZ-PEÑALVER, J.. ET AL. Photodegradation of tetracyclines in aqueous solution by using UV and UV/H₂O₂ oxidation processes. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 85, n. 10, p. 1325-1333, 2010.

LUIS, A. M. et al. Influence of calcination parameters on the TiO₂ photocatalytic properties. **Materials Chemistry and Physics**, v.125, n. 1-2, p. 20-125, 2011.

MACHADO, F. S. **Análise de Espectroscopia de Fotoluminescência de Nanotubos de Carbono em Filmes de Sílica e em Solução de NaDDBS**. 2010. 112f. Tese (mestrado). Universidade Federal de Minas Gerais, MG.

MACWAN, D.P.; DAVE, P.N.; CHATURVEDI, S. A review on nano-TiO₂ sol–gel type synthesis and its applications. **Mater. J. Sci.**, 46(11): 3669–3686, 2011.

MANNHEIMER W. A. **Microscopia dos materiais**. Rio de Janeiro: E-paper; 2002.

MAYRINCK, C.; RAPHAEL, E.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A. Síntese, Propriedades e Aplicações de Óxido de Zinco Nanoestruturado. **Rev. Virtual Quim.**, 2014, 6 (5), 1185-1204.

McGREGOR, D. B., BROWN, A. G., HOWGATE, S., McBRIDE, D., RIACH, C., CASPARY, W. J., 1991. Responses of the I5178y mouse lymphoma cell forward mutation assay. 5.27 coded chemicals. **Environmental and Molecular Mutagenesis**. 17, 196–219.

MEGELSKI, S., STEPHENS, J.S., CHASE, D.B., RABOLT, J.F. Micro and Nanostructured Surface Morphology on Electrospun Polymer Fibers. **Macromolecules**. 2002. 35 (22), pp 8456–8466.

MURR, L. E.; **Materials Characterization**; 60:397; 2009.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. Auflage, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore 1986.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. A. Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 5, p. 671-673, 1998

NOROTSKY, A.; JAMIESON, J. C.; KLEPPA, O. J. **Enthalpy of transformation of a high pressure polymorph of titanium dioxide to the rutile modification**. Science, 1967, 158: 338–389.

OLIVEIRA, A. H. P.; MOURA, J. A. S.; OLIVEIRA, H. P. Preparação e caracterização de microfibras de poli (álcool vinílico)/ dióxido de titânio. **Polímeros**, v. 23, n. 2, p. 196-200, 2013.

OLIVEIRA, A. L. M. **Nanoestrutura de óxido de zinco obtida pelo método hidrotermal de micro-ondas doméstico**. Tese (Mestrado). 2009. 124f. Pós Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba.

OLIVEIRA, F. C. C.; SOUZA, A. T. P. C. de; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L.; RUBIM, J. C. Escolha da faixa espectral no uso combinado de métodos espectroscópicos e quimiométricos. **Química Nova**, 27, 2, p. 218-225, 2004.

ÖZGÜR, Ü., ALIVOV, Ya. L., LIU, C., TEKE, A., RESHCHIKOV, M. A., DOGAN, S., AVRUTIM, V., CHO, S. J., MORKOÇ, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, 98:041301 2005.

PEREIRA, R.; LULIANTO, T.; YUEN, K. H.; MAJEED, A. B. 2010. Desenvolvimento e caracterização de nanopartículas de eudragit L100 preparadas pela técnica de nanomoagem húmida para posterior incorporação de compostos bioactivos. **Revista Lusófona de Ciências e Tecnologias da Saúde**, v. 7, n. 1, p. 117-131, 2010.

RAGHUPATHI, K. R.; KOODALI, R. T.; MANNA, A. C. Size-dependent bacterial growth inhibition and mechanism of antibacterial activity of zinc oxide nanoparticles. **Langmuir**: v.27, n.7, p. 4020-4028, 2011.

RAMAKRISHNA, S., FUJIHARA, K., TEO, W., LIM., MA, Z. An Introduction to Electrospinning and Nanofibers. **World Scientific**, Singapore, 2005.

Richardson, M. P.; STRANGE, B. A.; THOMPSON, P. J. BAXENDALE, S. A.; DUNCAN, J. S.; DOLAN, R. J. **Pre-operative verbal memory MRI predicts post-operative memory decline after left anterior temporal lobe resection.** *Brain* 127:2419-2426, 2004.

ROCHAT, J., DEMENGE, P., RERAT, J. C., 1978. Toxicologic study of a fluorescent tracer: rhodamine B. **Toxicological European Research**. 1, 23-26.

SAHU, D. R., LIU, C. P., WANG, R. C., KUO, C. L., HUANG, J. L. Growth and application of ZnO nanostructures. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 10, pp 814–838, 2013.

SANTOS, T.M.M., OLIVEIRA Jr, P.H., RIBEIRO, L.A.A., OLIVEIRA, H.P. Drug/magnetite - loaded enteric particles: the influence of localized magnetic field on controlled release of nifedipine, **Asian J. Biochem. Pharm. Res.** 4(1) (2014) 63-71.

SCHNEIDE, S.; ROESSLI, D.; EXCOFFIER, L. 2000. “**Arlequin: A software for population genetics data analysis.** <http://lgb.unige.ch/arlequin/>”. Ver 2.000. Genetics and Biometry Lab, Dept. of Anthropology, University of Geneva.

SCHOENHALZ, A. L. **Efeitos de Superfície em Nanocristais de ZnO.** Tese (Doutorado). 2011. 125f Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Universidade Federal do ABC, Santo André, São Paulo.

SELLONI, A. A.; VITTADINI, A.; GRÄTZEL, M. The adsorption of small molecules on the TiO₂ anatase (1 0 1) surface by first-principles molecular dynamics. **Surface Science**, v. 402-404, p. 219-222, May 1998

SILL, .TJ., RECUM, H.A. Electrospinning: applications in drug delivery and tissue engineering. **Biomaterials**. 2008.

SILVA, S. S. MAGALHÃES, F. SANSIVIERO M. T. C. Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO₂ :Testes Fotocatalíticos. **Quim. Nova**, Vol. 33, No. 1, 85-89, 2010.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**, Porto Alegre: Bookman, 2002.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. Bookman: Porto Alegre, 5ª ed., 2002.

SONTAKKE, S.; MODAK, J.; MADRAS, G. Photocatalytic inactivation of *Escherichia coli* and *Pichia pastoris* with combustion synthesized titanium dioxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, n. 1, p. 225-233, 2010.

SOUZA, C. R. L.; ZAMORA, P. P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 2, p. 226-228, mar./abr. 2005.

Sze, S.M. **Physics of semiconductor devices**. Ed. New York: Wiley, 2ª edição, p. 868, 1981.

TACCONI, N.R., BOYLES, C. A.; RAJESHWAR, K. Surface Morphology/Composition and Photoelectrochemical Behavior of Metal-Semiconductor Composite Films. **Langmuir** 2000, 16, 5665.

Tan, S. H., Inai, R., Kotaki, M., & Ramakrishna, S. (2005). Systematic parameter study for ultra-fine fiber fabrication via electrospinning process. **Polymer**, Vol. 46, pp. 6128-6134.

TANG, W. Z.; AN, H. UV/TiO₂ photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions. **Chemosphere**. 1995, 31, 4171.

TEIXEIRA, C.P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. **Caderno temático**, v.3. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Instituto de Química – IQ, Laboratório de Química Ambiental-LQA. Campinas, 2004.

VILLANOVA, J. C. O.; ORÉFICE, R. L.; CUNHA, A. S. Aplicações farmacêuticas de polímeros. **Polímeros**, v. 20, n. 1, p. 51-64, 2010

WANG, Z. L.. Zinc oxide nanostructure: growth, properties and applications. **J. Phys.: Condens. Matter** 16, p.829 -858.

YOUNG, R. A., Sakthivel, A., Moss, T.S., Paiva-Santos, C.O., DBWS-9411 - an upgrade of the DBWS programs for Rietveld Refinement with PC and mainframe computers, **J. Appl. Cryst.** 28 (1995) 366-367.

YU, P. Y., CARDONA, M., Fundamentals of semiconductors - Physics and Materials properties. Ed. Springer, 3ª edição, Nova York, 1995.

ZHANG, L.; HUANG, H., Structural transformation of ZnO nanostructures. **Applied Physics Letters**, 90:023115 2007.

ZHANG, Q., WORSNOP, D. R., CANAGARATNA, M. R., Jimenez, J. L. Hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols in Pittsburgh: insights into sources and processes of organic aerosol. **Atmos. Chem. Phys.**, 5, 3289–3311, 2005.

ZHENG, Y.; ERWEI, S.; ZHIZHAN, C.; WENJUN, L.; XINGFANG, H.; Influence of solution concentration on the hydrothermal preparation of titania crystallites. **J. of Mater. Chem.** 2001, 11, 1547-1551.

ZOCCAL, J. V. M. **Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂ pelo método do precursor polimérico**. Dissertação de mestrado. UFSCar - São Carlos, 2010.

APÊNDICE

PRODUÇÃO CIENTÍFICA DECORRENTE DESTE TRABALHO

Artigo:

ARAÚJO, EVANDO S.; **DA COSTA, BRUNA P.**; OLIVEIRA, RAQUEL A.P.; LIBARDI, JULIANO; FAIA, PEDRO M.; DE OLIVEIRA, HELINANDO P. TiO₂/ZnO Hierarchical Heteronanostructures: Synthesis, characterization and application as photocatalysts. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 4, p. 2820-2829, 2016.

Resumo:

DA COSTA, BRUNA P.; ANDRADE, A.; OLIVEIRA, H. P. Síntese e caracterização de nanocompósito de ZnO/TiO₂. 2015. XXXIII Encontro de Físicos do Norte e Nordeste. Natal-RN, 2015 (apresentação em pôster).