

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM
QUÍMICA

Ana Laura Martins Mulkson Alves

ESTUDOS DAS PROPRIEDADES DE MATRIZES HÍBRIDAS DE PMMA E
PCL COM $H_{12}PMo_{12}O_{40}$ OBTIDAS POR ELETROFIAÇÃO

Itajubá, 2021

Ana Laura Martins Mulkson Alves

**ESTUDOS DAS PROPRIEDADES DE MATRIZES HÍBRIDAS DE PMMA E
PCL COM $H_{12}PMo_{12}O_{40}$ OBTIDAS POR ELETROFIAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais como requisito para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Frederico Barros de Sousa

Itajubá, 2021

Agradecimentos

Primeiramente agradeço aos meus pais Luciana e Péricles por todo amor, apoio, incentivo, conselhos, por estarem sempre ao meu lado em todos os momentos, mesmo com a distância física, por serem minha base e por me darem força sempre. Agradeço aos meus irmãos Hermes e Helena, que foram sempre carinhosos, companheiros e meus amigos incondicionais.

Agradeço ao meu orientador Frederico por todo aprendizado, incentivo e excelente orientação ao longo desta caminhada. Muito obrigada por todo apoio e disponibilidade. Agradeço também à professora Juliana pelas palavras amigas e preocupação.

Agradeço aos meus colegas do LSPS, Maria, Flávio, Jorge, Diego, Raphael, Fuks, Bianca e Gabriel pela amizade, pelas risadas e ideias trocadas, mas faço um agradecimento em especial a minha amiga Maria por estar ao meu lado em todos os momentos, por todo carinho, cuidado e companheirismo sempre.

Agradeço aos meus amigos Lucas César e Mateus pela companhia, conversas e risadas.

Agradeço minhas colegas de apartamento Michelen, Karina e Priscila que me acolheram e foram uma segunda família para mim em Itajubá.

Agradeço aos meus amigos Jonas, Luís Felipe, Jéssica e Luísa por estarem comigo por tanto tempo, por serem meu apoio e por tornarem meus dias mais divertidos.

E ao CNPq e à FAPEMIG pelo auxílio financeiro e à CAPES pela bolsa.

Resumo

No presente trabalho foram produzidas matrizes híbridas com os polímeros polimetilmetacrilato (PMMA) ou policaprolactona (PCL) incorporadas com ácido fosfomolibdico em diferentes concentrações a partir da técnica de eletrofiação, objetivando verificar a capacidade das matrizes na recuperação do íon Ag^+ em soluções aquosas, por meio de processos de oxirredução. As análises de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR-ATR) foram utilizadas para identificar a interação entre a parte orgânica e a inorgânica das matrizes. Essa interação foi comprovada pelo deslocamento químico das bandas C=O do PMMA, C-O do PCL e -Mo-O₆-Mo do ácido fosfomolibdico. Os aspectos morfológicos e de superfície das matrizes foram estudados com análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas de ângulo de contato. A partir dos resultados de MEV observou-se que as fibras contendo ácido fosfomolibdico apresentaram diâmetros menores em comparação com as fibras poliméricas puras. Já os resultados de ângulo de contato demonstraram a influência do ácido fosfomolibdico na interação da superfície das matrizes de PMMA com água, constatando-se que a presença do composto inorgânico proporciona menor caráter hidrofóbico à matriz. Para confirmação da capacidade das matrizes na redução de íons Ag^+ , as fibras inicialmente foram irradiadas com luz ultravioleta e posteriormente imersas em solução contendo AgNO_3 0,1 mol/L. Análises de espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-Vis foram realizadas para a quantificação da concentração de Ag^+ remanescente em meio aquoso após processo de oxirredução, a partir das quais comprovou-se a eficiência das matrizes na redução/recuperação de íons Ag^+ . A presença de Prata na superfície das matrizes foi observada por meio da obtenção de imagens de MEV. Com os resultados verificou-se a presença de agregados na superfície das matrizes que indicam a presença da Ag metálica.

Palavras-chave: polimetilmetacrilato, policaprolactona, eletrofiação, ácido fosfomolibdico, matrizes híbridas orgânico-inorgânico.

Abstract

In the present work were produced hybrid matrices of polymethylmethacrylate or polycaprolactone incorporated with phosphomolybdic acid in different concentrations by electrospun technique with the objective to verify the ability of the matrices to recover Ag^+ ions in aqueous solutions by means of oxirreduction processes. Infrared spectroscopy was used to identify the interaction between the organic and inorganic parts of the matrices. This interaction was confirmed by the chemical shifting of the C=O bands of PMMA, C-O of PCL and Mo-O_b-Mo of phosphomolybdic acid. The morphological and surface aspects of the matrices were studied by scanning electron microscopy and contact angle measurements. From the microscopy results, it was observed that the fibers containing phosphomolybdic acid has smaller diameters compared to the pure polymeric fibers. The results of the contact angle demonstrated the influence of phosphomolybdic acid on the interaction of the surface of the PMMA matrices with water, showing that the presence of the inorganic compound provides less hydrophobic character to the matrices. To confirm the ability of the matrices to reduce Ag^+ ions, the fibers were irradiated with ultraviolet light and subsequently immersed in a solution containing 0,1 mol/L AgNO_3 . UV-Vis absorption electron spectroscopy used to quantify the concentration of Ag^+ remaining in aqueous solution after the oxirreduction process, from efficiency of the matrices in reducing/recovering Ag^+ ions was proven. The presence of silver on the surface of the matrices was verified by scanning electron microscopy images. With the results obtained it was verified the presence of aggregates on the surface of the matrices that indicates the presence of metallic Ag.

Keywords: polymethylmethacrylate, polycaprolactone, electrospun, phosphomolybdic acid, organic-inorganic hybrid matrices.

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1.1. Esquema com principais componentes de um sensor..... | 4 |
| Figura 1.2. Representação das estruturas: a) Lindqvist, b) Anderson-Evans, c) Keggin, d) Wells-Dawson. (Imagem adaptada)..... | 5 |
| Figura 1.3. Estrutura de Keggin para α -PW ₁₂ O ₄₀ ³⁻ . a) Disposição dos átomos de oxigênio na estrutura de Keggin, b) Demonstração do espaço preenchido por oxigênios terminais representados pelas esferas em cinza escuro, oxigênios de ponte do tipo I representados por esferas em cinza claro e oxigênio de ponte do tipo II representados por esferas em branco..... | 6 |
| Figura 1.4. a) Representação do reagente de partida metacrilato de metila e b) polímero polimetacrilato de metila..... | 9 |
| Figura 1.5. a) Representação do reagente de partida ϵ -caprolactona e b) polímero policaprolactona (PCL)..... | 10 |
| Figura 1.6. Classificação dos materiais híbridos (dinitroanilina/silicato): (a) classe I – ligação de hidrogênio e (b) classe II – ligação covalente. (Imagem adaptada)..... | 12 |
| Figura 1.7. Representação de um equipamento de eletrofição com um arranjo perpendicular de eletrodos..... | 13 |
| Figura 1.8. Imagem ótica de instabilidade formada devido à quebra do jato em gotículas..... | 14 |
| Figura 1.9. Representação da mudança de cor da membrana: a) membrana original, b) membrana com coloração azul após irradiação de luz solar durante 5 minutos e c) membrana com coloração preta após ser imersa em solução contendo AgNO ₃ | 18 |
| Figura 2.1. Representação do ângulo de contato entre uma gota e uma superfície plana..... | 25 |
| Figura 2.2. Fibras de PMMA/H ₃ PMO ₁₂ O ₄₀ 40 %: a) anteriormente e b) posteriormente irradiação de luz UV..... | 26 |

| | |
|---|----|
| Figura 3.1. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as fibras obtidas por eletrofição: (a) e (b) PMMA 30 % (m/v), (c) e (d) PMMA/H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ 20 % (m/m), (e) e (f) PMMA/H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ 40 % (m/m). (à esquerda fibras com aproximação de 350X e à direita de 1200X/ gotas circuladas em vermelho)..... | 30 |
| Figura 3.2. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as fibras obtidas por eletrofição em aproximação de 1200 X: (a) PCL 40 % (m/v), (b) PCL/H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ 10 % (m/m), (c) PCL/H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ 20 % (m/m) e (d) PCL/H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ 30 % (m/m) (gotas circuladas em vermelho)..... | 34 |
| Figura 3.3. Imagens de gotas de água na superfície das fibras: a) PMMA 30 % (m/v), b) PMMA/H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ 20 % (m/m) e c) PMMA/H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ 40 % (m/m)..... | 36 |
| Figura 3.4. Espectro de FTIR-ATR para as fibras de PMMA 30 % (m/v) na região de 4000 a 500 cm ⁻¹ | 38 |
| Figura 3.5. Espectro de FTIR-ATR para as fibras de PCL 40 % (m/v) na região de 4000 a 500 cm ⁻¹ | 39 |
| Figura 3.6. (a) Espectro de FTIR-ATR do H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ na região de 4000 a 500 cm ⁻¹ e (b) estrutura do polioxometalato do tipo Keggin..... | 40 |
| Figura 3.7. a) Espectros de FTIR-ATR das fibras de (rosa) PMMA 30 % (m/v), (azul) PMMA/H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ 20 % (m/m) e preto PMMA/H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ 40 % (m/m) na região de 2000 a 900 cm ⁻¹ | 42 |
| Figura 3.8. Espectros de FTIR-ATR para a fibra de PCL e matrizes híbridas na região de 2000 a 900 cm ⁻¹ : a) fibras de PCL 40 % (m/v), b) PCL/H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ 10 % (m/m), c) PCL/H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ 20 % (m/m), d) PCL/H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ 30 % (m/m)..... | 43 |
| Figura 3.9. Análise térmica para a fibra de PMMA: curvas a) TG e b) dTG..... | 44 |
| Figura 3.10. Análise térmica para a matriz PMMA/H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ 20 % (m/m): a) TG na faixa de 25 - 1000 °C e b) curva de dTG..... | 45 |
| Figura 3.11. Análise térmica para a matriz PMMA/H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ 40 % (m/m): a) TG na faixa de 25 - 1000 °C e b) curva de dTG..... | 46 |

| | |
|--|----|
| Figura 3.12. Análise térmica para a matriz PMMA/H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ 20 %/Ag: a) TG na faixa de 25 - 1000 °C e b) curva de dTG..... | 47 |
| Figura 3.13. Análise térmica para a matriz PMMA/H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ 40%/Ag: a) TG na faixa de 25- 1000°C e b) curva de dTG..... | 47 |
| Figura 3.14. Análise térmica para a fibra de PCL: a) TG na faixa de 25 – 1000 °C e b) curva de dTG..... | 48 |
| Figura 3.15. TG na faixa de 25 – 1000 °C e curva de dTG para as matrizes (a), (b) PCL/H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ 10 % (m/m); (c), (d) PCL/H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ 20 % (m/m); e (e), (f) PCL/H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ 30 % (m/m)..... | 50 |
| Figura 3.16. Curvas de TG para as fibras de PCL e para as matrizes híbridas..... | 51 |
| Figura 3.17. Representação do diagrama de orbitais moleculares para um complexo tetraédrico formado pelo metal de transição prata (<i>d¹⁰</i>) e ligantes água (L = H ₂ O). (Imagem adaptada)..... | 52 |
| Figura 3.18. Espectros eletrônicos na região do UV-Vis para a solução de AgNO ₃ antes e após contato com as matrizes híbridas: (preto) solução de AgNO ₃ 0,1 mol/L; (azul) PMMA/H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ 40 % (m/m) em solução de AgNO ₃ ; (vermelho) PMMA/H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ 20 % (m/m) em solução de AgNO ₃ | 53 |
| Figura 3.19. Curva padrão obtida por meio de diluição de uma solução de AgNO ₃ 0,1 mol/L..... | 54 |
| Figura 3.20. Análise da capacidade de redução dos íons Ag ⁺ em intervalos de tempo de 24 h: (vermelho) PMMA/H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ 40 % (m/m) em solução de AgNO ₃ 0,1 mol/L; (preto) PMMA/H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ 20 % (m/m) em solução de AgNO ₃ 0,1 mol/L..... | 55 |
| Figura 3.21. Espectros eletrônicos na região do UV-Vis para a solução de AgNO ₃ antes e após contato com as matrizes híbridas: (azul) solução de AgNO ₃ 0,1 mol/L, (vermelho) PCL/H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ 20 % (m/m) em solução de AgNO ₃ , (verde) PCL/H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ 10 % (m/m) em solução de AgNO ₃ , (preto) PCL/H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ 30 % (m/m) em solução de AgNO ₃ | 56 |
| Figura 3.22. Análise em triplicata da capacidade de redução dos íons Ag ⁺ em intervalos de tempo de 24h para o PCL/H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ 20% (m/m) em solução de AgNO ₃ | 58 |

Figura 3.23. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as fibras obtidas por eletrofiação: (a) PMMA/H₃PMo₁₂O₄₀ 20 % (m/m) com aproximação 1200 X, (b) PMMA/H₃PMo₁₂O₄₀ 40 % (m/m) com aproximação 350 X, (c) PCL/H₃PMo₁₂O₄₀ 10 % (m/m), (d) PCL/H₃PMo₁₂O₄₀ 20 % (m/m) e (e) PCL/H₃PMo₁₂O₄₀ 30 % (m/m), todas em aproximação 1800 X.....59

Figura 3.24. Imagens das fibras após deposição de Ag: (a) e (b) PMMA/H₃PMo₁₂O₄₀ 40 % (m/m); (c) e PCL/H₃PMo₁₂O₄₀ 30 % (m/m).....60

Lista de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 2.1. Parâmetros utilizados no sistema de eletrofição para obtenção das fibras e matrizes híbridas de PMMA..... | 23 |
| Tabela 2.2. Parâmetros utilizados no sistema de eletrofição para obtenção das fibras e matrizes híbridas de PCL..... | 24 |
| Tabela 3.1. Diâmetro médio das matrizes de PMMA com $H_3PMO_{12}O_{40}$ obtidas a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura com aproximações de 1200 X e 3000 X..... | 32 |
| Tabela 3.2. Diâmetro médio das matrizes de PCL com $H_3PMO_{12}O_{40}$ obtidas a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura com aproximação de 2400 X..... | 35 |
| Tabela 3.3. Medidas de ângulo de contato das fibras com a água (média de 10 valores)..... | 36 |
| Tabela 3.4. Atribuições das principais bandas para o polímero PMMA..... | 38 |
| Tabela 3.5. Atribuições das principais bandas para o polímero PCL | 39 |
| Tabela 3.6. Atribuições das principais bandas para o $H_3PMO_{12}O_{40}$ | 40 |
| Tabela 3.7. Atribuições das bandas características para matrizes de PMMA com $H_3PMO_{12}O_{40}$ | 41 |
| Tabela 3.8. Atribuições das bandas características para matrizes de PCL com $H_3PMO_{12}O_{40}$ | 43 |
| Tabela 3.9. Valores de absorbância, concentração das soluções finais de $AgNO_3$ e massa de Ag recuperada pelas matrizes..... | 54 |
| Tabela 3.10. Valores de absorbância, concentração das soluções finais de $AgNO_3$ e massa de Ag recuperada pelas matrizes..... | 56 |

Lista de Abreviações, Siglas e Símbolos

| | |
|------------------|---|
| μm | – Micrômetro |
| nm | – Nanômetro |
| ΔG° | – Variação da energia livre de Gibbs padrão |
| E° | – Potencial de redução padrão |
| E | – Potencial de redução |
| R | – Constante universal dos gases |
| F | – Constante de Faraday |
| DMF | – Dimetilformamida |
| dTG | – Termogravimetria derivada |
| FTIR-ATR | – Espectroscopia na região do infravermelho com reflectância atenuada |
| HOMO | – Orbital molecular ocupado de maior energia |
| LUMO | – Orbital molecular desocupado de menor energia |
| MMA | – Metacrilato de metila |
| MEV | – Microscopia eletrônica de varredura |
| MOFs | – <i>Metal organic frameworks</i> |
| POM | – Polioxometalatos |
| PVA | – Álcool polivinílico |
| PMMA | – Polimetilmetacrilato |
| PCL | – Policaprolactona |
| PET | – Polietileno tereftalato |
| PVP | – Polivinilpirrolidona |
| PAN | – Poliácilonitrila |
| ppm | – Partes por milhão |
| THF | – Tetrahidrofurano |

| | |
|----------------|---|
| TG | – Termogravimetria |
| T _g | – Temperatura de transição vítrea |
| T _f | – Temperatura de fusão |
| UV-Vis | – Espectroscopia de absorção na região ultravioleta-visível |
| UV | – Região do ultravioleta |
| ν | – Estiramento |
| δ | – Dobramento |
| ϵ | – Absortividade molar |

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 2 |
| 1.1 Dispositivos Eletroquímicos | 2 |
| 1.2 Polioxometalatos..... | 5 |
| 1.3 Polímeros | 7 |
| 1.3.1 Polimetilmetacrilato..... | 8 |
| 1.3.2 Policaprolactona..... | 10 |
| 1.4 Matrizes Híbridas..... | 11 |
| 1.5 Eletrofiação..... | 12 |
| 1.5.1 Parâmetros que influenciam na eletrofiação | 15 |
| 1.6 Recuperação de metais em solução aquosa..... | 16 |
| 1.7 Objetivos..... | 19 |
| 1.7.1 Objetivo Geral..... | 19 |
| 1.7.2 Objetivos Específicos..... | 19 |
| 2 METODOLOGIA..... | 22 |
| 2.1 Produção das fibras poliméricas de PMMA e PCL com $H_3PMO_{12}O_{40}$ | 22 |
| 2.2 Caracterização das fibras poliméricas..... | 24 |
| 2.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) | 24 |
| 2.2.2 Análise de ângulo de contato | 25 |
| 2.2.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-ATR)..... | 25 |
| 2.2.4 Análise termogravimétrica (TG)..... | 26 |
| 2.2.5 Redução dos íons metálicos | 26 |
| 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 29 |
| 3.1 Formação das fibras a partir da técnica de eletrofiação | 29 |
| 3.2 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura | 29 |
| 3.2 Medida de ângulo de contato da água com a superfície do material..... | 35 |

| | |
|---|----|
| 3.3 Caracterização das fibras por FTIR-ATR..... | 37 |
| 3.4 Análise Termogravimétrica (TG)..... | 44 |
| 3.5 Redução dos íons metálicos..... | 51 |
| 4. CONCLUSÕES | 62 |
| 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 64 |

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

1.1 Dispositivos Eletroquímicos

A eletroquímica é a área da química que estuda reações de oxirredução. Seu surgimento ocorreu no século XVIII a partir de estudos e experimentos desenvolvidos por Alessandro Volta, sendo este o responsável pelo desenvolvimento da primeira pilha elétrica, que consistia em empilhar diversos discos de metal intercalados com tecidos embebidos em solução salina. (DE PAOLI; GAZOTTI, 2002) A priori, o estudo da eletroquímica envolvia o interesse na explicação dos fenômenos de transferência de carga e massa, que não eram bem compreendidos. Nos dias atuais o interesse é a utilização da eletroquímica em novas aplicações, bem como da compreensão de processos mais complexos, como por exemplo a produção de sensores eletroquímicos destinados ao monitoramento de sistemas biológicos. (LOWINSOHN; BERTOTTI, 2006)

Alguns trabalhos buscam desenvolver sensores que detectam a concentração de metabólitos e neurotransmissores que são importantes no consumo de energia e comunicação dos neurônios no cérebro respectivamente. O glutamato e a acetilcolina, por exemplo, são neurotransmissores importantes do sistema nervoso e o monitoramento das suas concentrações é fundamental na detecção de doenças como Alzheimer, Parkinson, entre outras. A glicose é um metabólito que atua como principal fonte energética no funcionamento cerebral, portanto, seu monitoramento é essencial para a compreensão dos processos que consomem energia e a comunicação dos neurônios no cérebro. (KUCHERENKO et al., 2019)

Reações de oxirredução são reações que englobam processos de oxidação e redução ocorrendo simultaneamente, envolvendo transferências de elétrons entre espécies químicas em células eletroquímicas, que conseqüentemente provocam a alteração dos seus números de oxidação. Tem-se por definição, que as espécies que perdem elétrons são oxidadas, portanto a reação é definida como reação de oxidação e o número de oxidação da espécie aumenta. Por sua vez, as espécies que ganham os elétrons são reduzidas, a reação que ocorre é uma reação de redução e o número de oxidação da espécie diminui. (ATKINS, 2001; ATKINS; JONES, 2012; RUSSEL, 2000)

Células eletroquímicas podem ser divididas em dois tipos: células galvânicas e células eletrolíticas. A transferência de elétrons pode ocorrer em um sistema de forma espontânea, em células galvânicas ou de forma não espontânea em células eletrolíticas. No caso de reações espontâneas, a reação química que resulta na transferência de elétrons libera energia, e sua

ocorrência depende apenas da natureza, estados e concentrações das espécies envolvidas. À medida com que os elétrons se transferem de uma espécie para outra e a reação caminha para alcançar um equilíbrio, a variação da energia livre de Gibbs decresce ($\Delta G^\circ < 0$). Reações não espontâneas são reações que necessitam de uma certa quantidade de energia, fornecida por uma fonte externa, para promover a transferência de elétrons. Neste caso, um trabalho elétrico é exercido sob o sistema e a variação da energia livre de Gibbs tende a aumentar ($\Delta G^\circ > 0$). A reação ao atingir o equilíbrio cessa a transferência de elétrons, e sua $\Delta G^\circ = 0$. (ATKINS, 2001; ATKINS; JONES, 2012)

Outra maneira de definir a espontaneidade de uma reação, é a partir dos potenciais elétricos obtidos com o fluxo de elétrons, definidos por dispositivos de medidas de tensão. Portanto, reações que apresentam potencial positivo ($E^\circ > 0$) são classificadas como espontâneas, e reações que apresentam potencial negativo ($E^\circ < 0$) são classificadas como não espontâneas. Ao atingir o equilíbrio o potencial é igual a zero e o fluxo de elétrons é cessado. (ATKINS, 2001; ATKINS; JONES, 2012; RUSSEL, 2000)

À medida que a reação de transferência de elétrons procede em direção ao equilíbrio, as concentrações das espécies variam juntamente com os valores de energia de Gibbs e potencial de célula. Uma maneira de relacionar a variação da concentração com os valores de potencial de célula é com a equação de Nernst:

$$E_{pilha} = E_{pil}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Onde T: Temperatura do sistema em Kelvin;

R: Constante universal dos gases;

Q: Concentração das espécies envolvidas na reação;

F: Constante de Faraday ($F = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Reações de oxirredução estão envolvidas no funcionamento de diferentes dispositivos e são de uma grande importância, pois são a base de processos biológicos, químicos, industriais, além de serem capazes de gerar energia. Podem ser aplicadas em diferentes dispositivos, como: pilhas, baterias, células a combustível, sensores, biomateriais, entre outras aplicações.

Dentre esses dispositivos, os sensores são definidos como aqueles capazes de converter informações químicas, como por exemplo a concentração de um analito, em um sinal físico ou químico. São constituídos basicamente de um elemento de reconhecimento, seletivo a analitos específicos, um transdutor ou dispositivo detector que produz um sinal como resposta e um processador que exhibe esse sinal (Figura 1.1). No caso de o receptor apresentar componente biológico (por exemplo, uma enzima), o dispositivo é definido como biossensor. Dessa maneira, os sensores podem apresentar diferentes classificações, de acordo com os possíveis transdutores utilizados, como piezoelétrico, óptico, térmico, eletroquímico, entre outros. (BANDODKAR; WANG, 2014; LOWINSOHN; BERTOTTI, 2006)

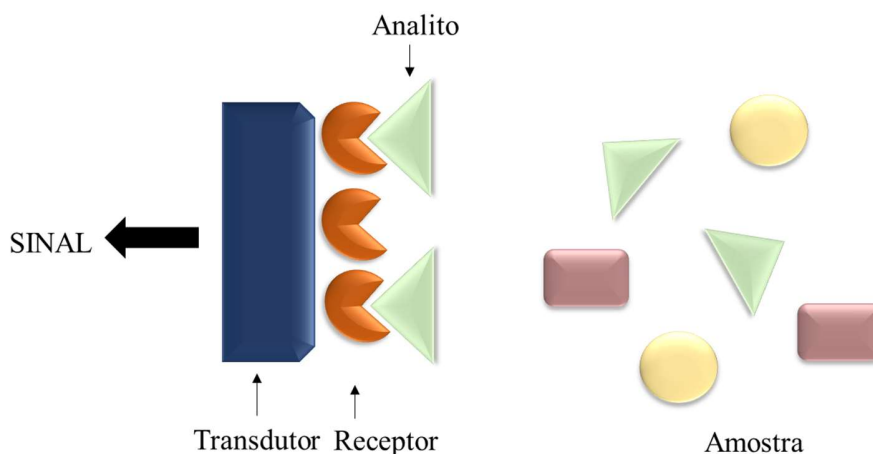


Figura 1.1: Esquema com principais componentes de um sensor.

Dispositivos de armazenamento de energia eletroquímica são amplamente utilizados como fonte de alimentação para dispositivos eletrônicos portáteis. Dentro deste cenário novos materiais têm sido desenvolvidos para tal finalidade, como nanofibras de carbono, devido sua excelente condutividade, elevada área superficial e estabilidade estrutural. Uma maneira de aumentar a densidade de energia do material é a incorporação de óxidos metálicos às nanofibras de carbono, já que possuem alta capacitância. (ZHANG et al., 2016)

Uma classe de materiais que se destaca devido às propriedades de oxirredução são os polioxometalatos muito aplicados em fotocatalise devido sua capacidade de sofrer reações reversíveis de transferências de elétrons, sem se decompor. Sua capacidade de realizar a transferência de vários elétrons é proveniente da sua composição estrutural, constituída de uma grande quantidade de centros metálicos. (DOUVAS et al., 2019)

1.2 Polioxometalatos

Os polioxometalatos (POMs) foram descobertos em 1826 por Jons Jacob Berzelius por meio da reação entre molibdato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ com excesso de ácido fosfórico (H_3PO_4) . O produto obtido foi posteriormente investigado por outros cientistas, com o intuito de ter sua estrutura e composição definidas, (HUTIN et al., 2013) e foi em 1933 que James F. Keggin conseguiu com o auxílio de imagens de difração de raios X caracterizar uma estrutura relacionada ao produto em questão, o $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ácido 12-fosfotúngstico). (KEGGIN, 1933)

Os POMs abrangem um grupo de moléculas que são definidas como aglomerados de oxigênios com metais de transição de elevados estados de oxidação (principalmente dos grupos V e VI), como molibdênio, vanádio e tungstênio. Suas estruturas podem apresentar diferentes configurações e, portanto, são divididos em dois grupos diferentes, (1) isopoliânions constituídos por um tipo de metal e fórmula geral $[\text{M}_m\text{O}_y]^{q-}$, e os (2) heteropoliânions constituídos por um heteroátomo (X) que se localiza no centro do POM (como P, Si, Al, etc.), de fórmula geral $[\text{X}_r\text{M}_m\text{O}_y]^{q-}$. (AMMAM, 2013; GUMEROVA; ROMPEL, 2018) Estruturas que apresentam fórmula geral $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{q-}$ são denominadas como estruturas α -Keggin e estruturas $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{q-}$ são denominadas estruturas Lindqvist. Outras como $[\text{XM}_6\text{O}_{24}]^{q-}$ são estruturas Anderson-Evans e $[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{q-}$ são definidas como estruturas Dawson (Figura 1.2). (NISHIMOTO et al., 2014)

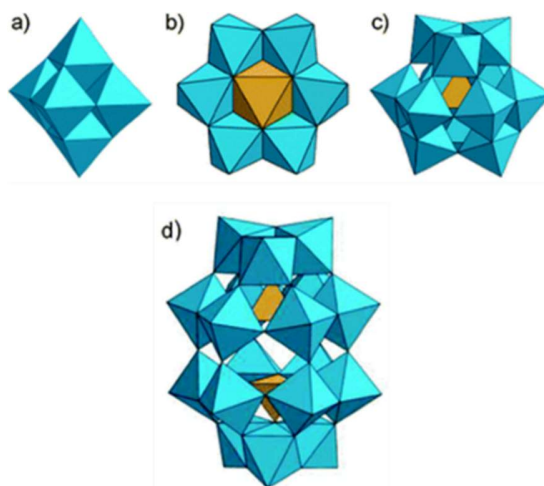


Figura 1.2: Representação das estruturas: a) Lindqvist, b) Anderson-Evans, c) Keggin, d) Wells-Dawson. Imagem adaptada de (LÓPEZ et al., 2012)

Considerando a estrutura dos heteropoliânions, observa-se que a interação do metal com os oxigênios, resulta em uma estrutura octaédrica MO_6 que interage com o tetraedro central formado pelo heteroátomo e os oxigênios ligados a ele. Os tipos de oxigênios presentes são: quatro oxigênios internos ligados ao heteroátomo e os oxigênios externos definidos como oxigênios terminais (O_d), oxigênios entre os octaedros de compartilhamento de borda (O_b) e os oxigênios entre dois octaedros de compartilhamento de canto (O_c) (Figura 1.3). (GUMEROVA; ROMPEL, 2018; HUTIN et al., 2013; LÓPEZ et al., 2005)

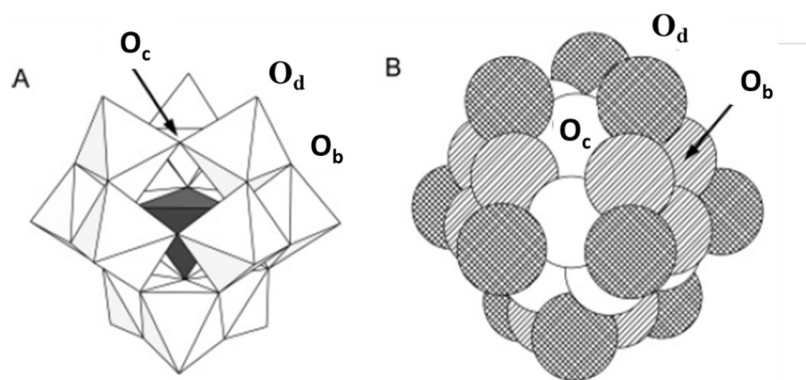


Figura 1.3: Estrutura de Keggin para $\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$: a) Disposição dos átomos de oxigênio na estrutura de Keggin, b) Demonstração do espaço preenchido por oxigênios terminais representados pelas esferas em cinza escuro, oxigênios de ponte do tipo I representados por esferas em cinza claro e oxigênio de ponte do tipo II representados por esferas em branco. (LÓPEZ et al., 2005)

As diferentes estruturas, tamanhos e composição dos polioxometalatos lhes confere diferentes e importantes propriedades, como: elevada estabilidade térmica, solubilidade em água e solventes orgânicos, baixa toxicidade, fluorescência, capacidade de atuar como ácidos fortes, etc. Alguns apresentam em sua estrutura metais de transição com elétrons desemparelhados e com isso apresentam propriedades magnéticas incomuns, e também apresentam a capacidade de aceitar e liberar vários elétrons sem alterar sua estrutura devido a grande quantidade de centros metálicos presentes em sua composição, cujos orbitais estão disponíveis para receber elétrons e a presença de oxigênios que atuam como doadores de elétrons. (AMMAM, 2013; DOUVAS et al., 2019)

O processo de redução proporciona aos POMs uma mudança em sua coloração, que normalmente é um processo reversível, e essa coloração é resultado da irradiação de luz na região do visível via transferência de carga de intervalência e transição $d-d$, que provoca a transferência

de elétrons entre os orbitais de fronteira, dos orbitais $2p$ dos oxigênios (HOMO) para os orbitais $4d$ dos metais (LUMO).(CHEN; SHEN; HE, 2018; GANAPATHY et al., 2002; HE; YAO, 2006; TROUPIS; HISKIA; PAPAConstantinou, 2001) Esse processo de redução resulta em um acúmulo de elétrons nos POMs e também no aumento do seu potencial de redução para valores mais negativos, tornando-o capaz de reduzir um número diversificado de espécies químicas, como íons metálicos (CHEN; SHEN; HE, 2018; TROUPIS; HISKIA; PAPAConstantinou, 2001)

Estudos analisaram também a interação de polioxometalatos com compostos orgânicos, formando estruturas híbridas orgânico-inorgânico, como filmes produzidos a partir de solução contendo o polímero polivinilpirrolidona (PVP) com ácido fosfomolibdico. Tais filmes apresentaram fotocromismo quando irradiados com luz visível, ou seja, exibiram mudança em sua coloração proveniente de reações envolvendo transferência de elétrons entre as partes orgânica e inorgânica, O filme em questão pode ser utilizado como dispositivos ópticos de armazenamento. (ZHANG; YANG; YAO, 2005)

1.3 Polímeros

Polímeros são considerados macromoléculas formadas pela ligação de várias unidades de repetição denominadas monômeros (SAUNDERS, 1988), e podem ser classificados quanto à sua ocorrência, estrutura química, tipos de cadeia, método de preparação, comportamento mecânico e térmico. (JR; SEBASTIÃO, 2006)

A classificação quanto a ocorrência leva em consideração se os polímeros são sintéticos ou naturais, ou seja, se são obtidos industrialmente ou encontrados na natureza, respectivamente. Polímeros naturais comumente apresentam estruturas mais complexas em comparação com os polímeros sintéticos, e alguns exemplos de polímeros naturais são: proteínas, polinucleotídeos, polissacarídeos, entre outros. (JR; SEBASTIÃO, 2006; LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001)

A preparação dos polímeros pode ser realizada por métodos diferentes, dividindo-os em dois grupos: polímeros de adição e polímeros de condensação. Polímeros de adição são obtidos sem perda de massa, ou seja, a unidade repetitiva do polímero é a mesma do monômero de partida. Já a obtenção dos polímeros de condensação, envolve a reação entre grupos funcionais reativos que resulta na perda de massa por meio de compostos de baixo peso molecular (H_2O , HCl , NH_4^+). (JR; SEBASTIÃO, 2006; MANO; MENDES, 1999)

As cadeias poliméricas podem apresentar diferentes estruturas e os principais tipos são: cadeias lineares, ramificadas ou reticuladas. As cadeias lineares são constituídas apenas de uma cadeia principal em um comprimento contínuo. Já as cadeias ramificadas apresentam prolongamentos longos ou curtos ligados à cadeia principal e as cadeias reticuladas são formadas pela ligação das cadeias poliméricas entre si, por meio de fortes ligações primárias entre seus segmentos. Polímeros com alta densidade de ligações cruzadas são considerados termorrígidos. (JR; SEBASTIÃO, 2006; LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001)

Os polímeros podem ser formados pela combinação de monômeros iguais ou diferentes, sendo classificados como homopolímeros ou copolímeros, respectivamente. (MANO; MENDES, 1999) A ligação entre os monômeros ocorre por meio de fortes ligações primárias ou intramoleculares, classificadas normalmente como ligações covalentes, que por sua vez influenciam na estabilidade (térmica e química) e flexibilidade dos polímeros. Ligações secundárias ou intermoleculares são ligações mais fracas que ocorrem entre as cadeias poliméricas ou entre grupamentos de uma mesma cadeia, e influenciam em propriedades físico-químicas, como temperatura de fusão cristalina, solubilidade, cristalinidade. (JR; SEBASTIÃO, 2006)

Levando em consideração os polímeros sintéticos e suas propriedades mecânicas, existem três classificações distintas: fibras, elastômeros ou plásticos. Materiais classificados como fibras dizem respeito às moléculas que apresentam orientação longitudinal, sendo difíceis de sofrer deformações. Elastômeros apresentam capacidade de sofrer deformação em temperatura ambiente. Materiais plásticos, normalmente se encontram no estado sólido a temperatura ambiente, e podem ser subdivididos em termoplásticos e termorrígidos. Polímeros classificados como termoplásticos podem ser moldados quando submetidos a temperaturas elevadas, no entanto retornam às características originais com decréscimo da temperatura. Polímeros termorrígidos apresentam ligações cruzadas entre suas cadeias, portanto não são capazes de se moldarem mesmo quando submetidos a temperaturas elevadas. (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001)

1.3.1 Polimetilmetacrilato

O polimetilmetacrilato (PMMA) também conhecido como poli[(1-metóxicarbonil)-1-metiletileno] é um exemplo de polímero formado pela ligação dos monômeros de metacrilato de metila (Figura 1.4) por reação de poliadição. (ALI; KARIM; BUANG, 2015) É um polímero sintético, classificado como amorfo e termoplástico e com temperatura de transição vítrea (T_g)

igual a 105 °C. A Tg representa a passagem de um estado desordenado rígido (vítreo) para um estado desordenado onde as cadeias poliméricas apresentam maior mobilidade (elastômero). (MANO; MENDES, 1999) Sua característica amorfa se dá devido a presença do grupo metil (CH₃) adjacente na estrutura, impedindo que a molécula rotacione e forme uma estrutura cristalina. (ALI; KARIM; BUANG, 2015)

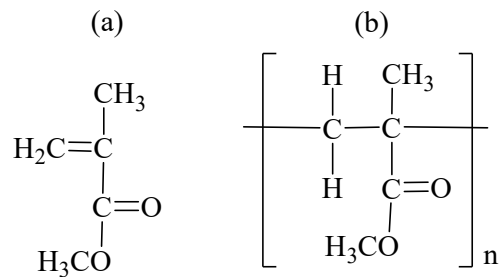


Figura 1.4: (a) Representação do reagente de partida metacrilato de metila e (b) polímero polimetacrilato de metila.

O PMMA é considerado um polímero com boa estabilidade térmica e apresenta temperatura de fusão (T_f) na faixa de 220 – 240 °C. Dessa maneira, sua decomposição ocorre em elevadas temperaturas, dependendo de como ocorreu a reação de polimerização. Na ausência de oxigênio, a degradação consiste na clivagem de ligações C-C que resultam na obtenção dos monômeros de metacrilato de metila (MMA). Já na presença de oxigênio, o que ocorre é uma degradação termo-oxidativa, um pouco mais complexa. Além da obtenção dos monômeros MMA, que são os produtos predominantes, outras moléculas pequenas são geradas, como CH₃OH, CH₄, CO₂, CO e H₂O, provenientes da clivagem do grupamento éster. (ALI; KARIM; BUANG, 2015)

A solubilização dos polímeros é um processo físico, que não altera a estrutura química da cadeia polimérica, e envolve alguns fatores que devem ser levados em consideração, como: (a) a semelhança química estrutural entre polímero e solvente; (b) a temperatura em que o processo de solubilização ocorre; (c) o grau de cristalinidade dos polímeros em questão. Portanto, o PMMA é solúvel nos solventes dimetilformamida (DMF), tetrahidrofurano (THF), clorofórmio, tricloroetano. Sua solubilização ocorre de forma lenta, em dois estágios diferentes: inicialmente o solvente se difunde para dentro da massa polimérica, promovendo sua dilatação e formando uma espécie de gel; em seguida esse gel se dissolve, obtendo-se a solução. (ALI; KARIM; BUANG, 2015; JR; SEBASTIÃO, 2006) As aplicações do PMMA podem ser variadas, na área biomédica, nanotecnologia, produção de sensor químico e células solares, por ser considerado um polímero

de baixo custo, fácil processabilidade, biocompatibilidade e baixa toxicidade. (ALI; KARIM; BUANG, 2015)

1.3.2 Policaprolactona

A policaprolactona (PCL) (Figura 1.5) é um poliéster obtido mais comumente por polimerização de abertura de anel do ϵ -caprolactona, utilizando-se de diferentes catalisadores no processo. Portanto, é um polímero sintético classificado como semicristalino, termoplástico com Tg igual a $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. (HU et al., 2018; ZHANG; CAMPAGNE; SALAÜN, 2019) Um polímero semicristalino apresenta parte da sua estrutura com cadeias poliméricas distribuídas de forma organizada e outra parte amorfa, com as cadeias poliméricas desordenadas.

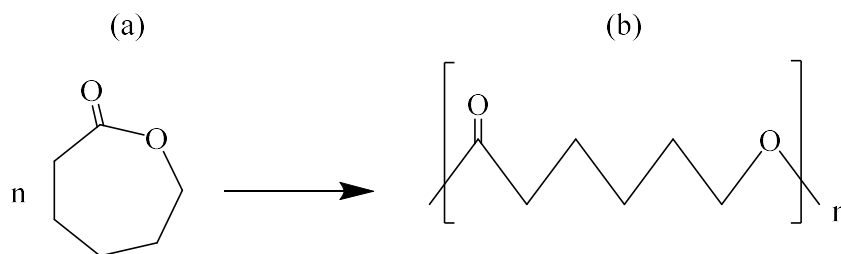


Figura 1.5: (a) Representação do reagente de partida ϵ -caprolactona e (b) polímero policaprolactona (PCL).

A Tf do PCL varia em uma faixa de $55 - 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, dependendo do grau de cristalinidade do polímero, que por sua vez, é influenciado pelo peso molecular do mesmo, podendo apresentar valores entre $3.000 - 100.000\text{ g/mol}$. (CIPITRIA et al., 2011) A degradação do PCL ocorre de modos diferentes, de acordo com a temperatura do processo. Em elevadas temperaturas, o polímero se degrada por clivagem das ligações que envolvem os grupamentos terminais da cadeia, enquanto que em temperaturas mais brandas a degradação ocorre por clivagem de ligações aleatórias ao longo da cadeia polimérica. No que diz respeito a solubilidade, o PCL é solúvel em: clorofórmio, diclorometano, acetato de etila, dimetilformamida, acetonitrila. (LABET; THIELEMANS, 2009)

Propriedades do PCL atrativas para algumas aplicações envolvem: sua biodegradabilidade, ou seja, sua capacidade de sofrer alterações químicas influenciadas pela ação de microrganismos (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006), sua biocompatibilidade e sua alta afinidade com outros polímeros, que proporciona a formação de sistemas com propriedades diferenciadas. (ALI

AKBARI GHAVIMI et al., 2015) Tais aplicações envolvem, por exemplo, a produção de fibras por meio da técnica de eletrofiação, aplicadas na área biomédica para liberação controlada de fármacos, curativos e suportes para engenharia de tecidos que imitam características de uma matriz celular. (GU et al., 2014; QIN; WU, 2012; VAN DER SCHUEREN et al., 2011)

1.4 Matrizes Híbridas

Historicamente, os primeiros materiais híbridos orgânico-inorgânico se formaram de modo espontâneo na natureza, identificados como argilas, que integram filossilicatos, capazes de adsorver constituintes orgânicos entre camadas. A interação orgânico-inorgânico entre as camadas envolve: ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas, transferência de prótons e elétrons, entre outros. Tais materiais demonstraram uma importante propriedade ao adsorver e promover a modificação das espécies adsorvidas de forma repetitiva, o que posteriormente se tornou a justificativa para o surgimento de sistemas mais complexos na Terra primitiva. (FAUSTINI et al., 2018)

As primeiras aplicações dos materiais híbridos ocorreram no período pré-histórico na produção de tintas e pigmentos à base de argila (FAUSTINI et al., 2018) que mais tarde foram utilizados na produção de utensílios artísticos e funcionais, como frascos de porcelana, corante azul denominado como azul Maya, entre outros. (SANCHEZ et al., 2011) No século 20, o desenvolvimento dos materiais híbridos ganhou destaque e despertou o interesse para variadas aplicações em diferentes setores: automotivo, aeronáutica, médico, de recursos primários em gás e petróleo, energia, meio ambiente, eletrônicos. (NICOLE et al., 2014)

Materiais híbridos orgânico-inorgânico são comumente definidos como uma mistura de componentes orgânicos: que podem ser moléculas orgânicas ou polímeros, e componentes inorgânicos: que podem incluir óxidos metálicos, fosfatos, carbonatos, calcogenetos, entre outros. (NICOLE et al., 2014) A junção de ambos os componentes confere ao híbrido características singulares, devido a combinação das características individuais de cada um, como: versatilidade, flexibilidade, reatividade química, provenientes dos compostos orgânicos e características como: estabilidade térmica, resistência química e condutividade proveniente dos compostos inorgânicos. (HE; YAO, 2007)

No entanto, as propriedades dos materiais híbridos, além da contribuição individual dos seus componentes, também são influenciadas pela interação criada entre a interface orgânico-

inorgânico. Dessa forma, materiais híbridos são divididos em dois tipos principais: classe I, que inclui híbridos onde a interação dos componentes orgânico e inorgânico ocorre por meio de ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas, forças de Van der Waals; classe II, onde os componentes orgânico e inorgânico estão conectados via ligações covalentes ou íon-covalentes, como exemplificado na Figura 1.6. (FAUSTINI et al., 2018; HUTIN et al., 2013; MA; HSIAO; CHU, 2013) Em outras situações, os híbridos se formam com a suspensão dos componentes inorgânicos na matriz orgânica, como em estudos realizados para produção de fibras de polivinilpirrolidona (PVP) misturados com uma suspensão de óxido de alumina e ferro, por meio da técnica de eletrofiação. (MAHAPATRA; MISHRA; HOTA, 2013)

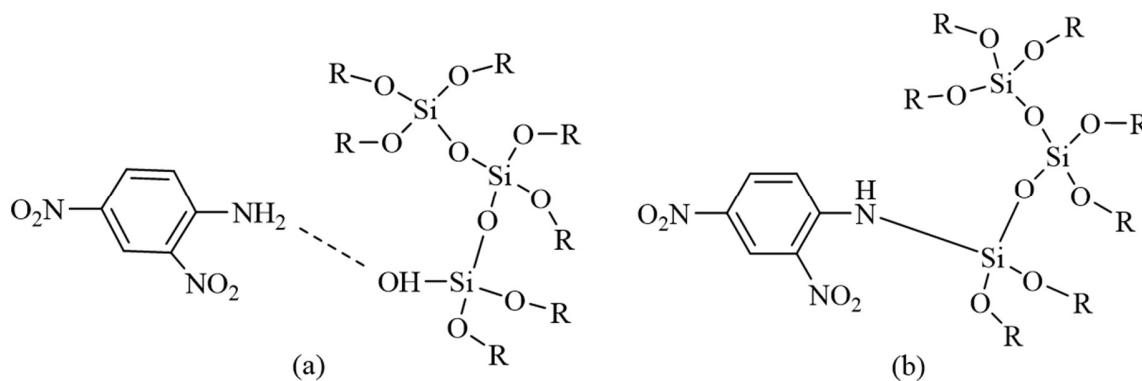


Figura 1.6: Classificação dos materiais híbridos (dinitroanilina/silicato): (a) classe I – ligação de hidrogênio e (b) classe II – ligação covalente. Imagem adaptada de (FAUSTINI et al., 2018)

O processamento desses materiais pode ser realizado a partir de diferentes técnicas utilizadas para polímeros, e permitem a obtenção de híbridos na forma de fibras, filmes e partículas. Alguns desses métodos são: métodos de secagem por pulverização, revestimento por imersão, eletrodeposição, *blow-spinning* e eletrofiação. É importante correlacionar a química por trás dos materiais híbridos com os diferentes métodos de processamento, de modo a obter estratégias eficientes para uma produção industrial em larga escala obtendo-se materiais estruturados com funcionalidade controlável. (SANCHEZ et al., 2011)

1.5 Eletrofiação

A eletrofiação é uma técnica que se mostra bastante promissora na produção de materiais na escala de nanômetros, o que tem ganhado destaque devido as novas propriedades atribuídas à tais materiais, como elevada área superficial, flexibilidade com relação a algumas funcionalidades

ou até mesmo melhor desempenho mecânico em comparação com materiais na escala micrométrica. (COSTA et al., 2012; HUANG et al., 2003; PERSANO et al., 2013)

O primeiro protótipo de um equipamento de eletrofiação foi descrito pela primeira vez em 1834 por Anton Formhals, tendo ganhado importância no mundo acadêmico somente em 1990 por meio de atividades desenvolvidas pelo grupo Reneker. (BHARDWAJ; KUNDU, 2010; GREINER; WENDORFF, 2007)

Um equipamento de eletrofiação apresenta como principais componentes: fonte de alta tensão, bomba de alimentação, seringa (armazena a solução polimérica), agulha e coletor. Uma das possíveis configurações para tal equipamento se encontra representado na Figura 1.7. As fibras produzidas por meio da técnica de eletrofiação podem ser obtidas principalmente a partir de soluções poliméricas, onde por sua vez o polímero pode ser sintético, natural ou uma mistura dos dois (blendas), incorporados com cromóforos, nanopartículas, metais ou polioxometalatos (ZHANG; YANG; YAO, 2005), bem como com a adição de espécies mais complexas, como microrganismos. (GREINER; WENDORFF, 2007; SAN KESKIN et al., 2018)

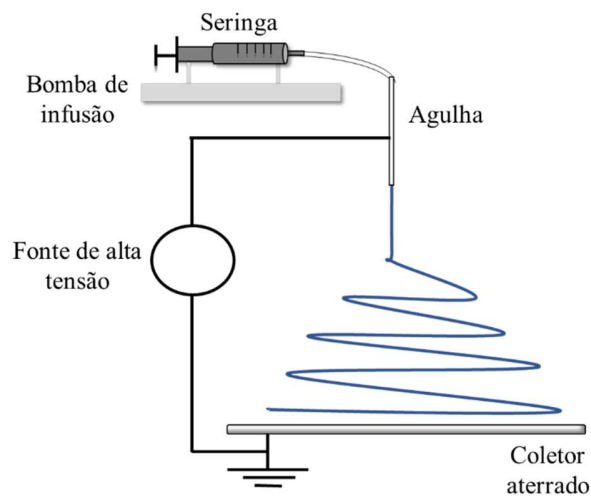


Figura 1.7: Representação de um equipamento de eletrofiação com um arranjo perpendicular de eletrodos.

O ponto chave da técnica de eletrofiação é a aplicação de um forte campo elétrico na solução de polímero, geralmente entre 1 e 30 kV. A gota pendente que se encontra na ponta da agulha, por sua vez se tornará eletrificada e as cargas (de mesmo sinal) induzidas serão igualmente espalhadas pela superfície. A gota esférica formada na ponta da agulha é resultado do confinamento da tensão superficial. Devido ao campo eletrostático formado, a gota sofrerá uma

deformação de forma cônica, denominada como cone de Taylor. A repulsão entre as cargas neutraliza a tensão superficial e desestabiliza a forma esférica da gota. (XUE et al., 2017) (HU et al., 2014) Quando as forças eletrostáticas superam a tensão superficial, jatos giratórios carregados são ejetados da ponta da gota. Conforme o jato se move na direção do coletor que pode ser uma placa aterrada (de potencial zero volt) ou um contra eletrodo, o solvente evapora e fibras vão sendo formadas, com diâmetros na ordem de micrômetros ou nanômetros. As fibras obtidas desse processo podem ser orientadas aleatoriamente ou de forma alinhada, dependendo das configurações do eletrodo utilizado como coletor. (AGARWAL S., BURGARD M., GREINER A., 2016; THAVASI; SINGH; RAMAKRISHNA, 2008)

Algumas instabilidades podem acontecer durante o processo de eletrofiação. Se o campo eletrostático externo aplicado não superar o valor crítico em algum momento, ocorre uma quebra do jato em gotículas, resultando em um arranjo periódico de colar de pérolas de gotas, como exibido na Figura 1.8. Essa instabilidade é definida como instabilidade de Rayleigh. (GREINER; WENDORFF, 2007; THAVASI; SINGH; RAMAKRISHNA, 2008) Enquanto o jato é acelerado até o coletor, ocorre uma instabilidade de flexão caótica, onde o jato sofre um chicoteamento. Essa instabilidade ocorre devido as interações repulsivas entre as cargas do líquido. (SILL; VON RECUM, 2008)

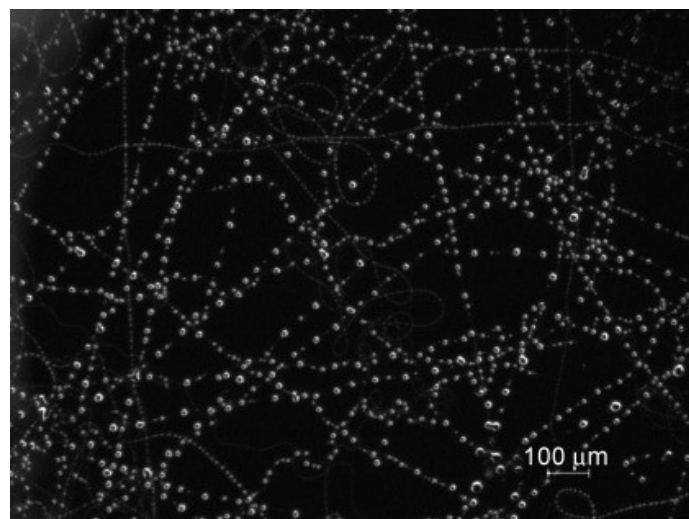


Figura 1.8: Imagem ótica da instabilidade formada devido à quebra do jato em gotículas.
(GREINER; WENDORFF, 2007)

A produção de fibras pelo método de eletrofiação a partir de soluções poliméricas é possível, desde que um conjunto de parâmetros sejam analisados e ajustados corretamente, e esses parâmetros interferem diretamente na dimensão e na forma das fibras. Tais parâmetros são, parâmetros de solução, parâmetros de processo e parâmetros ambientais. (GREINER; WENDORFF, 2007; HU et al., 2014; SILL; VON RECUM, 2008) A definição de parâmetros ideais para a confecção de fibras depende também dos tipos de polímeros que são selecionados para a confecção das fibras, bem como os componentes que são adicionados à solução.

O aumento no volume da produção para a obtenção de fibras nanométricas em larga escala se baseia principalmente na modificação do sistema de injeção polimérica, que consiste na utilização de várias agulhas em conjunto dispostas de diferentes maneiras, juntamente com adaptações que reduzam a instabilidade de vários jatos em conjunto. Questões importantes além dos parâmetros que devem ser ajustados durante o processo são o custo dos equipamentos e do processo como um todo, bem como controle de qualidade do material produzido.(PERSANO et al., 2013)

1.5.1 Parâmetros que influenciam na eletrofiação

Dentre os parâmetros que devem ser levados em consideração, parâmetros de solução como viscosidade, condutividade, tensão superficial, peso molecular, volatilidade do solvente e concentração são fatores que interferem na morfologia e no diâmetro da fibra. Para que fibras sejam formadas no processo de eletrofiação a solução deve apresentar uma concentração mínima, de forma que as cadeias poliméricas se conectem e as fibras se formem. Soluções poliméricas com baixas concentrações não são capazes de formar fibras contínuas, pois as cadeias poliméricas não interagem o suficiente e conseqüentemente o jato se quebra em gotículas antes de chegar ao coletor. (BHARDWAJ; KUNDU, 2010; SILL; VON RECUM, 2008)

A concentração é um parâmetro que também está relacionado à viscosidade e tensão superficial da solução polimérica. Soluções com baixas concentrações não formam fibras, uma vez que o jato não se mantém contínuo devido aos efeitos da tensão superficial (a tensão aplicada não supera a tensão superficial, impedindo a formação do cone de Taylor). Por sua vez, soluções com altas concentrações não formam um fluxo regular na agulha devido à alta viscosidade, acarretando a obtenção de fibras largas. O peso molecular do polímero também está relacionado com a viscosidade da solução (BHARDWAJ; KUNDU, 2010; SILL; VON RECUM, 2008)

A escolha do solvente adequado também é um parâmetro importante, que interfere na porosidade da fibra, bem como na sua formação. Dessa forma, é importante a escolha de um solvente volátil que evapore no trajeto da agulha até o coletor, antes que a fibra sólida se deposite. Soluções preparadas com solventes voláteis (por exemplo o tetrahidrofurano - THF) formam fibras com alta densidade de poros, aumentando sua área superficial. Já fibras produzidas a partir de solventes menos voláteis (dimetilformamida - DMF) apresentam uma menor densidade de poros. (SILL; VON RECUM, 2008) A condutividade da solução está relacionada com o tipo de polímero, o solvente e a presença de sais ionizáveis. Soluções condutoras na presença de um campo elétrico externo tendem a formar fibras mais finas, pois a aplicação do campo resulta em uma maior orientação das cargas estabilizando o cone de Taylor. (BHARDWAJ; KUNDU, 2010; COSTA et al., 2012)

Parâmetros de processo como: tensão aplicada, distância da agulha até o coletor e o fluxo da bomba de alimentação são ajustados durante a confecção da fibra, de acordo com a solução polimérica escolhida. O campo elétrico interfere na obtenção de fibras uniformes, uma vez que a aplicação de uma alta tensão à solução polimérica interfere na formação do cone de Taylor, resultando em fibras com defeitos. (PATANAİK et al., 2007) Por outro lado, uma baixa tensão não supera a tensão superficial, impedindo a formação de fibras. (SILL; VON RECUM, 2008) A distância da agulha ao coletor influencia no diâmetro da fibra formada, uma vez que a diminuição da distância acarreta em um aumento do diâmetro e também resulta em uma fibra com morfologia frisada, proveniente da evaporação inadequada do solvente. Por fim, elevado fluxo acarreta em fibras com gotas e com diâmetros largos. (KRIEGEL et al., 2008; PATANAİK et al., 2007)

As condições ambientais também influenciam na morfologia e diâmetro das fibras. O aumento da umidade do ar resulta na formação de fibras contendo poros, quanto maior a umidade maior o número de poros na superfície da fibra. O aumento da temperatura acarreta em uma diminuição do diâmetro da fibra, que é atribuído à diminuição da viscosidade da solução em altas temperaturas. (COSTA et al., 2012; KRIEGEL et al., 2008; PATANAİK et al., 2007)

1.6 Recuperação de metais em solução aquosa

Atualmente, a atividade industrial gera uma grande quantidade de metais, cujos íons poluem corpos d'água e afetam a saúde de milhões de pessoas, além de acarretar em prejuízos ao meio ambiente.(KARIM et al., 2019) Alguns metais são considerados essenciais para o

desenvolvimento e crescimento de alguns organismos, mas em altas concentrações são considerados prejudiciais. No entanto, de acordo com a Resolução nº 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2005), existem valores de concentrações máximas permitidas de metais e compostos orgânicos em corpos de água doce.

O desenvolvimento de métodos e tratamentos eficientes de corpos d'água contaminados por íons de metais pesados tem ganhado destaque, já que não são degradados quimicamente ou biologicamente, se acumulam em organismos vivos e apresentam toxicidade a longo prazo. (COSTA; MENDONÇA; WYSARD JUNIOR, 2017) No entanto, o tratamento de efluentes contendo íons de metais nobres também merece atenção, uma vez que sua emissão no meio ambiente representa desperdício de recursos, levando em consideração o elevado custo dos mesmos. Dessa maneira, faz-se necessário o desenvolvimento de processos que possibilitem além do tratamento dos efluentes, a recuperação desses metais para que sejam reaproveitados em outras aplicações. (SONG et al., 2011; WEI et al., 2018)

Diferentes métodos e materiais podem ser utilizados na remoção de íons metálicos presentes em efluentes, como por exemplo, métodos de coagulação (OEHMEN et al., 2011), de adsorção, o qual utiliza como principais materiais: as membranas (CELEBIOGLU et al., 2019; WANG et al., 2019); estruturas metal-orgânicas (MOFs) (RAPTI et al., 2017) ou zeólitas (HE et al., 2016) e métodos que envolvem reações químicas utilizando-se de materiais como nanopartículas de ferro (VASAREVIČIUS; DANILA; PALIULIS, 2019) ou materiais híbridos orgânico-inorgânico (WEI et al., 2018). O método de coagulação/precipitação química por exemplo, é um método utilizado para águas contaminadas com elevadas concentrações de íons metálicos. Para águas poluídas com concentrações menores, utiliza-se diferentes métodos de filtração e adsorventes, que removem os íons metálicos com a interação dos sítio-ativos dos adsorventes por meio de interações eletrostáticas ou complexação, por exemplo. (FENG et al., 2018; HAIDER; PARK, 2009; WEI et al., 2018)

O tratamento realizado com materiais processados como fibras, por meio da técnica de eletrofiliação, se mostra promissor, uma vez que a eletrofiliação é considerada uma técnica efetiva na obtenção de materiais com elevada área superficial, e conseqüentemente maior eficácia na interação com íons metálicos, bem como na retenção de partículas pequenas. (FANG; WANG; LIN, 2011; KHALID; SOO-YOUNG; TAE-JIN, 2011)

Karim e colaboradores (2019) investigaram a remoção de Pb (II) e Cd (II) por meio de nanofibras de PVA/quitosana produzidas por eletrofição. A quitosana é considerado um material muito promissor na remoção de íons metálicos por apresentar diversos sítios ativos capazes de realizar interação com os íons metálicos e a incorporação de PVA às fibras de quitosana auxilia no aprimoramento das propriedades mecânicas, resultando em fibras mais regulares. Alguns aspectos podem interferir na remoção desses metais como o pH das soluções, a concentração dos íons e a competição entre eles. O material apresentou uma boa resposta na remoção dos metais, embora a adsorção de Pb (II) tenha sido mais acentuada, provavelmente devido a maior afinidade das membranas pelos íons de Pb (II). (KARIM et al., 2019) Outros estudos também reportaram a eficiência na utilização de fibras de quitosana para a remoção de íons Cu(II) e Pb(II). (HAIDER; PARK, 2009)

Estudos investigaram a recuperação de metais nobres utilizando-se de fibras incorporadas com aditivos, formando uma matriz híbrida. Wei e colaboradores (2018) buscaram desenvolver nanofibras com o polímero poliácridonitrila (PAN) incorporadas com trióxido de tungstênio (WO_3) utilizando-se da técnica de eletrofição (Figura 1.9). A irradiação de luz solar nas fibras resulta em reações de oxidação/redução, o que torna sua superfície rica em elétrons. Posteriormente a esse processo, ao serem imersas em soluções aquosas contendo íons metálicos redutíveis, ocorre um processo de redução destes íons, que por fim se depositam na superfície das fibras. Os metais no seu estado reduzido são mais facilmente recuperados e reciclados, além de ser um procedimento ambientalmente mais favorável pois dispensa a realização de tratamentos químicos para tais fins. A fibra em questão é capaz de recuperar metais como: Ag, Au, Pt e Pd. Em seu estado inicial, anteriormente a irradiação de luz solar permanece com coloração amarela, e após irradiação com luz solar passa a obter uma coloração azul. (WEI et al., 2018)



Figura 1.9: Representação da mudança de cor da membrana: a) membrana original, b) membrana com coloração azul após irradiação de luz solar durante 5 minutos e c) membrana com coloração preta após ser imersa em solução contendo $AgNO_3$. (WEI et al., 2018)

Outro estudo analisou a redução/recuperação de íons Ag^+ por meio da utilização de fibras de álcool polivinílico (PVA)/ $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. As fibras foram irradiadas com luz UV, promovendo a conversão $\text{PW}_{12}^{3-} \rightarrow \text{PW}_{12}^{4-}$, e posteriormente foram colocadas em solução contendo íons prata. Inicialmente, os íons migraram para a superfície das fibras devido atrações eletrostáticas induzidas por grupos polares presentes na matriz polimérica. Após esse processo os íons reduziram espontaneamente, uma vez que o potencial de redução dos íons Ag^+ é maior com relação ao potencial do $\text{PW}_{12}^{3-}/\text{PW}_{12}^{4-}$. (SUI et al., 2016)

Materiais híbridos produzidos a partir do polímero PVA com partículas de ZnO dispersas na matriz orgânica, também demonstraram capacidade de remover íons metálicos com a interação entre os sítios ativos do PVA com íons de U (VI), Cu (II) e Ni (II) presentes em solução. A presença do ZnO na matriz polimérica acarreta em uma diminuição do diâmetro da fibra, aumentando sua área superficial e melhorando a capacidade de adsorção dos íons metálicos. (HALLAJI; KESHTKAR; MOOSAVIAN, 2015)

1.7 Objetivos

1.7.1 Objetivo Geral

O objetivo do presente trabalho é obter e caracterizar matrizes híbridas, a partir de soluções poliméricas de polimetilmetacrilato (PMMA) ou policaprolactona (PCL) associados ao ácido fosfomolibdico ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) pela técnica de eletrofiação, formando dessa forma um sistema com capacidade de recuperar cátions Ag^+ em solução aquosa mediante processo de oxirredução.

1.7.2 Objetivos Específicos

- Preparar fibras dos polímeros PMMA e PCL com e sem $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ por meio da técnica de eletrofiação;
- Analisar os aspectos morfológicos das fibras obtidas por imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Caracterizar as fibras poliméricas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho por reflectância atenuada (FTIR-ATR);
- Comparar o comportamento térmico das fibras obtidas por análise termogravimétrica (TG/DTG);

- Realizar medidas de ângulo de contato da água com a superfície das fibras;
- Investigar a potencial aplicação das matrizes híbridas na recuperação de cátions Ag^+ em soluções aquosas;
- Realizar análises de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) para determinar a concentração de cátions Ag^+ da solução final.

CAPÍTULO 2

METODOLOGIA

2 METODOLOGIA

2.1 Produção das fibras poliméricas de PMMA e PCL com H₃PMo₁₂O₄₀

O método escolhido para a obtenção das fibras poliméricas foi a eletrofição, com equipamento localizado no Laboratório de Sistemas Poliméricos e Supramoleculares (LSPS) da Universidade Federal de Itajubá. O equipamento constitui-se de uma bomba de infusão (Harvard Apparatus PHD 2000 Infusion) e um gerador de voltagem (Gamma High Voltage), além da agulha que é utilizada como bico injetor e placa de inox utilizado como o coletor estático. O método de obtenção é baseado no posicionamento vertical entre o bico injetor e placa coletora. (MACHADO; ALEXIS; DE SOUSA, 2019)

Inicialmente foram obtidas fibras de polimetilmetacrilato (PMMA) utilizando uma concentração de 30 % (m/v) com o PMMA de MM = 100 KDa, em dimetilformamida (DMF) e tetrahydrofurano (THF) na proporção de 7:3 (v/v). Posteriormente foram obtidas fibras do mesmo polímero, porém com adição de H₃PMo₁₂O₄₀ na concentração de 20 % (m/m referente à massa do PMMA) e 40 % (m/m). As soluções foram mantidas sob agitação em Vortex por pelo menos 24 h para que ocorresse completa solubilização do polímero. Para essas soluções foram testados valores referentes à distância entre eletrodos (bico injetor e placa coletora retangular fixa), fluxo da solução polimérica e tensão aplicada. As fibras foram obtidas em temperatura de 24 ± 1°C sem controle de umidade. Entretanto, houveram algumas alterações nos valores dos parâmetros devido a presença dos compostos inorgânicos em solução, que interferem por exemplo na condutividade da mesma. A escolha do PMMA como polímero para a obtenção das fibras se deve à sua boa compatibilidade e fácil processabilidade. A Tabela 2.1 apresenta os valores dos parâmetros utilizados na produção das fibras citadas acima.

Tabela 2.1: Parâmetros utilizados no sistema de eletrofição para obtenção das fibras e matrizes híbridas de PMMA.

| Fibras | Fluxo da solução (mL/h) | Distância do bico injetor ao coletor (cm) | Potencial elétrico do bico injetor (kV) |
|---|--------------------------------|--|--|
| PMMA 30 % (m/v) | 2,0 | 24 | 15 |
| PMMA 30 %/H ₃ PMO ₁₂ O ₄₀ 20% (m/m) | 1,0-1,5 | 23 | 17-19 |
| PMMA 30 %/H ₃ PMO ₁₂ O ₄₀ 40% (m/m) | 0,8-1,0 | 23 | 13-15 |

Alternativamente, foram obtidas fibras de policaprolactona (PCL de MM 43 – 50 KDa) na concentração de 40 % (m/v) em THF e DMF na proporção de 6:4 (v/v). Em seguida, fibras de PCL com H₃PMO₁₂O₄₀ nas concentrações de 10, 20 e 30 % (m/m) referente à massa de PCL foram obtidas. As soluções foram mantidas sob agitação em Vortex por pelo menos 24 h para que ocorresse completa solubilização do polímero. As fibras foram obtidas à uma temperatura de 24 ± 1 °C sem controle de umidade e os parâmetros utilizados para cada solução estão descritos na Tabela 2.2. A escolha da policaprolactona como alternativa para obtenção das fibras, objetivava investigar o polímero que melhor proporcionava propriedades mecânicas adequadas para a aplicação desejada.

Tabela 2.2: Parâmetros utilizados no sistema de eletrofição para a obtenção das fibras e matrizes híbridas de PCL.

| Fibras | Fluxo da solução (mL/h) | Distância do bico injetor ao coletor (cm) | Potencial elétrico do bico injetor (kV) |
|--|--------------------------------|--|--|
| PCL 40% (m/v) | 2,0 | 20 | 13 |
| PCL 40 %/H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ 10% (m/m) | 0,3 | 15 | 25 |
| PCL 40 %/H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ 20% (m/m) | 0,2 | 12 | 25 |
| PCL 40 %/H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ 30% (m/m) | 0,2 | 15 | 25 |

2.2 Caracterização das fibras poliméricas

2.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para obtenção de imagens da microestrutura das fibras, bem como da sua morfologia, com um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu Superscan SS550. Para as fibras de PMMA e PCL com e sem adição de H₃PMo₁₂O₄₀ as análises foram realizadas fixando-se as amostras em um suporte metálico com o auxílio de uma fita e que em seguida receberam uma camada de ouro em um Sputter IC-50 em atmosfera de argônio (por 2 min, sob uma corrente de 6 mA). Para as fibras contendo prata, proveniente do processo de deposição, as análises foram realizadas com a ausência da camada de ouro para facilitar a visualização da prata presente na superfície da fibra. As imagens foram obtidas em magnitudes de 350 a 1200 X. As análises foram realizadas no CEIIMB (Biomateriais) localizado na Universidade Federal de Itajubá.

2.2.2 Análise de ângulo de contato

O ângulo de contato consiste no ângulo formado entre o plano tangente a uma gota e um plano que diz respeito a superfície onde a gota está depositada, como representado na Figura 2.1. As medidas de ângulo de contato auxiliam no estudo das características da superfície dos sistemas poliméricos e suas interações com a água, que diz respeito à hidrofília ou hidrofobia das mesmas.

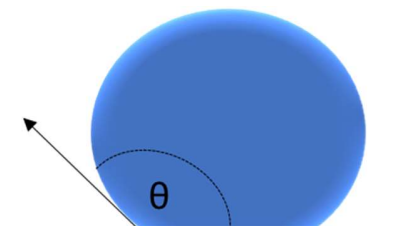


Figura 2.1: Representação do ângulo de contato entre uma gota e uma superfície plana.

Logo, quanto maior o ângulo, menor a interação da gota com a superfície e maior a hidrofobicidade do material compoendo a superfície. Por sua vez, quanto menor o ângulo, maior a interação da gota com a superfície e mais hidrofílico o material em questão. As medidas foram realizadas em aparelho Krüss GmbH Germany, modelo FM40MK2 localizado na Central Analítica do Instituto de Física e Química da Universidade Federal de Itajubá. Foram realizadas 10 medidas do ângulo de contato, adicionando-se gotas com volume de 10 μL , e com esses valores calculou-se a média e seu desvio padrão.

2.2.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-ATR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos com um espectrofotômetro por transformada de Fourier por reflectância atenuada (Perkin Elmer – Spectrum 100) para todas as fibras obtidas. Foram realizadas análises de 64 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} , à temperatura ambiente, com espectros na região de $4000 - 650\text{ cm}^{-1}$. Todas as leituras foram realizadas no CEIIMB (Biomateriais) na Universidade Federal de Itajubá, utilizando-se amostras no estado sólido. Essa técnica auxiliou na identificação de importantes grupos funcionais das amostras analisadas, bem como a ocorrência ou não da interação dos polímeros com o $\text{H}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$.

2.2.4 Análise termogravimétrica (TG)

A termogravimetria é uma análise que auxilia na determinação da perda de massa da amostra a ser analisada em função da temperatura, verificando a estabilidade térmica das mesmas. As análises de termogravimetria foram realizadas com equipamento TA Instruments TGS Q 5000 no CEIIMB (Biomateriais) da Universidade Federal de Itajubá. Para a realização das análises foram utilizadas massas dos polímeros puros, das matrizes contendo $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ e das matrizes contendo prata reduzida (Ag) em sua superfície. As amostras foram aquecidas até a temperatura de 1000 °C com taxa de aquecimento de 5 °C por minuto em atmosfera de nitrogênio com fluxo de gás de 25 mL.min⁻¹.

2.2.5 Redução dos íons metálicos

Os espectros de absorção na região do UV-Vis foram utilizados na determinação da concentração das soluções finais contendo íons Ag^+ para comprovação da eficiência das matrizes no processo de redução ($\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}$). As matrizes híbridas PMMA/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ e PCL/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, nas proporções descritas no tópico 2.1, foram irradiadas com luz ultravioleta por 2 h, provocando a oxidação da matriz polimérica e concomitantemente a redução do molibdênio ($\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{5+}$) resultando em uma mudança na coloração da fibra, que passou a ser de um tom azulado (Figura 2.2).

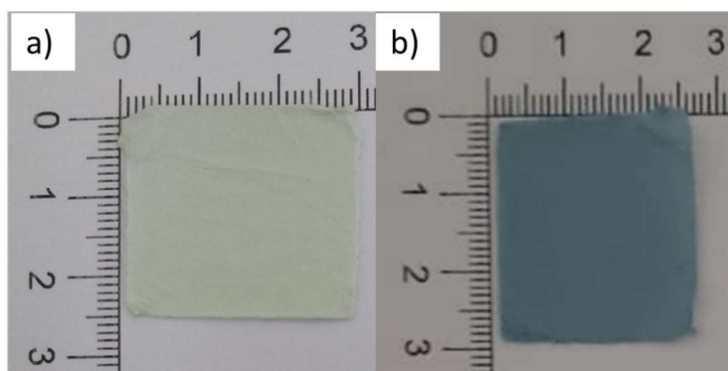


Figura 2.2: Fibras de PMMA/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 40 %: (a) anteriormente e (b) posteriormente irradiação de luz UV.

Posteriormente, as fibras foram inseridas em soluções contendo íons Ag^+ (todas em concentração 0,1 mol/L), que espontaneamente reduzem ($\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}$) e se depositam na superfície da fibra, demonstrando que os íons em questão apresentam potencial de redução maior que o

molibdênio. O potencial de redução adotado para o molibdênio é -0,08 V, de acordo com dados da literatura (YOUN et al., 2007) e o potencial de redução dos íons Ag^+ é +0,80 V.

As análises para determinação da concentração de íons metálicos em solução, foram realizadas por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível com espectrofotômetro Cary 50 Scan Uv-Visible Spectrophotometer. Para as fibras PMMA 30 %/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 20 % (m/m) e PCL 40 %/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 20 % (m/m) foram realizadas análises em triplicata da redução de íons Ag^+ , nos tempos de 24 – 48 – 72 – 96 – 120 h. As medidas foram obtidas no CEIIMB (Biomateriais), na Universidade Federal de Itajubá. A metodologia proposta é similar à descrita no trabalho de Wei e colaboradores (2018).

CAPÍTULO 3
RESULTADOS E DISCUSSÕES

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Formação das fibras a partir da técnica de eletrofiação

As fibras de PMMA e PCL com e sem o ácido fosfomolibdico foram obtidas por eletrofiação de acordo com o ajuste dos parâmetros de processo descritos nas Tabelas 2.1 e 2.2 no capítulo referente a Metodologia. As fibras foram produzidas com diferentes concentrações do ácido fosfomolibdico a fins de se comparar como a quantidade de ácido fosfomolibdico disponível na superfície das fibras influencia na eficiência dos processos de redução dos íons Ag^+ presentes em solução aquosa. Dessa forma, investigou-se também como a presença do ácido fosfomolibdico influenciou na variação dos parâmetros de processo durante a eletrofiação.

A produção das fibras de PMMA puro foi realizada com parâmetros fixos, inalterados durante o processo. Já a produção das as fibras PMMA/ $H_3PMO_{12}O_{40}$ 20 % (m/m) e PMMA/ $H_3PMO_{12}O_{40}$ 40 % (m/m) foi mais complexa, uma vez que o acréscimo do ácido fosfomolibdico às soluções poliméricas alteram suas condutividade e viscosidade e conseqüentemente o ajuste dos parâmetros de processo. Durante a eletrofiação das matrizes PMMA/ $H_3PMO_{12}O_{40}$ a solução polimérica gotejava de forma constante na direção do coletor, fazendo-se necessário o ajuste dos parâmetros de forma alternada, de modo a conseguir a produção das fibras e evitar o gotejamento da solução.

As fibras de PCL puro, assim como as de PMMA foram produzidas com os parâmetros de processo inalterados e fixos durante a eletrofiação. Por sua vez, as matrizes PCL/ $H_3PMO_{12}O_{40}$ 10 % (m/m), PCL/ $H_3PMO_{12}O_{40}$ 20 % (m/m) e PCL/ $H_3PMO_{12}O_{40}$ 30 % (m/m) foram produzidas fazendo-se necessário o ajuste dos parâmetros de processo para que fosse possível a obtenção de fibras ao final da eletrofiação, resultando em um processo mais trabalhoso e longo, uma vez que os fluxos utilizados variaram entre 0,2 e 0,3 mL/h. Os baixíssimos valores de fluxos foram utilizados para evitar o gotejamento da solução.

Diante do exposto, nota-se que o processo de produção das fibras é uma etapa bastante importante, pois os ajustes realizados durante eletrofiação, bem como as concentrações dos componentes que compõem as soluções influenciam diretamente em algumas características morfológicas, propriedades térmicas e físicas do material final.

3.2 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura

A morfologia das fibras poliméricas obtidas foi explorada pela técnica de MEV, que é importante para a análise da microestrutura das fibras. As imagens para as fibras de PMMA com e sem o ácido fosfomolibdico nas concentrações de 20 e 40 % estão representadas na Figura 3.1 em aproximações de 350 e 1200 X.

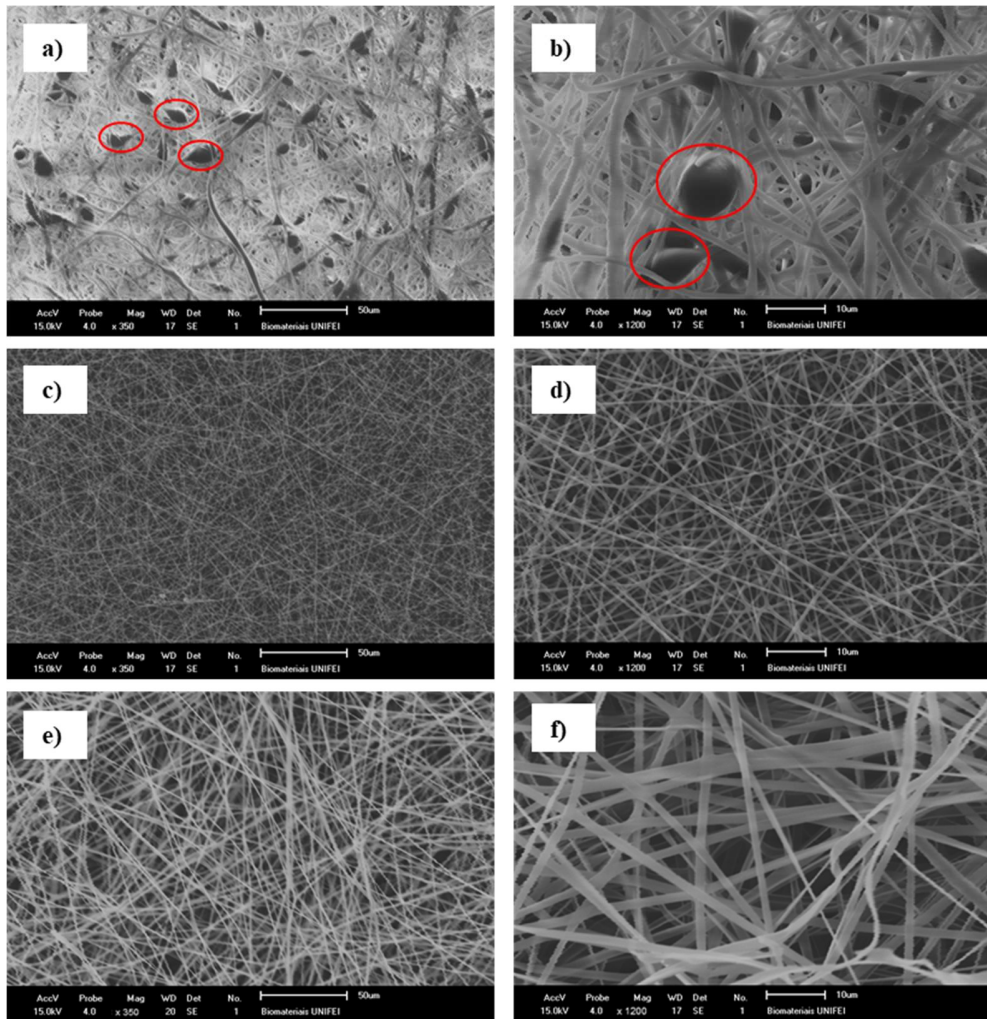


Figura 3.1: Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as fibras obtidas por eletrofiiação: (a) e (b) PMMA 30 % (m/v), (c) e (d) PMMA/H₃PMO₁₂O₄₀ 20 % (m/m), (e) e (f) PMMA/H₃PMO₁₂O₄₀ 40 % (m/m) (à esquerda fibras com aproximação de 350 X e à direita de 1200 X / gotas circuladas em vermelho).

Com base nas imagens obtidas, pôde-se observar a presença de gotas nas fibras de PMMA, diferentemente do que se observa nas matrizes híbridas que apresentam um formato cilíndrico, sem gotas ou defeitos. A presença de gotas em fibras poliméricas pode estar associada ao ajuste de alguns parâmetros ao longo do processo como, por exemplo, a concentração da solução preparada. Soluções de baixa concentração ou produzidas com polímeros de baixo peso molecular não são capazes de formar fibras contínuas, uma vez que não ocorre a interação necessária entre as cadeias poliméricas e o jato se quebra em gotículas. (KRIEGEL et al., 2008)

A ocorrência das gotas também pode estar atrelada aos parâmetros de processo como, distância entre a agulha e o coletor, o fluxo da bomba de alimentação e a tensão aplicada, cujos valores foram: 24 cm, 2,0 mL/h e 15 kV, respectivamente, para a obtenção das fibras de PMMA. De acordo com o descrito na literatura, distâncias muito pequenas não favorecem a evaporação total do solvente ao longo do trajeto da agulha ao coletor e distâncias muito grandes podem provocar instabilidade do jato polimérico, e conseqüentemente a formação de gotas nas fibras. (COSTA et al., 2012; PATANAIAK et al., 2007) A tensão aplicada na solução está diretamente associada à formação do cone de Taylor, que interfere na estabilidade do jato polimérico. A aplicação de uma tensão maior favorece o aumento da força elétrica da solução, que estabiliza o jato polimérico e evita a formação de gotas. (ANGAMMANA; JAYARAM, 2016; FONG; CHUN; RENEKER, 1999) Já o fluxo da solução que sai da seringa está relacionado com a velocidade que o material é transferido, interferindo na forma do cone de Taylor e conseqüentemente contribuindo para formação de defeitos. (KUMAR et al., 2014; SILL; VON RECUM, 2008) Portanto, a associação dos parâmetros descritos, de elevada distância, baixo fluxo e baixa tensão na produção das fibras de PMMA podem ter resultado na formação das gotas. A ausência de gotas das matrizes híbridas e uma maior uniformidade das fibras obtidas, pode ser justificada pela presença do $H_3PMo_{12}O_{40}$ na solução, que contribui para o aumento de cargas elétricas na superfície do jato, tornando-o mais estável sob efeito de um campo elétrico. (HUANG et al., 2003)

Foram realizadas medidas dos diâmetros de cada sistema polimérico e os valores médios (calculados a partir de 20 medidas) se encontram descritos na Tabela 3.1 Para as fibras de PMMA o tamanho médio dos diâmetros foi de $1,26 \pm 0,5 \mu m$, para as fibras PMMA/ $H_3PMo_{12}O_{40}$ 20 % (m/m) foi $0,51 \pm 0,1 \mu m$ e para as fibras PMMA/ $H_3PMo_{12}O_{40}$ 40 % (m/m) foi de $1,59 \pm 0,4 \mu m$. A adição do $H_3PMo_{12}O_{40}$ proporcionou uma mudança significativa nos diâmetros das fibras, mas não seguiu um padrão, observando-se que concentrações de $H_3PMo_{12}O_{40}$ à 20 % (m/m) acarretou em uma diminuição dos diâmetros enquanto que para concentrações de $H_3PMo_{12}O_{40}$ à 40 % (m/m) houve um certo aumento.

Tabela 3.1: Diâmetro médio das matrizes de PMMA com H₃PMO₁₂O₄₀ obtidas a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura com aproximações de 1200 e 3000 X.

| Fibras | Média dos diâmetros μm |
|---|---|
| PMMA | 1,26 \pm 0,5 |
| PMMA 30 %/H ₃ PMO ₁₂ O ₄₀ 20 % | 0,51 \pm 0,1 |
| PMMA 30 %/H ₃ PMO ₁₂ O ₄₀ 40 % | 1,59 \pm 0,4 |

Essa variação pode estar associada à alteração dos parâmetros de solução, uma vez que a incorporação do H₃PMO₁₂O₄₀ às matrizes interfere na viscosidade e condutividade da mesma e em como as cadeias poliméricas vão se entrelaçar para dar origem às fibras.

Parâmetros de processo também podem influenciar na variação do diâmetro, como: fluxo, tensão aplicada e distância da agulha ao coletor. As soluções preparadas para produção das matrizes com 20 e 40 % (m/m) de H₃PMO₁₂O₄₀ apresentaram visivelmente uma redução da sua viscosidade, portanto, o fluxo para a produção de ambas as fibras foi menor em comparação com fluxo utilizado no processo de produção das fibras de PMMA, com o intuito de evitar o gotejamento da solução sobre as fibras que se formavam no coletor. No entanto, fluxos menores tendem a favorecer a formação de fibras com diâmetros menores.

Considerando-se a tensão aplicada, valores elevados do potencial elétrico favorecem fibras com diâmetros menores. (SILL; VON RECUM, 2008) O potencial elétrico na produção das fibras de PMMA foi de 15 kV, para a matriz com H₃PMO₁₂O₄₀ 20 % (m/m) foi na faixa de 17-19 kV e para a matriz com H₃PMO₁₂O₄₀ 40 % (m/m), entre 13-15 kV. Tendo em vista tais valores, o maior potencial elétrico para a produção das fibras para a solução com H₃PMO₁₂O₄₀ 20 % (m/m) pode justificar o menor diâmetro, diferentemente para as fibras produzidas a partir da solução com H₃PMO₁₂O₄₀ 40 % (m/m), com maiores valores de diâmetro. A distância entre o bico injetor e o coletor foi praticamente a mesma no processo de obtenção de todas as fibras, portanto não foi utilizada para justificar a variação dos diâmetros. Para as fibras de PMMA foi utilizada uma distância de 24 cm e para as fibras produzidas com H₃PMO₁₂O₄₀ 20 e 40 % (m/m) uma distância de 23 cm.

As imagens de MEV para fibras de PCL produzidas com e sem H₃PMO₁₂O₄₀ podem ser observadas na Figura 3.2, todas em aproximações de 1200 X. As fibras de PCL na Figura 3.2 (a), não apresentam uniformidade com relação aos diâmetros e espessuras, no entanto não é possível

notar gotas ou defeitos ao longo da sua extensão. Já as matrizes híbridas exibem uma tendência de irregularidade conforme a concentração de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ aumenta. As matrizes com $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 10 % (m/m) representadas na Figura 3.2 (b), não apresentam defeitos ou gotas, mas apresentam fibras com diferentes diâmetros. As matrizes com $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 20 % (m/m) (Figura 3.2 (c)) apresentam várias gotas e grandes aglomerados de polímero ao longo das fibras e as matrizes com $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 30 % (m/m) apresentam fibras com um aspecto de material fundido, como observado na Figura 3.2 (d).

As irregularidades como as gotas e aglomerados de polímeros podem ser justificadas com os ajustes dos parâmetros durante a eletrofiação, dando destaque aos parâmetros de processo e solução. O acréscimo do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ às soluções para o preparo das matrizes híbridas influencia em uma redução da viscosidade, assim como foi observado para as soluções com PMMA. O $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ é considerado um forte ácido de Bronsted, portanto sua presença nas soluções preparadas acidifica o meio e influencia na interação entre as cadeias poliméricas e consequentemente na viscosidade. Com soluções pouco viscosas, os fluxos foram ajustados para valores de 0,3 mL/h para as matrizes com $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 10 % (m/m) e 0,2 mL/h para as matrizes com $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 20 e 30 % (m/m), juntamente com uma alta tensão aplicada de 25 kV. O ajuste dos parâmetros foi realizado com o intuito de evitar gotejamento da solução nas fibras que se formavam e depositavam sobre o coletor, de forma a obter fibras com a melhor morfologia possível. No entanto, a combinação de um baixo fluxo com um elevado potencial, resulta na instabilidade do jato, levando a formação dos defeitos. (BHARDWAJ; KUNDU, 2010; COSTA et al., 2012)

A matriz PCL/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 30 % (m/m) apresenta aspecto fundido, com ausência de fibras cilíndricas, indicando que a maior quantidade de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ adicionada à solução contribui para obtenção de uma matriz polimérica com uma morfologia completamente irregular. A elevada tensão aplicada, 25 kV, e alta concentração do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ contribuem para que as forças repulsivas das cargas elétricas superem as forças viscoelásticas, quebrando o jato polimérico e resultando na obtenção de fibras maiores e irregulares. (LASPRILLA-BOTERO; ÁLVAREZ-LÁINEZ; LAGARON, 2018)

No entanto, poliésteres como o PCL são polímeros mais suscetíveis à degradação hidrolítica, que é catalisada em meio ácido. Portanto, a presença de moléculas de água na amostra combinado ao baixo pH da solução (provocado pela presença do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) pode proporcionar

a hidrólise do PCL durante o armazenamento da solução antes do processo de eletrofiação, o que acarreta na diminuição da massa molar do polímero e consequentemente dificulta o processo de eletrofiação e formação das fibras, resultando em uma matriz polimérica de aspecto fundido como observado na Figura 3.2 (d). (GHOBEIRA et al., 2018)

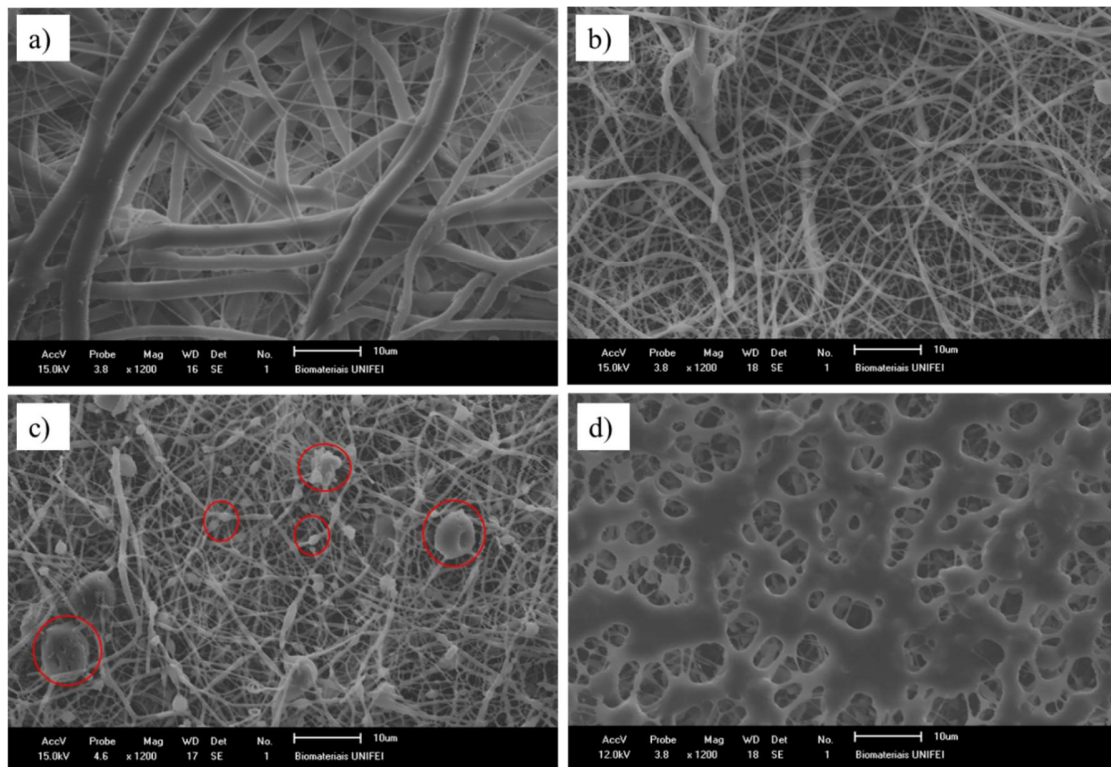


Figura 3.2: Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as fibras obtidas por eletrofiação em aproximações de 1200 X: a) PCL 40 % (m/v), b) PCL/H₃PMo₁₂O₄₀ 10 % (m/m), c) PCL/ H₃PMo₁₂O₄₀ 20 % (m/m) e d) H₃PMo₁₂O₄₀ 30 % (m/m) (gotas circuladas em vermelho).

Com base nas imagens de MEV obtidas para as matrizes com PCL, foram realizadas as medidas dos diâmetros das fibras, bem como seus valores médios foram calculados (Tabela 3.2). As fibras de PCL apresentaram forma cilíndrica bem definida e diâmetros com uma distribuição de tamanhos diferentes, com valores médios de $286,9 \pm 90,1$ nm e $2,2 \pm 0,4$ µm. A incorporação do H₃PMo₁₂O₄₀ às matrizes resultou em uma redução dos diâmetros para escala nanométrica, possivelmente devido ao aumento da condutividade da solução, que tende a provocar esse efeito. O aumento da condutividade causa um alongamento do jato, proveniente da maior repulsão entre as cargas, o que resulta em fibras de menores diâmetros. A combinação dos parâmetros de processo, baixos valores de fluxo e elevada tensão aplicada, também contribuem para a redução

dos diâmetros das matrizes híbridas. (COSTA et al., 2012) O diâmetro médio para as matrizes de PCL/H₃PMo₁₂O₄₀ 10 % (m/m) e PCL/H₃PMo₁₂O₄₀ 20 % (m/m) são 518,3 ± 263,5 e 401,5 ± 134,6 nm, respectivamente. Já para as matrizes PCL/H₃PMo₁₂O₄₀ 30 % (m/m) não foi possível realizar medições dos diâmetros, uma vez que as matrizes apresentaram aspectos muito irregulares.

Tabela 3.2: Diâmetro médio das matrizes de PCL com H₃PMo₁₂O₄₀ obtidas a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura com aproximação de 2400 X.

| Fibras | Medida dos diâmetros |
|---|---------------------------------------|
| PCL | 286,9 ± 90,1 nm 2,2 ± 0,4 µm |
| PCL/H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ 10 % | 518,3 ± 263,5 nm |
| PCL/H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ 20 % | 401,5 ± 134,6 nm |
| PCL/H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ 30 % | Não foi possível obtenção dos valores |

Tendo em vista que o intuito da produção das matrizes híbridas é a remoção/redução de íons Ag⁺ presentes em soluções aquosas, espera-se que fibras com menores diâmetros representem um material mais eficiente, uma vez que quanto menor o diâmetro, maior a superfície de contato, o que proporciona uma interação das fibras com maior quantidade de íons Ag⁺. Outro importante fator além da elevada área superficial, diz respeito a distribuição do ácido fosfomolibdico ao longo das fibras e da sua disponibilidade nas superfícies, favorecendo a interação com os íons Ag⁺ em solução.

3.2 Medida de ângulo de contato da água com a superfície do material

As medidas de ângulo de contato da água com as superfícies das fibras forneceram informações a respeito da hidrofília ou hidrofobia das mesmas. Portanto, quanto maior o valor do ângulo de contato (valores entre $90 < \theta \leq 180$), maior a característica hidrofóbica da superfície do material proporcionando menor interação da gota com a superfície do mesmo, e quanto menor o valor do ângulo de contato (valores entre $0 \leq \theta < 90$) mais hidrofílico é o material, resultando em uma interação maior entre a superfície do material e a gota de água. (KARKI et al., 2019; MARY VIJILA; RAJEEV KUMAR; JAYARAJ, 2019; VALENTE et al., 2019; ZHU et al., 2019). Existem também materiais com superfícies que podem ser classificados como superhidrofóbicos,

devido aos elevados valores de ângulo de contato, superiores a 150° . (LEE; DEKA; AN, 2019; MA et al., 2007; XUE et al., 2019) Materiais que sofrem algum tipo de modificação, como a incorporação de outros componentes à sua superfície podem apresentar valores de ângulo de contato alterados (GHOSAL et al., 2014), como as matrizes do trabalho em questão.

A Figura 3.3 apresenta as imagens obtidas das gotículas de água sobre a superfície das fibras de PMMA com e sem $H_3PMO_{12}O_{40}$ e as médias dos ângulos obtidos estão dispostos na Tabela 3.3. Para as fibras de PMMA, a medida do ângulo de contato é $118,6 \pm 6$ o que caracteriza sua superfície como hidrofóbica e condiz com resultados descritos na literatura.(URA et al., 2019) As médias dos ângulos de contato para as matrizes PMMA/ $H_3PMO_{12}O_{40}$ 20 % (m/m) e PMMA/ $H_3PMO_{12}O_{40}$ 40 % (m/m) foram $92,1 \pm 5$ e $91,5 \pm 1$, respectivamente.

Tabela 3.3: Medidas de ângulo de contato das fibras com a água (média de 10 valores).

| Fibras | Medidas de ângulo de contato |
|--------------------------------|-------------------------------------|
| PMMA | $118,6 \pm 6$ |
| PMMA/ $H_3PMO_{12}O_{40}$ 20 % | $92,1 \pm 5$ |
| PMMA/ $H_3PMO_{12}O_{40}$ 40 % | $91,5 \pm 1$ |

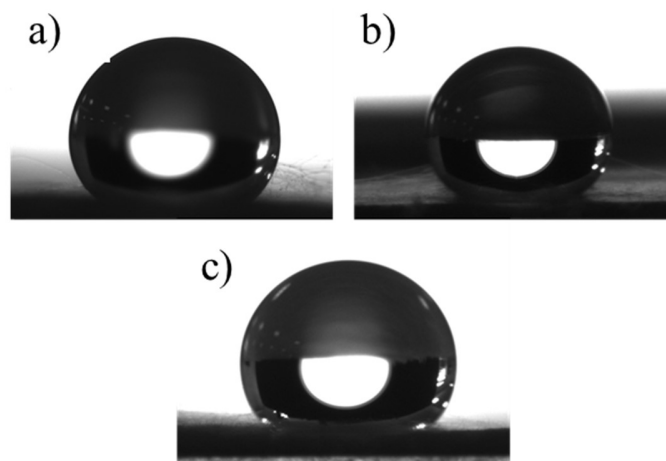


Figura 3.3: Imagens de gotas de água na superfície das fibras: a) PMMA 30 % (m/v), b) PMMA/ $H_3PMO_{12}O_{40}$ 20 % (m/m), c) PMMA/ $H_3PMO_{12}O_{40}$ 40 % (m/m).

A partir das medidas pôde-se observar que a variação na concentração do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ não proporciona uma mudança significativa nos ângulos de contato, porém, ambas as matrizes contendo o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ incorporado em suas superfícies apresentaram ângulos de contato com valores reduzidos quando comparados com o ângulo de contato para a fibra de PMMA puro. Essa redução pode estar atrelada a afinidade do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ com a água, proporcionando maior contato da gota com a superfície das matrizes. Portanto, as matrizes híbridas apresentaram menor caráter hidrofóbico quando comparadas com fibras de PMMA, e outros trabalhos descritos na literatura evidenciam essa característica. Matrizes produzidas com o PMMA e um segundo componente capaz de interagir com moléculas de água apresentam superfície com maior caráter hidrofílico. (CHEN et al., 2009; ESMI et al., 2019)

Para as fibras de PCL com $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, não foi possível obter os valores de ângulo de contato, uma vez que as gotículas de água depositadas na superfície das fibras adsorviam rapidamente, indicando alta hidroflicidade da matriz. O fato das matrizes PCL/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ apresentarem morfologia irregular, como observado nas imagens de MEV na seção 3.1, somado ao fato de que as fibras após serem armazenadas por um período apresentaram aspecto quebradiço, podem ter contribuído para inviabilidade das medidas do ângulo de contato.

Para o trabalho em questão, o fato de as matrizes híbridas PMMA/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ apresentarem maior interação com a água representam uma grande vantagem, uma vez que facilita o contato da matriz com íons Ag^+ presentes na solução aquosa, contribuindo para o processo de recuperação e redução dos íons ($\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}$).

3.3 Caracterização das fibras por FTIR-ATR

A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi utilizada para identificação de bandas características dos polímeros PMMA e PCL e suas interações com o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ em diferentes concentrações, bem como a identificação das bandas características do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. A análise do espectro de FTIR-ATR para as fibras de PMMA pura, apresentado na Figura 3.4, permite a identificação de bandas características do polímero e as atribuições para cada banda estão definidas na Tabela 3.4.

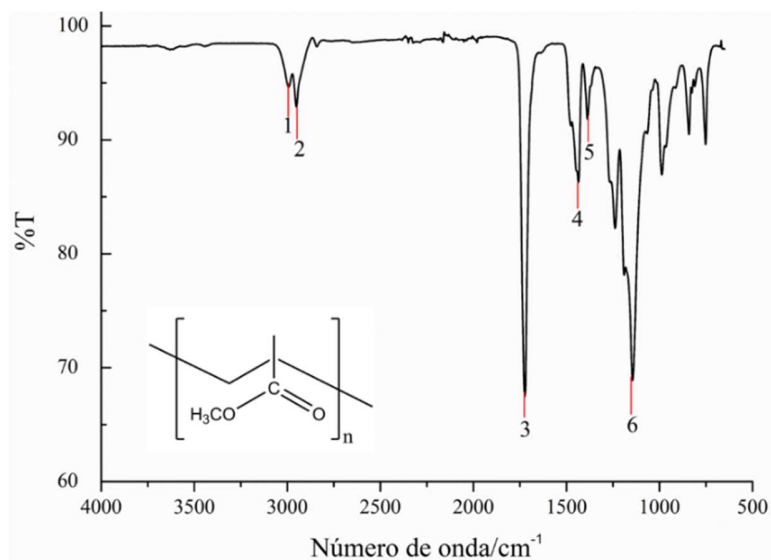


Figura 3.4: Espectro de FTIR-ATR para as fibras de PMMA 30 % (m/v) na região de 4000 a 500 cm^{-1} .

Tabela 3.4: Atribuições das principais bandas para o polímero PMMA.

| Modos vibracionais | Número de onda (cm^{-1}) | Atribuições |
|--------------------|-------------------------------------|--------------------|
| 1 e 2 | 3001 e 2946 | $\nu\text{C-H}$ |
| 3 | 1723 | $\nu\text{C=O}$ |
| 4 e 5 | 1435 e 1389 | $\delta\text{C-H}$ |
| 6 | 1149 | $\nu\text{C-O}$ |

Bandas na região de 3001 a 2946 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento $\nu\text{C-H}$ e para os grupamentos $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2$ respectivamente. O estiramento $\nu\text{C=O}$ na região de 1723 cm^{-1} é proveniente do grupamento éster, assim como o estiramento $\nu\text{C-O}$ em 1149 cm^{-1} . O ombro presente na banda localizada em 1149 cm^{-1} é resultado do acoplamento dos estiramentos assimétricos $\nu\text{C-C(=O)-O}$ e $\nu\text{O-C-C}$, característico de ésteres. (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005) As bandas localizadas nas regiões de 1435 e 1389 cm^{-1} são absorções de dobramento características dos grupamentos $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$ respectivamente.

O espectro para o polímero PCL e suas principais bandas, identificadas na Tabela 3.5, estão exibidas na Figura 3.5. As bandas em 2947 e 2861 cm^{-1} são referentes ao estiramento $\nu\text{C-H}$ simétrico e assimétrico para o grupamento $-\text{CH}_2$. A banda de grande intensidade em 1721 cm^{-1}

está relacionada ao $\nu\text{C}=\text{O}$ característica de ésteres, bem como as bandas em 1041, 1167 e 1240 cm^{-1} atribuídas ao $\nu\text{C}-\text{O}$. (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005) A banda em 1367 cm^{-1} é característica do dobramento assimétrico e a banda 1475 cm^{-1} para dobramento simétrico para o grupamento $-\text{CH}_2$.

Tabela 3.5: Atribuições das principais bandas para o polímero PCL.

| Modos vibracionais | Número de onda (cm^{-1}) | Atribuições |
|--------------------|-------------------------------------|---------------------------|
| 1, 2 | 2947, 2861 | $\nu\text{C}-\text{H}$ |
| 3 | 1721 | $\nu\text{C}=\text{O}$ |
| 4,5 | 1475, 1367 | $\delta\text{C}-\text{H}$ |
| 6, 7, 8 | 1240, 1167, 1041 | $\nu\text{C}-\text{O}$ |

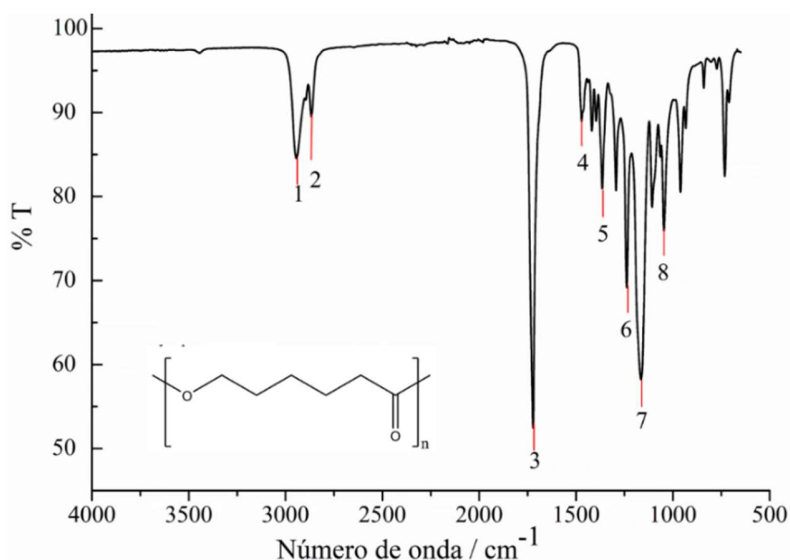


Figura 3.5: Espectro de FTIR-ATR para as fibras de PCL 40 % (m/v) na região de 4000 a 500 cm^{-1} .

A partir do espectro de FTIR-ATR representado na Figura 3.6 (a), pode-se identificar as principais bandas características para o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (Tabela 3.6). De acordo com dados obtidos da literatura, o aparecimento das bandas em 1055, 954, 875 e 743 cm^{-1} podem ser atribuídas aos estiramentos $\nu\text{P}-\text{O}_a$, $\nu\text{Mo}-\text{O}_d$, $\nu\text{Mo}-\text{O}_c-\text{Mo}$ e $\nu\text{Mo}-\text{O}_b-\text{Mo}$ respectivamente. (CHEN et al., 2013) Os oxigênios presentes em estruturas do tipo Keggin, representado na Figura 3.6 (b), são classificados de diferentes maneiras: O_d representa oxigênios terminais, ligados a um único átomo de

molibdênio; O_c representam oxigênios de compartilhamento de canto conectados a unidades de Mo_3O_{13} ; O_b representa oxigênios de compartilhamento de borda conectados em átomos de molibdênio que formam o octaedro e O_a representa os oxigênios conectados diretamente aos átomos de fósforo central, em uma estrutura tetraédrica. (MALLIK et al., 2006) A banda larga destacada em 1, é referente ao estiramento -OH devido a presença de água na amostra.

Tabela 3.6: Atribuições das bandas características do $H_3PMo_{12}O_{40}$.

| Modos vibracionais | Número de onda (cm^{-1}) | Atribuições |
|--------------------|------------------------------|-----------------|
| 1 | 3500 | νOH |
| 2 | 1055 | $\nu P-O_a$ |
| 3 | 954 | $\nu Mo-O_d$ |
| 4 | 875 | $\nu Mo-O_c-Mo$ |
| 5 | 743 | $\nu Mo-O_b-Mo$ |

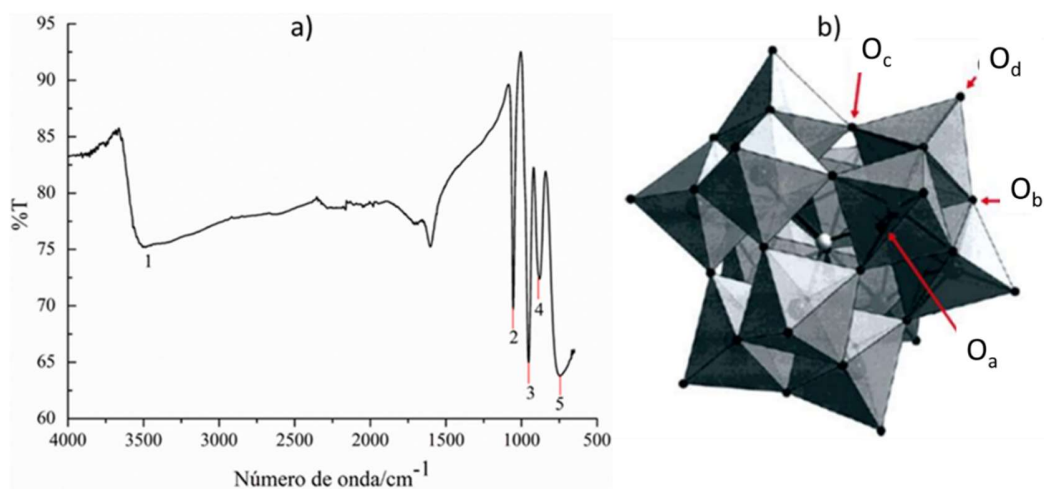


Figura 3.6: (a) Espectro de FTIR-ATR do $H_3PMo_{12}O_{40}$ na região de 4000 a 500 cm^{-1} e (b) estrutura do polioxometalato do tipo Keggin.

Para as matrizes híbridas PMMA/ $H_3PMo_{12}O_{40}$, o espectro representado na Figura 3.7 auxilia na identificação da interação entre polímero e ácido fosfomolibdico, enquanto que na Tabela 3.7 estão descritas e identificadas as principais bandas das matrizes em questão. As bandas referentes aos estiramentos $\nu C=O$ e $\nu C-O$, características de ésteres, estão localizadas em 1723 e 1149 cm^{-1} , respectivamente, e bandas em 1432 e 1384 cm^{-1} relacionadas ao dobramento $\delta C-H$,

referentes ao PMMA. Já as bandas localizadas em 1060, 953, 878 e 799 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos $\nu\text{P-O}_a$, $\nu\text{Mo-O}_d$, $\nu\text{Mo-O}_c\text{-Mo}$ e $\nu\text{Mo-O}_b\text{-Mo}$ respectivamente, características do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ e que, portanto, comprovam sua presença na matriz.

Analisando-se os números de onda atribuídos à matriz PMMA/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ e os números de onda referentes ao PMMA e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ descritos na Tabela 3.7, observa-se o deslocamento de alguns cm^{-1} para algumas bandas específicas. Para o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, as bandas referentes aos estiramentos $\nu\text{P-O}_a$ e $\nu\text{Mo-O}_b\text{-Mo}$ apresentaram variação de 1055 para 1060 cm^{-1} e de 743 para 799 cm^{-1} respectivamente, indicando que pode ter ocorrido interação do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ com o PMMA. Levando-se em consideração o PMMA, pode-se observar a presença de um ombro em 1661 cm^{-1} , próximo à banda referente ao estiramento $\nu\text{C=O}$ em 1723 cm^{-1} . Portanto, o maior deslocamento observado para o grupamento $\text{-Mo-O}_b\text{-Mo}$ pode estar associado à sua interação com o grupamento C=O do PMMA, enquanto que a alteração observada para o estiramento relacionado ao grupamento -P-O_a pode estar associada à uma distorção da estrutura devido a interação PMMA/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

Tabela 3.7: Atribuições das bandas características para matrizes de PMMA com $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

| Modos vibracionais | Atribuições | Número de onda (cm^{-1}) | | |
|-----------------------|------------------------------|-------------------------------------|------------|--|
| | | Matriz | PMMA | $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ |
| 1 | $\nu\text{C=O}$ | 1723 | 1723 | - |
| 2 | ombro | 1661 | - | - |
| 3,4 | $\delta\text{C-H}$ | 1432, 1384 | 1435, 1389 | - |
| 5 | $\nu\text{C-O}$ | 1149 | 1149 | - |
| 6 | $\nu\text{P-O}_a$ | 1060 | - | 1055 |
| 7 | $\nu\text{Mo-O}_d$ | 953 | - | 954 |
| 8 | $\nu\text{Mo-O}_c\text{-Mo}$ | 878 | - | 875 |
| 9 | $\nu\text{Mo-O}_b\text{-Mo}$ | 799 | - | 743 |

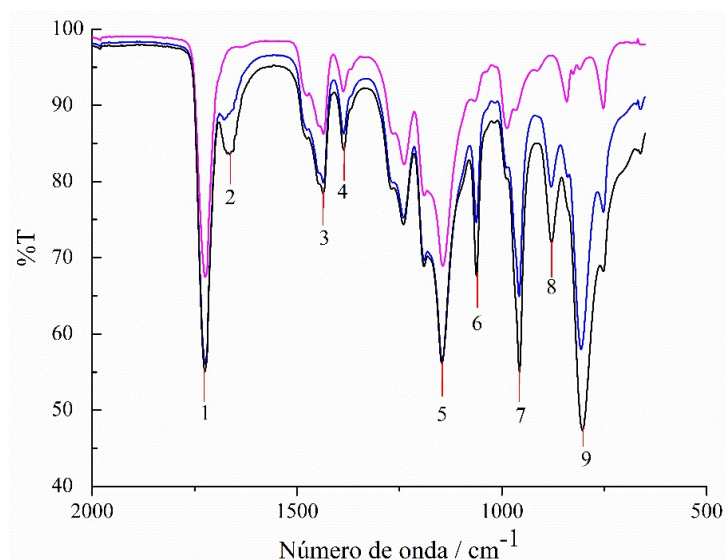


Figura 3.7: Espectro de FTIR-ATR das fibras de: (rosa) PMMA 30 % (m/v), (azul) PMMA/H₃PMo₁₂O₄₀ 20 % (m/m) e (preto) PMMA/H₃PMo₁₂O₄₀ 40 % (m/m) na região de 2000 a 900 cm⁻¹.

Analisando os espectros das matrizes híbridas de PCL com diferentes concentrações de H₃PMo₁₂O₄₀ (Figura 3.8), observa-se alterações em bandas específicas, listadas na Tabela 3.8, que podem demonstrar a ocorrência de interação entre ambos os componentes. O estiramento associado ao grupamento -C-O do PCL apresenta uma variação acentuada de 1041 cm⁻¹ para 1063 cm⁻¹, enquanto que para o H₃PMo₁₂O₄₀ os estiramentos νP-O_a e νMo-O_b-Mo deslocam-se de 1055 para 1040 cm⁻¹ e 743 para 802 cm⁻¹ respectivamente. Esses deslocamentos podem ser atribuídos à interações entre os grupamentos -C-O do polímero com o grupamento -Mo-O_b-Mo e a alteração observada para o grupamento P-O_a pode ser associada à distorção da estrutura devido a interação PCL/H₃PMo₁₂O₄₀.

Tabela 3.8: Atribuições das bandas características para matrizes de PCL com H₃PMo₁₂O₄₀.

| Modos vibracionais | Atribuições | Número de onda (cm ⁻¹) | | |
|--------------------|------------------------|------------------------------------|------------------|--|
| | | Matriz | PCL | H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ |
| 1 | vC=O | 1718 | 1721 | - |
| 2,3 | δC-H | 1471, 1366 | 1475, 1367 | - |
| 4, 5, 6 | vC-O | 1240, 1161, 1063 | 1240, 1167, 1041 | - |
| 7 | vP-O | 1040 | - | 1055 |
| 8 | vMo-O _d | 956 | - | 954 |
| 9 | vMo-O _c -Mo | 879 | - | 875 |
| 10 | vMo-O _b -Mo | 802 | - | 743 |

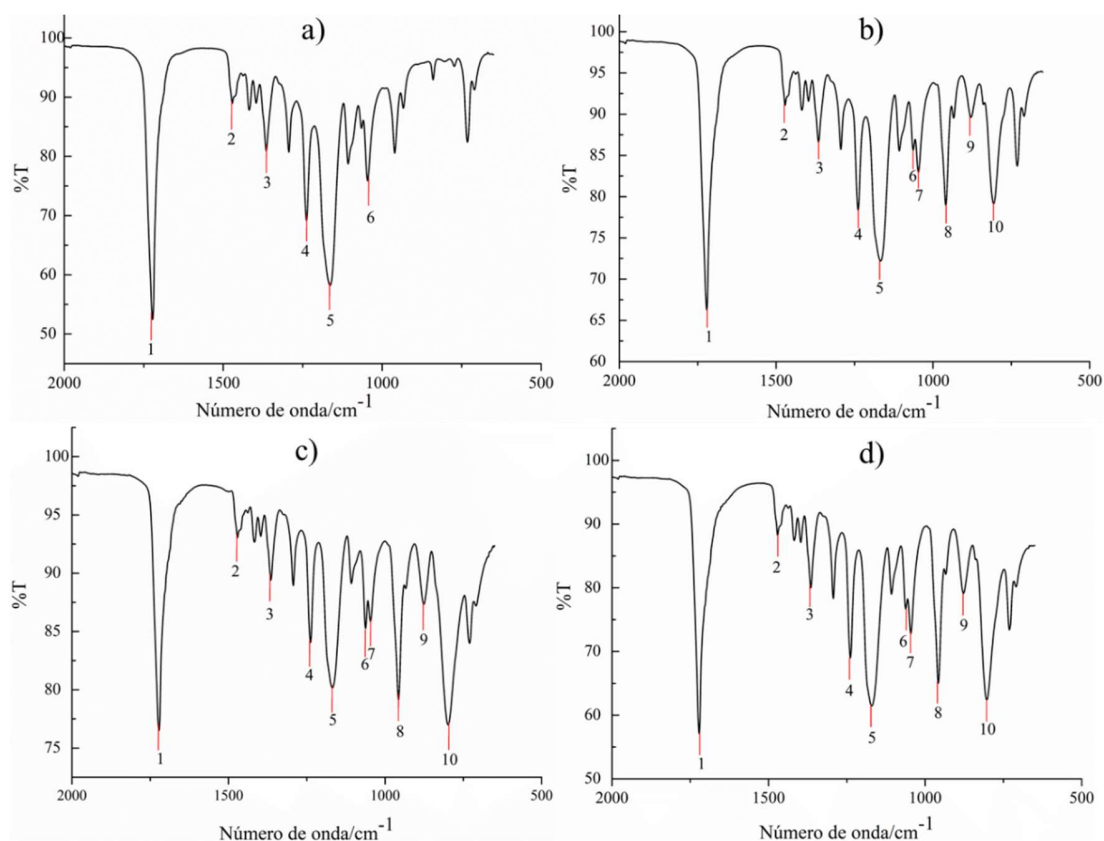


Figura 3.8: Espectro de FTIR-ATR para a fibra de PCL e matrizes híbridas na região de 2000 a 900 cm⁻¹, a) fibra de PCL 40% (m/v), b) PCL/H₃PMo₁₂O₄₀ 10 % (m/m), c) PCL/H₃PMo₁₂O₄₀ 20 % (m/m), d) PCL/H₃PMo₁₂O₄₀ 30 % (m/m).

3.4 Análise Termogravimétrica (TG)

Para realizar a caracterização térmica das fibras foram realizadas análises de termogravimetria (TG), bem como suas derivadas (dTG), com as quais o objetivo é investigar como o acréscimo do $H_3PMo_{12}O_{40}$, em diferentes proporções, influencia na estabilidade térmica das mesmas. De acordo com dados da literatura, o termograma das fibras de PMMA e sua derivada (Figura 3.9), evidenciam a ocorrência de dois eventos característicos de degradação: o primeiro evento com temperaturas próximas de 200-290 °C proveniente a cisão homolítica da cadeia polimérica, de forma aleatória, gerando monômeros e radicais, e um segundo evento com temperaturas próximas de 300-400 °C que proporciona a clivagem desses radicais formando novos radicais que são rapidamente degradados. (SIMÕES et al., 2019)

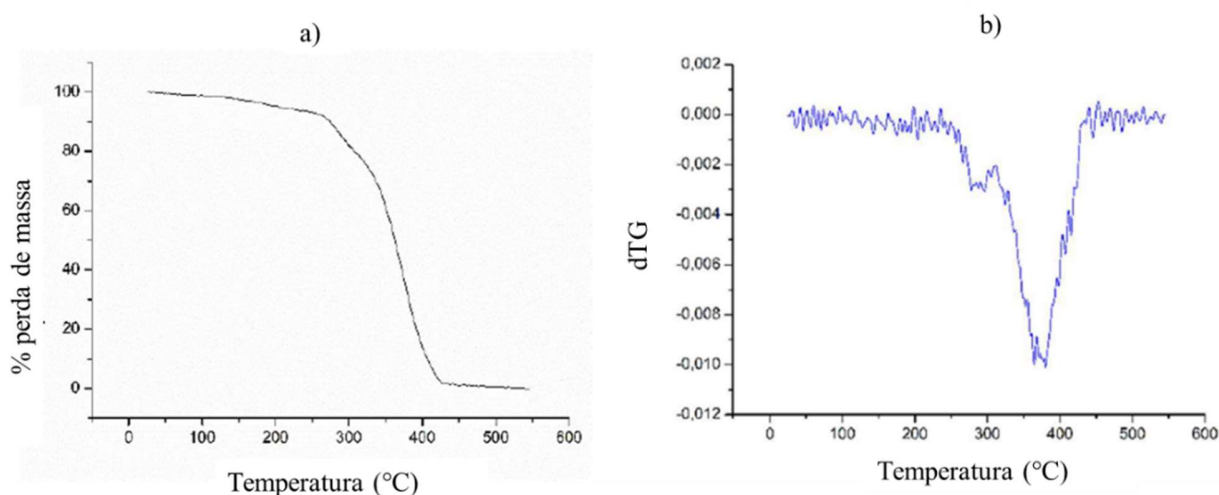


Figura 3.9: Análise térmica para as fibras de PMMA: curvas a) TG e b) dTG. (SIMÕES, 2019)

A partir do termograma da Figura 3.10, obtido para as matrizes PMMA/ $H_3PMo_{12}O_{40}$ 20 % (m/m), pode-se observar que o primeiro evento ocorreu até uma temperatura de 130 °C, que pode estar associada a perda de moléculas de água presentes na amostra. Um segundo evento ocorreu em temperaturas próximas de 230-400 °C e dTG em 356 °C, que está relacionado a formação dos monômeros e radicais livres provenientes do processo de despolimerização do PMMA. Um terceiro e um quarto evento ocorrem nas faixas de 550-610 °C e 720-900 °C respectivamente, referente à degradação do $H_3PMo_{12}O_{40}$ presente nas matrizes. (FARHADI et al., 2017; MOUANNI et al., 2019)

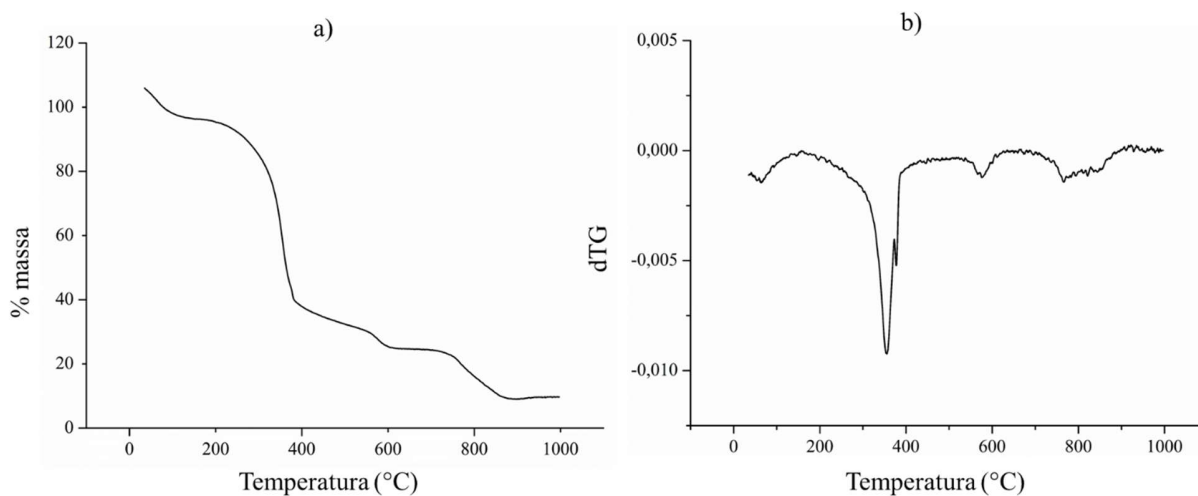


Figura 3.10: Análise térmica para a matriz PMMA/H₃PMo₁₂O₄₀ 20 % (m/m): a) TG na faixa de 25 – 1000 °C e b) curva de dTG.

O termograma para as matrizes PMMA/H₃PMo₁₂O₄₀ 40 % (m/m) (Figura 3.11) apresenta um perfil similar à matriz com 20 % do H₃PMo₁₂O₄₀, com um primeiro evento ocorrendo até uma temperatura de aproximadamente 130 °C, gerando uma pequena perda de massa, um segundo evento na faixa de 270-365 °C com dTG em 353 °C que diz respeito a despolimerização do PMMA e eventos em 505-610 e 735-940 °C que caracterizam a degradação do H₃PMo₁₂O₄₀.

Pode-se observar que o aumento da concentração de H₃PMo₁₂O₄₀ para 40 % nas matrizes resulta em um aumento na temperatura inicial do segundo evento referente à degradação do PMMA representado no termograma, em comparação com os termogramas das matrizes PMMA/H₃PMo₁₂O₄₀ 20 % (m/m) e das fibras de PMMA. Esse aumento da temperatura demonstra que as matrizes PMMA/H₃PMo₁₂O₄₀ 40 % (m/m) apresentam maior estabilidade térmica, o que condiz com alguns trabalhos descritos na literatura que demonstram maior estabilidade térmica do PMMA quando incorporado com partículas inorgânicas de ZnO. (AGRAWAL et al., 2010; JAPIC; MARINŠEK; OREL, 2016)

O aumento da estabilidade térmica pode estar associado à interação entre o grupamento C=O do PMMA com o H₃PMo₁₂O₄₀ (como observado nos resultados de infravermelho na Seção 3.3), o que dificulta a cisão da cadeia polimérica e conseqüentemente sua degradação. No entanto, observa-se que no fim do termograma para as matrizes PMMA/H₃PMo₁₂O₄₀ 20 % e

PMMA/H₃PMo₁₂O₄₀ 40 %, existe 9,7 e 7,5 % de massa residual, possivelmente referente ao MoO₃ formado com o colapso da estrutura Keggin. (LI et al., 2018)

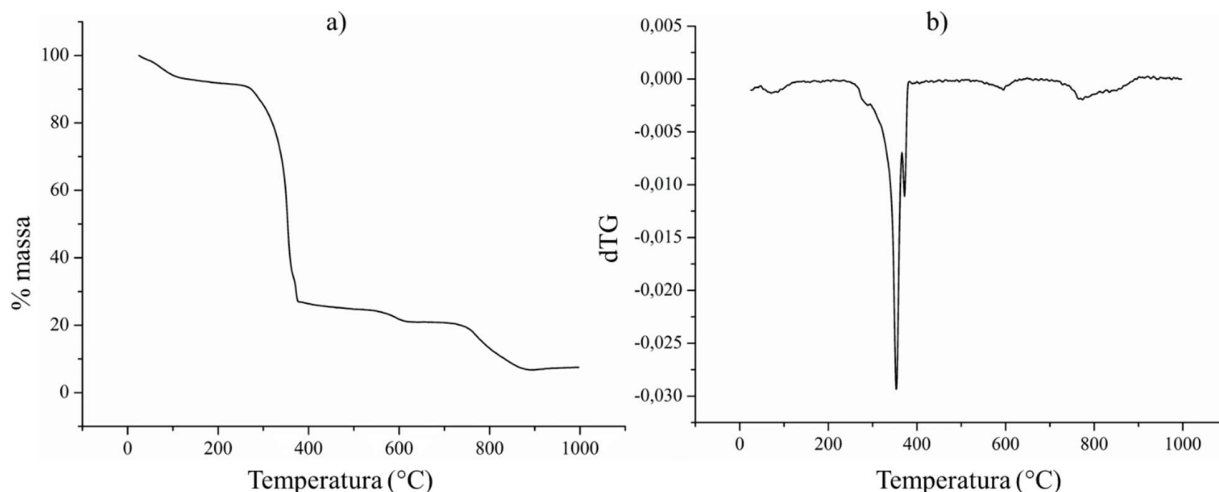


Figura 3.11: Análise térmica para a matriz PMMA/H₃PMo₁₂O₄₀ 40 % (m/m): a) TG na faixa de 25 – 1000 °C e b) curva de dTG.

Logo, foram obtidos termogramas para as matrizes híbridas com H₃PMo₁₂O₄₀ após sua utilização na redução de Ag⁺ em solução aquosa. A Figura 3.12 representa as curvas de TG e dTG para o sistema PMMA/H₃PMo₁₂O₄₀ 20 % (m/m) contendo prata metálica em sua superfície, a partir do qual pode-se observar um evento de decomposição da cadeia polimérica e formação de subprodutos com temperaturas próximas de 260 – 400 °C e dTG em 356 °C e outro evento com temperaturas próximas de 710-970 °C representando uma pequena perda de massa. Já para o sistema PMMA/H₃PMo₁₂O₄₀ 40 % (m/m) com prata, é possível observar a partir do termograma da Figura 3.13 um evento de decomposição polimérica e formação dos subprodutos na faixa de 200 – 420 °C com dTG em 330 °C e uma pequena variação entre 790 – 900 °C. A partir dos dados observados nos termogramas dos sistemas contendo prata metálica, observa-se que houve uma perda de massa pequena na faixa de temperatura entre 500 – 900 °C característica da degradação do H₃PMo₁₂O₄₀, pois a prata pode ter contribuído para estabilização da estrutura Keggin.

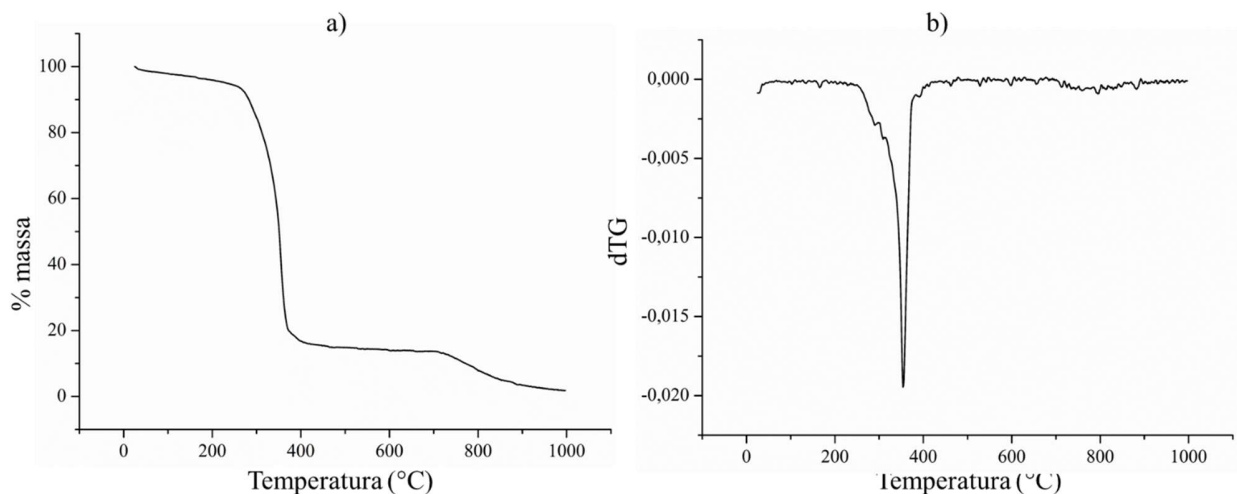


Figura 3.12: Análise térmica para a matriz PMMA/H₃PMO₁₂O₄₀ 20 %/Ag: a) TG na faixa de 25-1000 °C, b) curva de dTG.

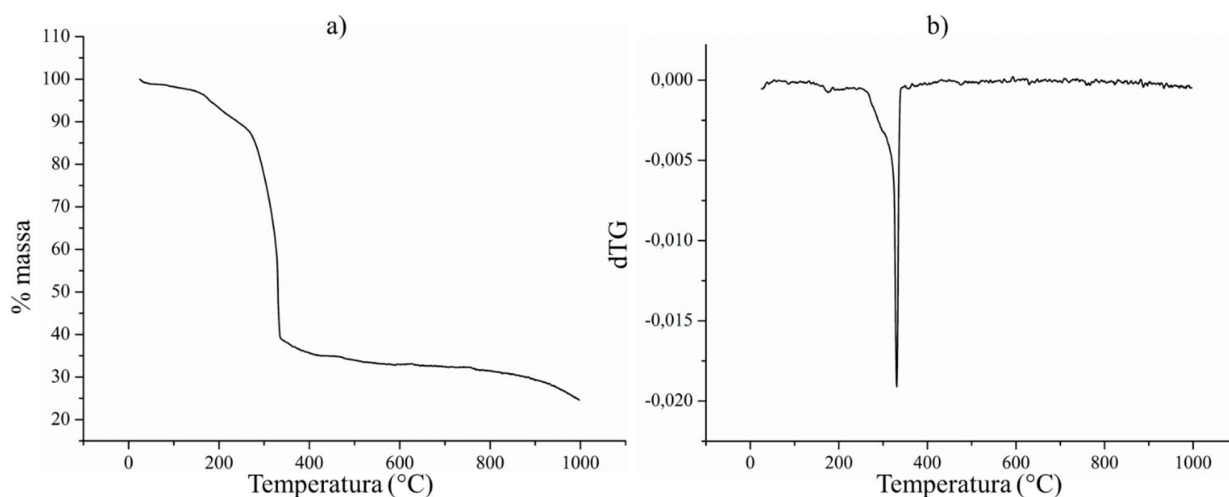


Figura 3.13: Análise térmica para a matriz PMMA/H₃PMO₁₂O₄₀ 40 %/Ag: a) TG na faixa de 25-1000 °C e b) curva de dTG.

A degradação do PCL pode ocorrer em duas etapas distintas de acordo com a temperatura, obtendo-se dessa forma produtos diferentes em cada uma. Em baixas temperaturas a degradação ocorre com clivagens aleatórias ao longo da cadeia de ésteres com obtenção de produtos como olefinas e ácido 5-hexenóico e a degradação em altas temperaturas resulta na despolimerização do PCL por meio de um mecanismo de descompactação, ocasionando a obtenção do monômero policaprolactona. De acordo com dados da literatura, a faixa de temperatura de degradação ocorre

entre 240 – 420 °C, dependendo da taxa de aquecimento. (JIMÉNEZ; RUSECKAITE, 2007; MÁRQUEZ; FRANCO; PUIGGALÍ, 2012) O termograma obtido para o PCL, representado na Figura 3.14, apresentam um evento com temperaturas próximas de 230 – 415 °C e dTG em 400 °C, referente a degradação da cadeia polimérica.

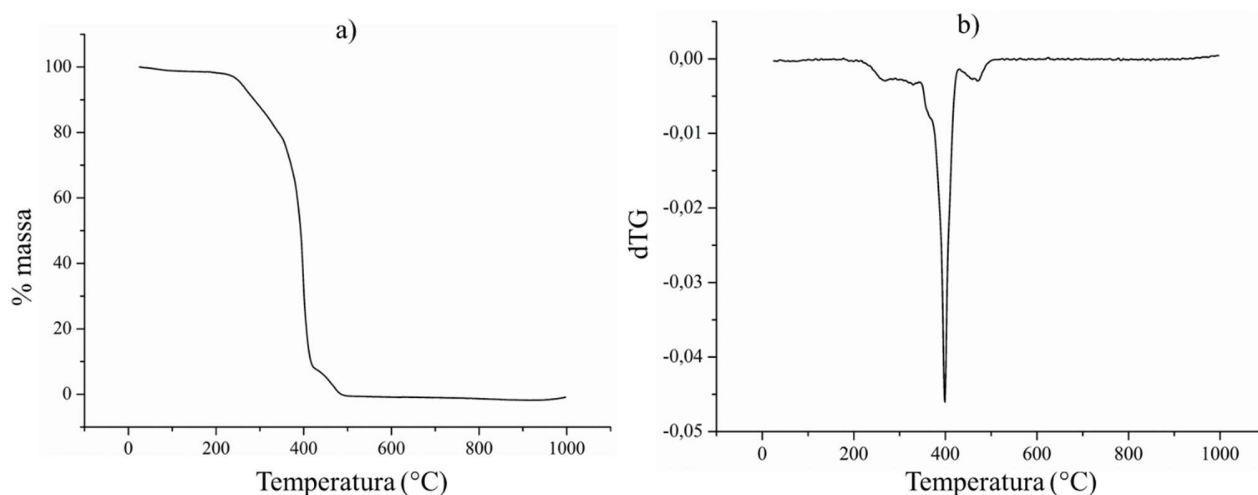


Figura 3.14: Análise térmica para a fibra de PCL: a) curva de TG na faixa de 25 – 1000 °C, b) curva de dTG.

Os termogramas obtidos para as matrizes híbridas de PCL com diferentes concentrações de $H_3PMo_{12}O_{40}$ (Figura 3.15) apresentam um perfil similar, porém os sinais em dTG possuem valores diferentes e estão deslocados para temperaturas mais baixas com relação ao PCL puro. Logo, a presença do $H_3PMo_{12}O_{40}$ pode estar associada a degradação das matrizes em temperaturas mais baixas, contribuindo com a diminuição da estabilidade térmica das matrizes.

O termograma para a matriz PCL/ $H_3PMo_{12}O_{40}$ 10 % (m/m) (Figura 3.15 (a)) demonstra uma perda de massa em temperaturas próximas de 150 – 305 °C, proveniente da degradação da cadeia polimérica do PCL. Para temperaturas acima de 305 °C aproximadamente, observa-se uma pequena variação de massa, que pode estar associada à decomposição das estruturas do tipo Keggin, do $H_3PMo_{12}O_{40}$ presente na matriz. (MASTERI-FARAHANI et al., 2012) Os valores de dTG (Figura 3.15 (b)) associados ao termograma apresentam dois sinais bem definidos, em temperaturas de 200 e 300 °C, relacionados aos eventos de decomposição polimérica e degradação do $H_3PMo_{12}O_{40}$, respectivamente.

Para as matrizes PCL/H₃PMo₁₂O₄₀ 20 % (m/m), o termograma (Figura 3.15 (c)) apresenta perda de massa em temperaturas próximas de 160 – 260 °C, devido a degradação do polímero e para temperaturas acima de 260 °C aproximadamente, observa-se uma pequena variação de massa e um pequeno ombro em aproximadamente 750 °C, possivelmente referente a presença do H₃PMo₁₂O₄₀. O dTG (Figura 3.15 (d))apresenta três sinais bem próximos, com temperaturas de aproximadamente 198, 227 e 253 °C, referentes a etapa de degradação polimérica e um pequeno sinal em 750 °C.

O termograma referente a matriz PCL/H₃PMo₁₂O₄₀ 30 % (m/m) (Figura 3.15 (e)), apresenta variação de massa proveniente da degradação do polímero em temperaturas próximas de 170 – 300 °C, com um sinal de dTG em 296 °C, e uma pequena variação de massa acima de 300 °C com o aparecimento de um pequeno ombro próximo a 735 °C, possivelmente devido a presença do H₃PMo₁₂O₄₀ na matriz.

A partir dos termogramas representados na figura 3.16 para as fibras de PCL e para as matrizes contendo diferentes porcentagens de H₃PMo₁₂O₄₀, é possível observar de forma mais clara a influência do H₃PMo₁₂O₄₀ nas temperaturas de decomposição polimérica e consequentemente na estabilidade térmica das fibras. Para as fibras de PCL a temperatura inicial de decomposição foi de aproximadamente 240 °C, enquanto que para as matrizes as temperaturas iniciais de decomposição apresentaram valores próximos a 150 – 170 °C. A decomposição do polímero diz respeito a despolimerização com a clivagem dos grupamentos ésteres e consequentemente obtenção dos seu monômeros. Como observado nos resultados obtidos nos espectros de infravermelho para as matrizes PCL/H₃PMo₁₂O₄₀ (Tabela 3.8), houve uma alteração expressiva no estiramento νC-O, o que pode representar uma interação entre o grupamento C-O do polímero com o H₃PMo₁₂O₄₀. Portanto, a interação entre as partes orgânica e inorgânica pode resultar no enfraquecimento das ligações entre os monômeros, promovendo uma clivagem dos grupamentos ésteres em temperaturas mais baixas.

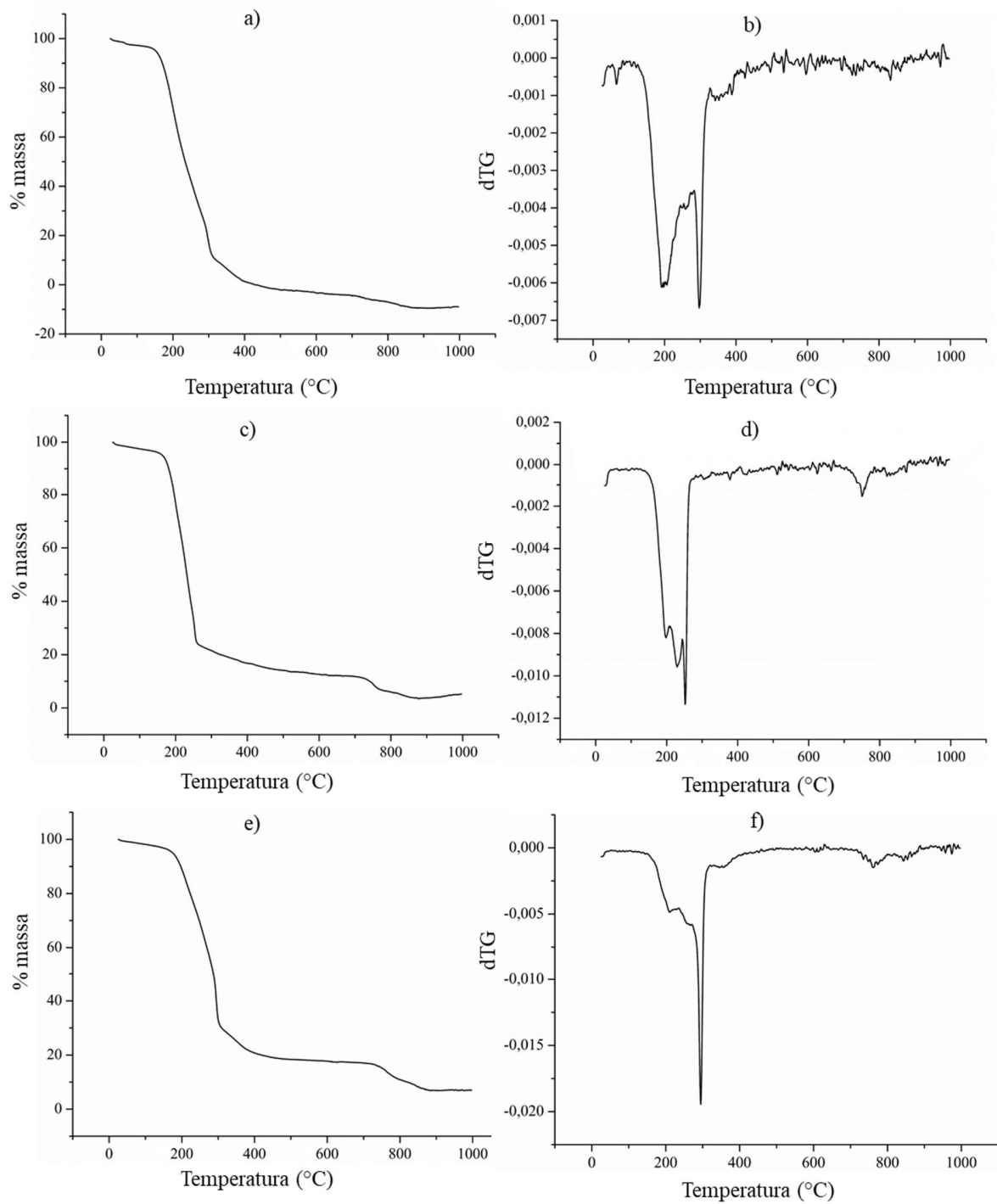


Figura 3.15: TG na faixa de 25 – 1000 °C e curva de dTG para as matrizes (a), (b) PCL/H₃PMO₁₂O₄₀ 10 % (m/m); (c), (d) PCL/H₃PMO₁₂O₄₀ 20 % (m/m); e (e), (f) PCL/H₃PMO₁₂O₄₀ 30 % (m/m).

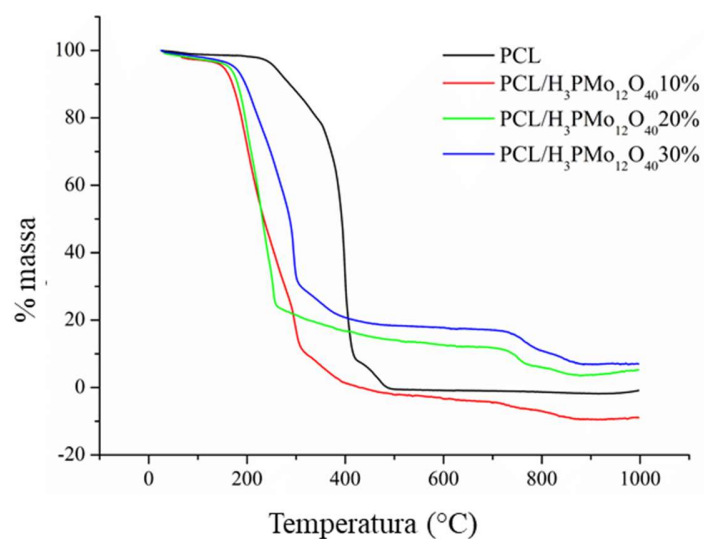


Figura 3.16: Curvas de TG para a fibra de PCL puro e para as matrizes híbridas.

3.5 Redução dos íons metálicos

Foram realizadas análises de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis para a confirmação da capacidade das matrizes na redução do íon Ag^+ e quantificação da sua concentração remanescente em meio aquoso. Inicialmente as matrizes híbridas de PMMA/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 20 % (m/m) e PMMA/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 40 % (m/m) foram irradiadas com luz ultravioleta e posteriormente imersas em solução de AgNO_3 0,1 mol/L, em um intervalo de tempo de 18 h.

A irradiação de luz ultravioleta nas matrizes híbridas, resulta na transferência de elétrons dos polímeros para o molibdênio do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, resultando na oxidação dos polímeros e redução do molibdênio ($\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{5+}$). Para a matriz PMMA/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, de acordo com os resultados obtidos com os espectros de IV, o grupamento $\text{C}=\text{O}$ que promove a interação entre polímero-POM funciona como doador de elétrons, enquanto que para a matriz PCL/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ o grupamento doador de elétrons é o $\text{C}-\text{O}$. A transferência de elétrons oxigênio-metal ($\text{O} \rightarrow \text{M}$) proporciona a mudança de coloração das matrizes e um acúmulo de cargas negativas em suas superfícies, o que impulsiona o processo de redução/deposição de Ag^+ presente em solução. (WEI et al., 2016)

De acordo com o descrito na literatura, sais de prata quando solubilizados em meio aquoso tendem a formar complexos tetraédricos $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_4^+$, uma vez que a Prata é um metal de transição de configuração d^{10} , e metais com os orbitais d totalmente preenchidos são favorecidos por

geometrias tetraédricas (Figura 3.17). (COTTON et al., 1999; MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014) Diante do exposto, as bandas observadas nos espectros representados na Figura 3.18, na região do ultravioleta próximo de 300 nm, possivelmente são provenientes das transições eletrônicas referentes à transferência de elétrons do metal para orbitais antiligantes de energia elevada, já que transições *d-d* não são possíveis para o complexo em questão. (DALAL, 2012; HOUSECROFT; SHARPE, 2012)

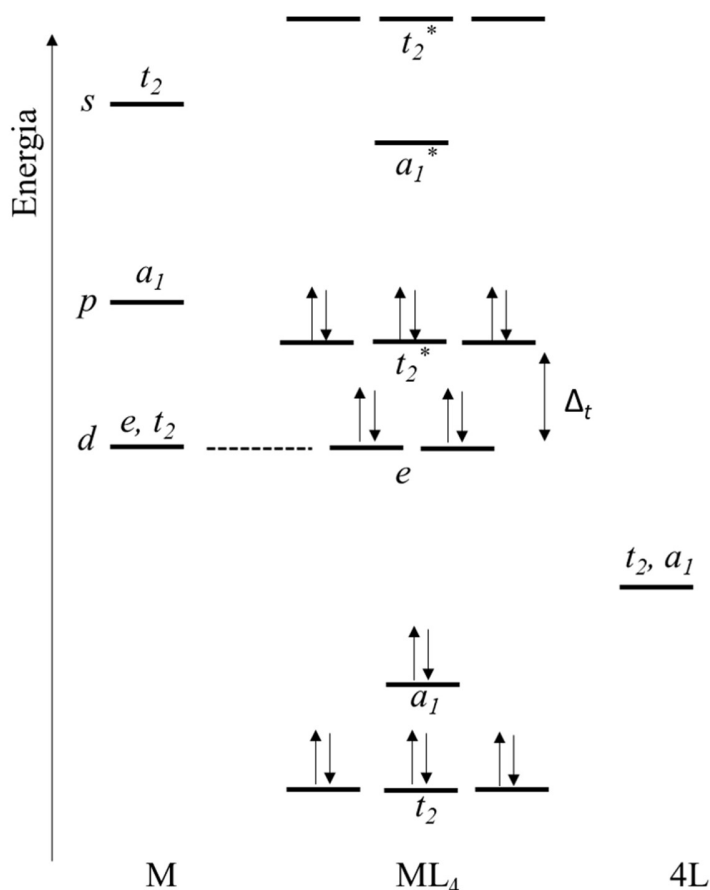


Figura 3.17: Representação do diagrama de orbitais moleculares para um complexo tetraédrico formado pelo metal de transição prata (d^{10}) e ligantes água ($L = H_2O$). Imagem adaptada de (HUHEEY; KEITER; KEITER, 1997)

A partir dos espectros da Figura 3.18 pode-se observar uma diminuição dos valores de absorvância para as soluções em contato com as matrizes, o que pode comprovar a capacidade das matrizes no processo de redução do íon Ag^+ .

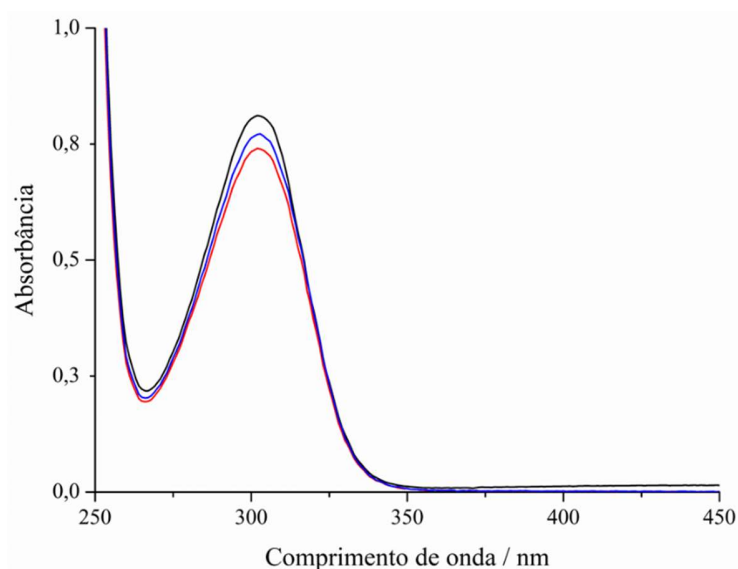


Figura 3.18: Espectros eletrônicos na região do UV-Vis para a solução de AgNO_3 antes e após contato com as matrizes híbridas: (preto) solução de AgNO_3 0,1 mol/L; (azul) PMMA/ $\text{H}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$ 40 % (m/m) em solução de AgNO_3 ; (vermelho) PMMA/ $\text{H}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$ 20 % (m/m) em solução de AgNO_3 .

De acordo com a lei de Lambert Beer, a absorbância é uma grandeza que está diretamente relacionada à concentração das espécies presentes em uma solução, portanto quanto maior o número de moléculas na amostra, maior a capacidade de absorção e vice-versa. (PAVIA et al., 2010) Portanto, para quantificar os íons Ag^+ que permaneceram em solução após o processo de redução, foi obtida uma curva padrão para o AgNO_3 em solução aquosa, demonstrada na Figura 3.19. A concentração de Ag^+ das soluções após o processo de redução foi calculada com a equação da reta definida pela curva padrão a partir dos máximos de absorbância registrado para cada matriz, e posteriormente, com os valores de concentração estabelecidos, fez-se uma estimativa da quantidade em gramas de Ag metálico presente na superfície das matrizes (Tabela 3.9).

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c$$

Onde A: Absorbância;

ϵ : Absortividade molar;

b: Caminho ótico;

c: Concentração da solução.

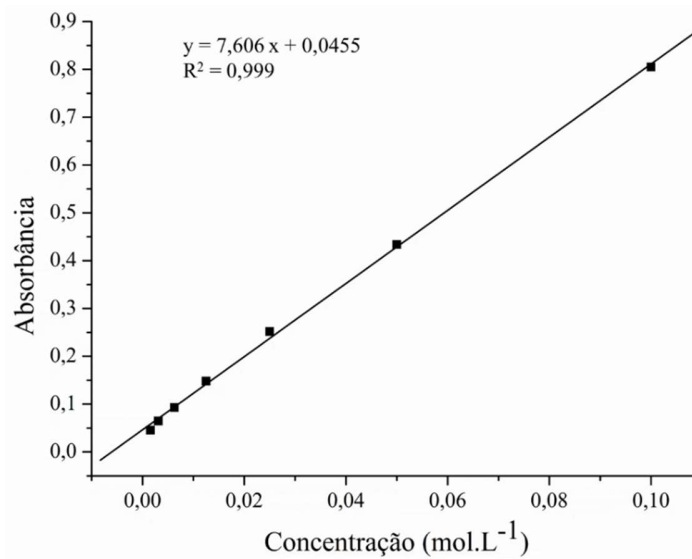


Figura 3.19: Curva padrão obtida por meio da diluição de solução aquosa AgNO_3 0,1 mol/L.

Tabela 3.9: Valores de absorbância, concentração das soluções finais de AgNO_3 e massa de Ag recuperada pelas matrizes.

| Matriz | Absorbância | [Ag ⁺] (mol/L) | Ag em mg/g de fibra |
|---|-------------|----------------------------|---------------------|
| PMMA/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 20 % | 0,74 | 0,091 | 84,2 |
| PMMA/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 40 % | 0,77 | 0,095 | 45,6 |

A fins de comparação com relação a eficiência das matrizes, foram pesadas massas próximas das fibras utilizadas nas análises, obtendo-se 11,0 e 11,3 mg para as matrizes PMMA/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 20 % (m/m) e PMMA/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 40 % (m/m) respectivamente. A partir das concentrações das soluções finais, calculou-se uma recuperação de 516 mg e 926 mg de prata, ou seja, uma recuperação de 45,6 mg e 84,2 mg de prata por grama de fibra para as matrizes de PMMA/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 40 % (m/m) e PMMA/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 20 % (m/m) respectivamente.

O resultado esperado seria maior eficiência no processo de redução para a matriz contendo maior quantidade de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, tendo em vista que quanto maior a quantidade de molibdênio maior a densidade de elétrons para estabilização da forma Mo^{5+} . No entanto, as matrizes PMMA/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 20 % (m/m) apresentaram capacidade de redução dos íons Ag^+ similar às matrizes PMMA/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 40 % (m/m), e uma possível justificativa para os resultados obtidos está relacionada aos diâmetros das fibras, descritos anteriormente na Tabela 3.1 da Seção 3.1. Os

diâmetros atribuídos às fibras de PMMA/H₃PMo₁₂O₄₀ 20 % (m/m) apresentam valores menores (média de 0,51 µm) em comparação com os diâmetros das fibras de PMMA/H₃PMo₁₂O₄₀ 40 % (m/m) (média de 1,59 µm), e diâmetros menores contribuem para uma maior superfície de contato, o que pode facilitar a disponibilidade do H₃PMo₁₂O₄₀ na superfície das matrizes, facilitando a redução do íon Ag⁺.

Comprovando-se a eficiência na redução dos íons metálicos, foram realizadas análises em intervalos de tempo de 24 h para definir o momento de saturação das matrizes e o limite na sua capacidade de redução, registrando os valores de máximo de absorbância em cada intervalo de tempo para ambas as matrizes híbridas.

Observando-se a Figura 3.20 percebe-se que para a matriz PMMA/H₃PMo₁₂O₄₀ 20 % (m/m) os valores de absorbância apresentam um declínio até o tempo de 72 h. Após esse período os valores de absorbância aumentaram, indicando a possibilidade de saturação da matriz e que a prata reduzida em sua superfície reoxidou, sendo liberada novamente para o meio como Ag⁺. Já para a matriz PMMA/H₃PMo₁₂O₄₀ 40 % (m/m) os valores de absorbância apresentam um aumento significativo nas primeiras 24 h, que pode estar associado ao desprendimento do molibdênio presente na matriz para o meio aquoso aumentando a concentração do meio e consequentemente os valores de absorbância.

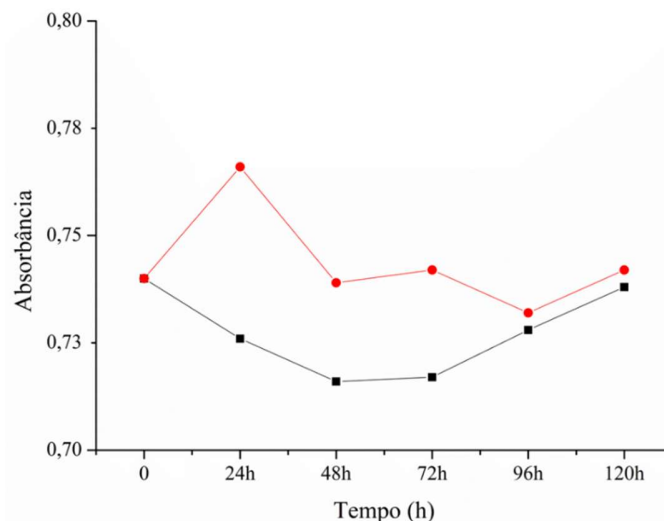


Figura 3.20: Análise da capacidade de redução dos íons Ag⁺ em intervalos de tempo de 24 h: (vermelho) PMMA/H₃PMo₁₂O₄₀ 40 % (m/m) em solução de AgNO₃ 0,1 mol/L; (preto) PMMA/H₃PMo₁₂O₄₀ 20 % (m/m) em solução de AgNO₃ 0,1 mol/L.

Tendo em vista a capacidade de redução das matrizes produzidas com PMMA, analisou-se a capacidade de redução das matrizes produzidas a partir do PCL. Os espectros da Figura 3.21 mostram que os valores de absorbância decrescem para as soluções na presença das matrizes, devido a redução da quantidade de Ag^+ em solução proveniente do processo de redução, porém observou-se que as matrizes com PCL após serem imersas em solução aquosa apresentaram aspecto quebradiço, o que dificultou seu manuseio posteriormente. A quantificação dos íons em solução posteriormente ao processo de redução foi realizada da mesma forma que para a matriz PMMA/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, e os valores encontrados estão descritos na Tabela 3.10.

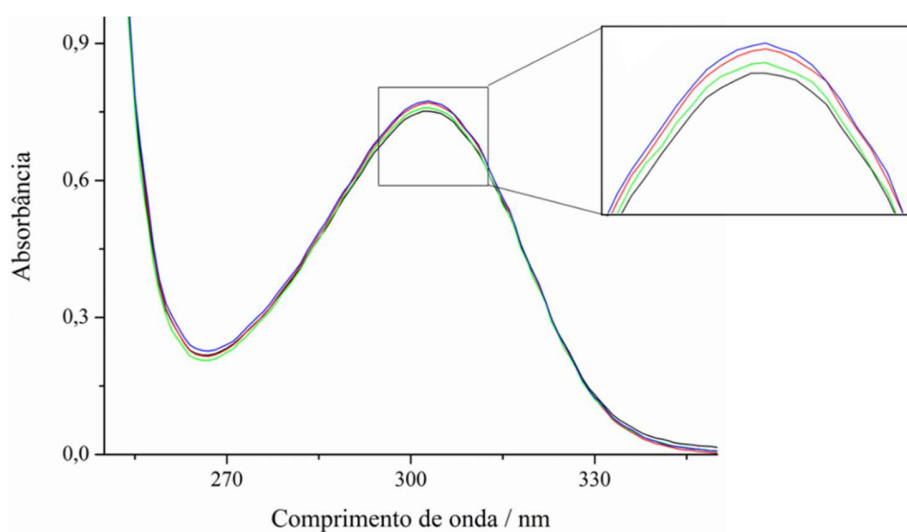


Figura 3.21: Espectros eletrônicos na região do UV-Vis para a solução de AgNO_3 antes e após contato com as matrizes híbridas: (azul) solução de AgNO_3 0,1 mol/L, (vermelho) PCL/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 20 % (m/m) em solução de AgNO_3 , (verde) PCL/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 10 % (m/m) em solução de AgNO_3 , (preto) PCL/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 30 % (m/m) em solução de AgNO_3 .

Tabela 3.10: Valores de absorbância, concentração das soluções finais de AgNO_3 e massa de Ag metálica recuperada pelas matrizes.

| Matriz | Absorbância | $[\text{Ag}^+]$ (mol/L) | Ag em mg/g de fibra |
|--|-------------|-------------------------|---------------------|
| PCL/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 10 % | 0,76 | 0,094 | 44,2 |
| PCL/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 20 % | 0,77 | 0,095 | 23,1 |
| PCL/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 30 % | 0,75 | 0,093 | 40,2 |

Para as análises de recuperação de íons Ag^+ houve uma preocupação na pesagem de massas próximas das fibras para uma comparação com relação a eficiência entre as mesmas, obtendo-se 14,7, 22,5 e 18,9 mg para as matrizes PCL/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 10 % (m/m), PCL/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 20 % (m/m) e PCL/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 30 % (m/m) respectivamente.

De acordo com os valores de concentração das soluções finais, houve uma recuperação de 520, 650 e 760 mg de prata, que representam uma recuperação de 23,1, 44,2 e 40,2 mg de prata por grama de fibra, para as matrizes de PCL/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 20 % (m/m), PCL/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 10 % (m/m) e PCL/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 30 % (m/m) respectivamente.

Wei e colaboradores (2018) desenvolveram matrizes híbridas com o polímero poliácridonitrila e óxido de tungstênio (WO_3) para recuperação de diferentes metais, com eficiência para soluções de baixas concentrações (ppm). Na recuperação de íons prata, 100 g de fibra foram inseridas em solução de AgNO_3 com concentração inicial ~ 10 ppm. Após 1 h a fibra foi removida e a solução apresentou uma concentração final abaixo de 0,1 ppm, o que representa uma eficiência maior que 99 % na recuperação da prata. (WEI et al., 2018) As fibras com WO_3 apresentaram mudanças instantâneas em sua coloração, demonstrando que a redução e deposição da prata em sua superfície ocorreram rapidamente, além de apresentarem fácil processabilidade e obtenção em larga escala, diferentemente do observado para as fibras com $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

Após confirmação da capacidade das matrizes na redução do íon Ag^+ e constatação de resultados mais eficientes para as matrizes de PMMA/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 20 % (m/m), foram realizadas análises em triplicata, em intervalos de tempo de 24h para as fibras de PCL/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 20 % (m/m), buscando seguir um padrão de mesma porcentagem do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ em ambas as matrizes. Os resultados obtidos se encontram na Figura 3.22.

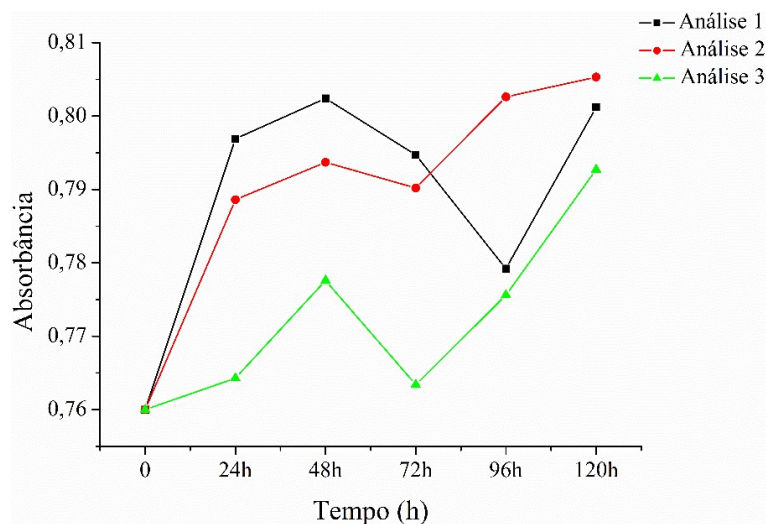


Figura 3.22: Análise em triplicata da capacidade de redução dos íons Ag^+ em intervalos de tempo de 24 h para o PCL/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 20 % (m/m) em solução de AgNO_3 .

A partir dos resultados obtidos para a análise temporal da matriz com PCL, constatou-se que não houve reprodutibilidade nos dados obtidos para redução do íon Ag^+ , uma vez que não ocorreu redução dos valores de absorbância com relação ao valor inicial, e sim o oposto, indicando um aumento da concentração de íons no meio aquoso. Durante as análises, observou-se também que as fibras se fragmentaram ao longo do tempo em que permaneceram em contato com a solução, tornando-a turva, o que pode ter causado interferências nos valores de absorbância registrados.

Outra técnica utilizada para constatação de prata metálica na superfície das matrizes foi a microscopia eletrônica de varredura. A partir das imagens obtidas, representadas na Figura 3.23, pode-se observar agregados do que possivelmente pode ser prata metálica ao longo das fibras, constatando-se que a matriz de $\text{PMMA}/\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 20 % (m/m) apresenta visivelmente menor quantidade de prata em comparação com a matriz $\text{PMMA}/\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 40 % (m/m). No entanto, tal divergência pode ser justificada pela distribuição não uniforme do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ao longo das fibras que constituem as matrizes, impossibilitando a visibilidade da presença de prata na superfície. Já nas imagens de MEV para as matrizes $\text{PCL}/\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, é possível notar uma concentração maior de aglomerados ao longo da superfície, em comparação com as matrizes de PMMA .

As matrizes contendo prata, tanto $\text{PMMA}/\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ quanto $\text{PCL}/\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, não passaram pelo processo de recobrimento por deposição de íons metálicos (normalmente Au), que

é usualmente realizado para obtenção de imagens por MEV, para que não houvesse interferência e a identificação de prata metálica não fosse prejudicada.

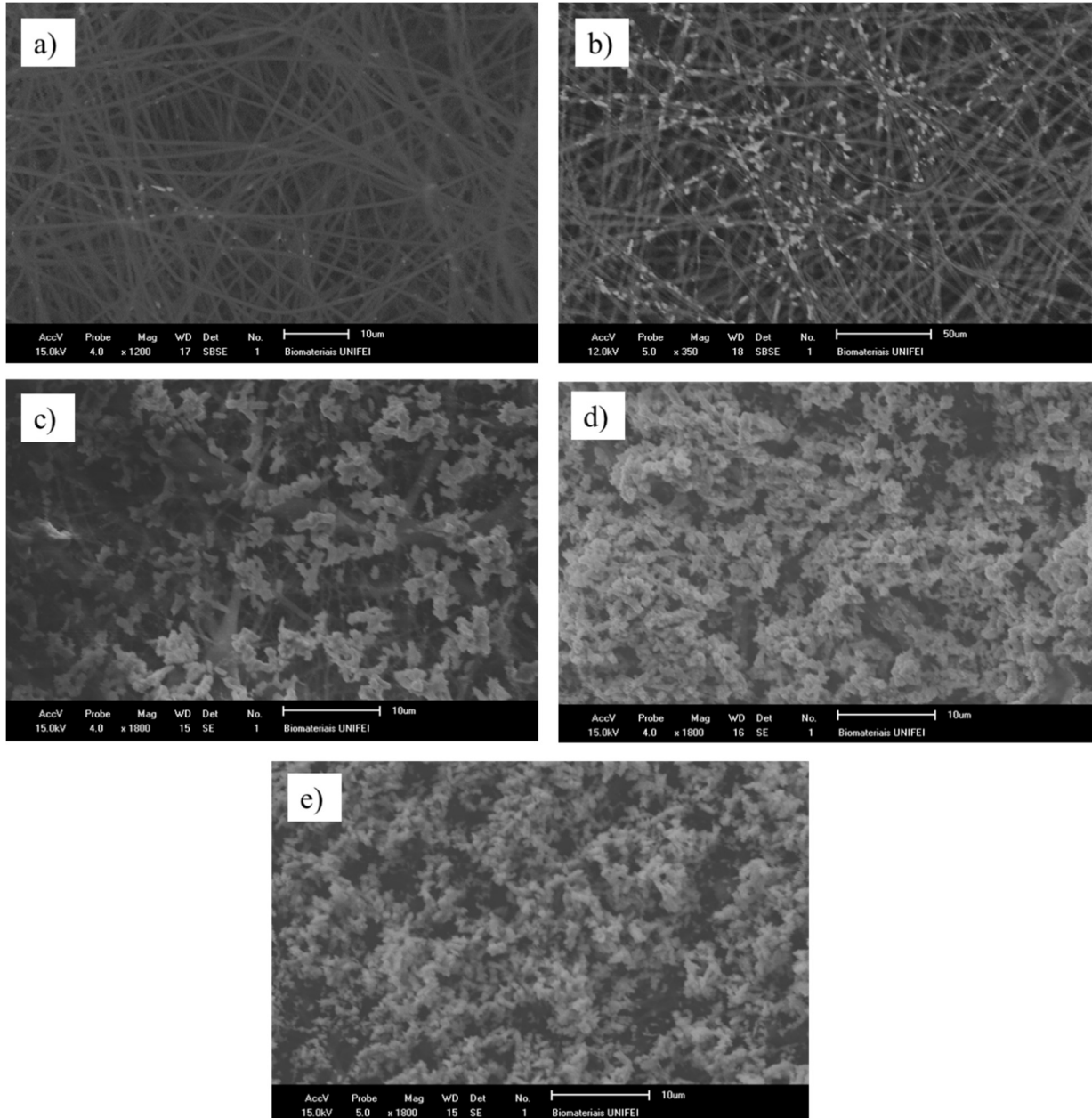


Figura 3.23: Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as fibras obtidas por eletrofiação: (a) PMMA/H₃PMo₁₂O₄₀ 20 % (m/m) com aproximação 1200 X, (b) PMMA/H₃PMo₁₂O₄₀ 40 % (m/m) com aproximação 350 X, (c) PCL/H₃PMo₁₂O₄₀ 10 % (m/m), (d) PCL/H₃PMo₁₂O₄₀ 20 % (m/m) e (e) PCL/H₃PMo₁₂O₄₀ 30 % (m/m), todas em aproximação 1800 X.

Do ponto de vista macroscópico, também é possível notar a presença de prata metálica na superfície das matrizes. Nas imagens da Figura 3.23 (a) e (c) estão representadas matrizes de PMMA/H₃PMo₁₂O₄₀ 40 % (m/m) e PCL/H₃PMo₁₂O₄₀ 30 % (m/m) logo após serem retiradas de solução de AgNO₃ 0,1 mol/L, com as superfícies de coloração acinzentada possivelmente devido a presença de prata metálica. A imagem da Figura 3.23 (b) representa a mesma matriz de PMMA/H₃PMo₁₂O₄₀ 40 % (m/m) após um longo tempo de armazenamento com coloração amarronzada, provavelmente devido a oxidação da prata.



Figura 3.24: Imagens das fibras após deposição de Ag: (a) e (b) PMMA/H₃PMo₁₂O₄₀ 40 % (m/m); (c) e PCL/H₃PMo₁₂O₄₀ 30 % (m/m).

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES

4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos é possível concluir que as matrizes a base de PMMA e PCL com $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ podem ser obtidas por meio da técnica de eletrofição e apresentam capacidade na recuperação do íon Ag^+ presente nas soluções aquosas, por meio de processo de oxirredução.

Para caracterização espectroscópica das matrizes na região do infravermelho pôde-se observar uma possível interação intermolecular entre o grupamento $\text{C}=\text{O}$ do PMMA com o grupamento $-\text{Mo}-\text{O}_b-\text{Mo}$ do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Para as matrizes de PCL a interação entre polímero e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ocorre entre os grupamentos $\text{C}-\text{O}$ e $-\text{Mo}-\text{O}_b-\text{Mo}$. Já as análises espectroscópicas na região do ultravioleta comprovaram a capacidade de redução das matrizes por meio da relação de absorvância com concentração, em diferentes intervalos de tempo, a partir das quais constatou-se que a matriz PMMA/ $\text{H}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}$ 20 % (m/m) apresentou resultados mais promissores.

As análises de microscopia eletrônica de varredura auxiliaram no estudo da morfologia e determinação do diâmetro das matrizes, observando-se que a adição do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ contribuiu para a redução dos diâmetros das matrizes, com exceção para PMMA/ $\text{H}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}$ 40 % (m/m). A partir das análises de ângulo de contato, comprovou-se a hidrofobicidade do PMMA e redução do valor do ângulo com a adição do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ devido sua capacidade de interação com a água.

Análises termogravimétricas para as matrizes PMMA/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ demonstraram um aumento na estabilidade térmica das mesmas, devido ao fato da decomposição polimérica se iniciar em temperaturas mais elevadas em comparação das fibras produzidas somente com o polímero. Portanto, o acréscimo do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ e sua interação com o polímero resultou em uma maior resistência térmica do material. As análises termogravimétricas para matrizes PCL/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ demonstraram redução da estabilidade térmica para as fibras com $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, devido a clivagem das ligações poliméricas em temperaturas mais baixas.

CAPÍTULO 5
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGARWAL S., BURGARD M., GREINER A., W. J. **Electrospinning: A practical guide to nanofibers**. 1. ed. Alemanha: De Gruyter, 2016.
- AGRAWAL, M. et al. Nano-level mixing of ZnO into poly(Methyl methacrylate). **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 211, n. 17, p. 1925–1932, 2010.
- ALI AKBARI GHAVIMI, S. et al. Polycaprolactone/starch composite: Fabrication, structure, properties, and applications. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 103, n. 7, p. 2482–2498, 2015.
- ALI, U.; KARIM, K. J. B. A.; BUANG, N. A. A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA). **Polymer Reviews**, v. 55, n. 4, p. 678–705, 2015.
- AMMAM, M. Polyoxometalates: Formation, structures, principal properties, main deposition methods and application in sensing. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 21, p. 6291–6312, 2013.
- ANGAMMANA, C. J.; JAYARAM, S. H. Fundamentals of electrospinning and processing technologies. **Particulate Science and Technology**, v. 34, n. 1, p. 72–82, 2016.
- ATKINS, P. **Físico-Química Fundamentos**. 3. ed. LTC, 2001.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química - Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- BANDODKAR, A. J.; WANG, J. Non-invasive wearable electrochemical sensors: A review. **Trends in Biotechnology**, v. 32, n. 7, p. 363–371, 2014.
- BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. **Biotechnology Advances**, v. 28, n. 3, p. 325–347, 2010.
- CELEBIOGLU, A. et al. Efficient Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Heavy Metals from Water by Electrospun Nanofibrous Polycyclodextrin Membranes. **ACS Omega**, v. 4, n. 4, p. 7850–7860, 2019.
- CHEN, J. et al. Fabrication phosphomolybdic acid-reduced graphene oxide nanocomposite by UV photo-reduction and its electrochemical properties. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 15, p. 5664–5669, 2013.
- CHEN, Q.; SHEN, C.; HE, L. Recent advances of polyoxometalate-catalyzed selective oxidation based on structural classification. **Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry**, v. 74, n. 11, p. 1182–1201, 2018.
- CHEN, Y.-Z. et al. Poly(methyl methacrylate)/Silica Nanocomposite Fibers by Electrospinning. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 47, p. 1211–1218, 2009.
- CIPITRIA, A. et al. Design, fabrication and characterization of PCL electrospun scaffolds - A review. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 26, p. 9419–9453, 2011.

CONAMA. **RESOLUÇÃO No 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005**. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>.

COSTA, D. A.; MENDONÇA, R. H.; WYSARD JUNIOR, M. M. Avaliação da remoção de cromo (III) por materiais compósitos porosos adsorventes de PE-g-MA, fibra de coco e quitosana, usando planejamento experimental. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, n. 6, p. 1203–1213, 2017.

COSTA, R. G. F. et al. Parte I: Fundamentação Teórica. 2012.

COTTON, F. A. et al. **Advanced Inorganic Chemistry**. 6. ed. John Wiley & Sons.

DALAL, M. **A Textbook of Inorganic Chemistry**. 1. ed. India: Dalal Institute, 2012.

DE PAOLI, M. A.; GAZOTTI, W. A. Electrochemistry, polymers and opto-electronic devices: A combination with a future. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 4, p. 410–424, 2002.

DOUVAS, A. M. et al. Multi-electron reduction of Wells-Dawson polyoxometalate films onto metallic, semiconducting and dielectric substrates. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 21, n. 1, p. 427–437, 2019.

ESMI, A. et al. PMMA-CNT-HAp nanocomposites optimized for 3D-printing applications. **Materials Research Express**, v. 6, n. 8, 2019.

FANG, B. J.; WANG, X.; LIN, T. Functional Applications of Electrospun Nanofibers. In: **Nanofibers: Production, Properties and Functional Applications**. p. 288–326.

FARHADI, S. et al. A new nanohybrid material constructed from Keggin-type polyoxometalate and Cd(II) semicarbazone Schiff base complex with excellent adsorption properties for the removal of cationic dye pollutants. **Journal of Molecular Structure**, v. 1130, p. 592–602, 2017.

FAUSTINI, M. et al. History of Organic–Inorganic Hybrid Materials: Prehistory, Art, Science, and Advanced Applications. **Advanced Functional Materials**, v. 28, n. 27, p. 1–30, 2018.

FENG, Q. et al. Electrospun AOPAN/RC blend nanofiber membrane for efficient removal of heavy metal ions from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 819–828, 2018.

FONG, H.; CHUN, I.; RENEKER, D. H. <1-s2.0-S0032386199000683-main.pdf>. **Polymer**, v. 40, n. 16, p. 4585–4592, 1999.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis - Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 811–816, 2006.

GANAPATHY, S. et al. S. Ganapathy, †,‡ M. Fournier, § J. F. Paul, § L. Delevoeye, ⊥ M. Guelton, § and J. P. Amoureux* ,‡. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 114, n. 9, p. 7821–7828, 2002.

GHOBEIRA, R. et al. Wide-ranging diameter scale of random and highly aligned PCL fibers electrospun using controlled working parameters. **Polymer**, v. 157, p. 19–31, 2018.

GHOSAL, K. et al. Collagen coated electrospun polycaprolactone (PCL) with titanium dioxide (TiO₂) from an environmentally benign solvent: Preliminary physico-chemical studies for skin substitute. **Journal of Polymer Research**, v. 21, n. 5, p. 2–6, 2014.

GREINER, A.; WENDORFF, J. H. Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 46, n. 30, p. 5670–5703, 2007.

GU, X. et al. **Electrospinning of poly(butylene-carbonate): Effect of solvents on the properties of the nanofibers film** *International Journal of Electrochemical Science*, 2014.

GUMEROVA, N. I.; ROMPEL, A. Synthesis, structures and applications of electron-rich polyoxometalates. **Nature Reviews Chemistry**, v. 2, n. 2, 2018.

HAIDER, S.; PARK, S. Y. Preparation of the electrospun chitosan nanofibers and their applications to the adsorption of Cu(II) and Pb(II) ions from an aqueous solution. **Journal of Membrane Science**, v. 328, n. 1–2, p. 90–96, 2009.

HALLAJI, H.; KESHTKAR, A. R.; MOOSAVIAN, M. A. A novel electrospun PVA/ZnO nanofiber adsorbent for U(VI), Cu(II) and Ni(II) removal from aqueous solution. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 46, p. 109–118, 2015.

HE, K. et al. Removal of heavy metal ions from aqueous solution by zeolite synthesized from fly ash. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 3, p. 2778–2788, 2016.

HE, T.; YAO, J. Photochromism in composite and hybrid materials based on transition-metal oxides and polyoxometalates. **Progress in Materials Science**, v. 51, n. 6, p. 810–879, 2006.

HE, T.; YAO, J. Photochromic materials based on tungsten oxide. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 43, p. 4547–4557, 2007.

HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. **Inorganic Chemistry**. 4. ed. Pearson, 2012.

HU, X. et al. Electrospinning of polymeric nanofibers for drug delivery applications. **Journal of Controlled Release**, v. 185, n. 1, p. 12–21, 2014.

HU, X. et al. Studies of mechanical properties of electrospun zein/poly(ϵ -caprolactone) composites and antibacterial properties against *Listeria monocytogenes* strains of zein/poly(ϵ -caprolactone)/poly(ϵ -lysine) films. **Textile Research Journal**, v. 88, n. 24, p. 2800–2809, 2018.

HUANG, Z. M. et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 15, p. 2223–2253, 2003.

HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. **Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity**. 4. ed. HarperCollins College.

HUTIN, M. et al. **Polyoxometalates: Synthesis and Structure - From Building Blocks to Emergent Materials**. Elsevier Ltd., 2013. v. 2

JAPIĆ, D.; MARINŠEK, M.; OREL, Z. C. Effect of ZnO on the thermal degradation behavior of poly(methyl methacrylate) nanocomposites. **Acta Chimica Slovenica**, v. 63, n. 3, p. 535–543, 2016.

JIMÉNEZ, A.; RUSECKAITE, R. A. Binary mixtures based on polycaprolactone and cellulose derivatives: TTTThermal degradation and pyrolysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 88, n. 3, p. 851–856, 2007.

JR, C.; SEBASTIÃO, V. **Ciência dos polímeros**. 3. ed. São Paulo: Artliber, 2012.

- KARIM, M. R. et al. Composite nanofibers membranes of poly(vinyl alcohol)/chitosan for selective lead(II) and cadmium(II) ions removal from wastewater. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 169, n. November 2018, p. 479–486, 2019.
- KARKI, H. P. et al. Cellulose/polyacrylonitrile electrospun composite fiber for effective separation of the surfactant-free oil-in-water mixture under a versatile condition. **Separation and Purification Technology**, v. 210, p. 913–919, 2019.
- KEGGIN, J. F. Structure of the molecule of 12-phosphotungstic acid [2]. **Nature**, v. 131, n. 3321, p. 908–909, 1933.
- KHALID, S.; SOO-YOUNG, P.; TAE-JIN, O. Preparation of Hydrazine-Modified Polyacrylonitrile Nanofibers for the Extraction of Metal Ions from Aqueous Media. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 121, p. 829–873, 2011.
- KRIEGEL, C. et al. Fabrication, functionalization, and application of electrospun biopolymer nanofibers. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 48, n. 8, p. 775–797, 2008.
- KUCHERENKO, D. Y. et al. A highly selective amperometric biosensor array for the simultaneous determination of glutamate, glucose, choline, acetylcholine, lactate and pyruvate. **Bioelectrochemistry**, v. 128, p. 100–108, 2019.
- KUMAR, P. S. et al. Hierarchical electrospun nanofibers for energy harvesting, production and environmental remediation. **Energy and Environmental Science**, v. 7, n. 10, p. 3192–3222, 2014.
- LABET, M.; THIELEMANS, W. Synthesis of polycaprolactone: A review. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 12, p. 3484–3504, 2009.
- LASPRILLA-BOTERO, J.; ÁLVAREZ-LÁINEZ, M.; LAGARON, J. M. The influence of electrospinning parameters and solvent selection on the morphology and diameter of polyimide nanofibers. **Materials Today Communications**, v. 14, n. December 2017, p. 1–9, 2018.
- LEE, E. J.; DEKA, B. J.; AN, A. K. Reinforced superhydrophobic membrane coated with aerogel-assisted polymeric microspheres for membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, v. 573, p. 570–578, 2019.
- LI, X. et al. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene and diesel by hydrogen peroxide: Catalysis of H₃PMo₁₂O₄₀ immobilized on the ionic liquid modified SiO₂. **Molecular Catalysis**, v. 452, p. 93–99, 2018.
- LÓPEZ, X. et al. Polyoxometalates in solution: Molecular dynamics simulations on the α -PW₁₂O₄₀³⁻ keggin anion in aqueous media. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 109, n. 6, p. 1216–1222, 2005.
- LÓPEZ, X. et al. Structure, properties and reactivity of polyoxometalates: A theoretical perspective. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 22, p. 7537–7571, 2012.
- LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. Sensores eletroquímicos: Considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1318–1325, 2006.

LUCAS, F. E.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de polímeros: Determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001 .

MA, H.; HSIAO, B.; CHU, B. Electrospun Nanofibrous Membrane for Heavy Metal Ion Adsorption. **Current Organic Chemistry**, v. 17, n. 13, p. 1361–1370, 2013.

MA, M. et al. Decorated electrospun fibers exhibiting superhydrophobicity. **Advanced Materials**, v. 19, n. 2, p. 255–259, 2007.

MACHADO, R. C. L.; ALEXIS, F.; DE SOUSA, A. F. B. Nanostructured and Photochromic Material for Environmental Detection of Metal Ions. **Molecules (Basel, Switzerland)**, v. 24, n. 23, p. 1–11, 2019.

MAHAPATRA, A.; MISHRA, B. G.; HOTA, G. Electrospun Fe₂O₃-Al₂O₃ nanocomposite fibers as efficient adsorbent for removal of heavy metal ions from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 258–259, p. 116–123, 2013.

MALLIK, S. et al. Synthesis, characterization, and catalytic activity of phosphomolybdic acid supported on hydrous zirconia. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 300, n. 1, p. 237–243, 2006.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2^a ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999.

MÁRQUEZ, Y.; FRANCO, L.; PUIGGALÍ, J. Thermal degradation studies of poly(trimethylene carbonate) blends with either polylactide or polycaprolactone. **Thermochimica Acta**, v. 550, p. 65–75, 2012.

MARY VIJILA, C. V.; RAJEEV KUMAR, K.; JAYARAJ, M. K. Stokes shift engineered, stable core-shell perovskite nanoparticle – Poly(methyl methacrylate) composites with high photoluminescence quantum yield. **Optical Materials**, v. 94, n. May, p. 241–248, 2019.

MASTERI-FARAHANI, M. et al. Magnetite-polyoxometalate hybrid nanomaterials: Synthesis and characterization. **Chemical Engineering Journal**, v. 184, p. 342–346, 2012.

MESSLER, G. L.; FISCHER, P. J.; TARR, D. A. **Química Inorgânica**. 5. ed. São Paulo: Pearson, 2014.

MOUANNI, S. et al. Transition metal-substituted Keggin-type polyoxometalates as catalysts for adipic acid production. **Applied Petrochemical Research**, v. 9, n. 2, p. 67–75, 2019.

NICOLE, L. et al. Hybrid materials science: A promised land for the integrative design of multifunctional materials. **Nanoscale**, v. 6, n. 12, p. 6267–6292, 2014.

NISHIMOTO, Y. et al. Super-reduced polyoxometalates: Excellent molecular cluster battery components and semipermeable molecular capacitors. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 25, p. 9042–9052, 2014.

OEHMEN, A. et al. Arsenic removal from drinking water through a hybrid ion exchange membrane - Coagulation process. **Separation and Purification Technology**, v. 83, n. 1, p. 137–143, 2011.

PATANAİK, A. et al. Nanotechnology in fibrous materials-a new perspective. **Textile Progress**, v. 39, n. 2, p. 67–120, 2007.

- PAVIA, D. L. et al. **Introdução à espectroscopia**. 4. ed. Cengage Learning, 2010.
- PERSANO, L. et al. Industrial upscaling of electrospinning and applications of polymer nanofibers: A review. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 298, n. 5, p. 504–520, 2013.
- QIN, X.; WU, D. Effect of different solvents on poly(caprolactone)(PCL) electrospun nonwoven membranes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 107, n. 3, p. 1007–1013, 2012.
- RAPTI, S. et al. All in one porous material: Exceptional sorption and selective sensing of hexavalent chromium by using a Zr⁴⁺ MOF. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 28, p. 14707–14719, 2017.
- RUSSEL, J. B. **Química Geral - vol2**. 2. ed. São Paulo: Pearson, 2000.
- SAN KESKIN, N. O. et al. Encapsulation of living bacteria in electrospun cyclodextrin ultrathin fibers for bioremediation of heavy metals and reactive dye from wastewater. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 161, p. 169–176, 2018.
- SANCHEZ, C. et al. Applications of advanced hybrid organic–inorganic nanomaterials: from laboratory to market. **Chem Soc Rev**, v. 40, n. 2, p. 453–1152, 2011.
- SAUNDERS, K. J. **Organic Polymer Chemistry**. 2. ed. Nova York: C. Hall, 1988.
- SILL, T. J.; VON RECUM, H. A. Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering. **Biomaterials**, v. 29, n. 13, p. 1989–2006, 2008.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7. ed. Nova York: J.Sons, 2005.
- SIMÕES, M. C. R. et al. The potential of electrospun poly(methyl methacrylate)/polycaprolactone core–sheath fibers for drug delivery applications. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 7, p. 5712–5725, 2019.
- SIMÕES, M. C. R. **Síntese e Caracterização de Poliacilhidrazonas e a Obtenção de Fibras Poliméricas por Eletrofiação para Liberação Controlada de Fármacos**. Universidade Federal de Itajubá, 2019.
- SONG, X. et al. Surface activated carbon nanospheres for fast adsorption of silver ions from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 194, p. 162–168, 2011.
- SUI, C. et al. Fabrication and photocatalytic properties of water-stable Ag/PW12/PVA nanocomposites. **Chemical Research in Chinese Universities**, v. 32, n. 5, p. 854–861, 2016.
- THAVASI, V.; SINGH, G.; RAMAKRISHNA, S. Electrospun nanofibers in energy and environmental applications. **Energy and Environmental Science**, v. 1, n. 2, p. 205–221, 2008.
- TROUPIS, A.; HISKIA, A.; PAPAConstantinou, E. Reduction and recovery of metals from aqueous solutions with polyoxometallates. **New Journal of Chemistry**, v. 25, n. 3, p. 361–363, 2001.
- URA, D. P. et al. Cell Integration with Electrospun PMMA Nanofibers, Microfibers, Ribbons, and Films: A Microscopy Study. **Bioengineering**, v. 6, n. 2, p. 41, 2019.

- VALENTE, T. et al. Polymer blending or fiber blending: A comparative study using chitosan and poly(ϵ -caprolactone) electrospun fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 11, p. 1–11, 2019.
- VAN DER SCHUEREN, L. et al. An alternative solvent system for the steady state electrospinning of polycaprolactone. **European Polymer Journal**, v. 47, n. 6, p. 1256–1263, 2011.
- VASAREVIČIUS, S.; DANILA, V.; PALIULIS, D. Application of Stabilized Nano Zero Valent Iron Particles for Immobilization of Available Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, and Pb²⁺ Ions in Soil. **International Journal of Environmental Research**, v. 13, n. 3, p. 465–474, 2019.
- WANG, Z. et al. One-step recovery of noble metal ions from oil/water emulsions by chitin nanofibrous membrane for further recycling utilization. **Carbohydrate Polymers**, v. 223, n. May, p. 115064, 2019.
- WEI, J. et al. Electrospun Photochromic Hybrid Membranes for Flexible Rewritable Media. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 43, p. 29713–29720, 2016.
- WEI, J. et al. Fast, simultaneous metal reduction/deposition on electrospun a-WO₃/PAN nanofiber membranes and their potential applications for water purification and noble metal recovery. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 30, p. 14577–14586, 2018.
- XUE, C. H. et al. Fabrication of superhydrophobic cotton fabrics by grafting of POSS-based polymers on fibers. **Applied Surface Science**, v. 465, p. 241–248, 2019.
- XUE, J. et al. Electrospun Nanofibers: New Concepts, Materials, and Applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 50, n. 8, p. 1976–1987, 2017.
- YOUN, M. H. et al. Reduction potentials of heteropolyacid catalysts probed by scanning tunneling microscopy and UV-visible spectroscopy. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 24, n. 1, p. 51–54, 2007.
- ZHANG, B. et al. Recent advances in electrospun carbon nanofibers and their application in electrochemical energy storage. **Progress in Materials Science**, v. 76, p. 319–380, 2016.
- ZHANG, G.; YANG, W.; YAO, J. Thermally enhanced visible-light photochromism of phosphomolybdic acid-polyvinylpyrrolidone hybrid films. **Advanced Functional Materials**, v. 15, n. 8, p. 1255–1259, 2005.
- ZHANG, S.; CAMPAGNE, C.; SALAÜN, F. Influence of solvent selection in the electrospinning process of polycaprolactone. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 9, n. 3, 2019.
- ZHU, C. et al. Novel antibacterial fibers of amphiphilic N-halamine polymer prepared by electrospinning. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 30, n. 6, p. 1386–1393, 2019.