

Nanofibras de ZnO produzidas por eletrospinação: síntese, caracterização e atividade fotocatalítica

ZnO nanofibers produced by electrospinning: synthesis, characterization and photocatalytic activity

DOI:10.34117/bjdv9n4-022

Recebimento dos originais: 01/03/2023

Aceitação para publicação: 05/04/2023

Carlos Eduardo Scanferla

Mestrando em Química

Instituição: Programa de Pós-Graduação em Química - Universidade Estadual de Maringá (PQU-UEM)

Endereço: Av. Colombo, 5790, Jardim Universitário, CEP: 87020-900, Maringá - PR

E-mail: carlos.scanferla27@gmail.com

Angélica Gonçalves Oliveira

Doutora em Química

Instituição: Programa de Pós-Graduação em Química - Universidade Estadual de Maringá (PQU-UEM)

Endereço: Av. Colombo, 5790, Jardim Universitário, CEP: 87020-900, Maringá - PR

E-mail: angelica91oliveira@gmail.com

Jéssica de Lara Andrade

Doutora em Química

Instituição: Departamento Acadêmico de Química - Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Campo Mourão

Endereço: Via Marginal Rosalina Maria dos Santos 1233, CEP: 87301-899, Vila Carolo, Campo Mourão - PR, Brasil

E-mail: jessika_delara@hotmail.com

Edgardo Alfonso Gómez Pineda

Doutor em Química

Instituição: Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Maringá (PQU-DQI-UEM)

Endereço: Av. Colombo, 5790, Jardim Universitário, CEP: 87020-900, Maringá - PR

E-mail: eagpineda@uem.br

Ana Adelina Winkler Hechenleitner

Doutora em Química

Instituição: Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Maringá (PQU-DQI-UEM)

Endereço: Av. Colombo, 5790, Jardim Universitário, CEP: 87020-900, Maringá - PR

E-mail: anitawh@uem.br

Daniela Martins Fernandes de Oliveira

Doutora em Química

Instituição: Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Maringá (PQU-DQI-UEM)

Endereço: Av. Colombo, 5790, Jardim Universitário, CEP: 87020-900, Maringá - PR
E-mail: dmfoliveira2@uem.br**RESUMO**

Nanofibras de ZnO foram produzidas a partir de precursores à base de poli(álcool vinílico) (PVA) e acetato de zinco (AcZn) obtidos por eletrospinação, nas proporções mássicas de PVA/AcZn 1:1; 2:1 e 4:1, e posterior calcinação. Bandas características da ligação Zn-O e de transições eletrônicas do ZnO foram detectadas nos espectros de infravermelho (FTIR) e absorção fotoacústica (PAS) das nanofibras. Picos cristalinos característicos da estrutura wurtzita e fase hexagonal do ZnO foram detectados nos difratogramas de raios-X (DRX) das amostras produzidas. Os valores de energia de gap (E_g) estimados para as nanofibras de ZnO produzidas após calcinação dos precursores PVA/AcZn 1:1; 2:1 e 4:1 foram de 2,95; 3,15 e 3,02 eV, respectivamente, e a área específica (S_{BET}) destas respectivas amostras foi de 25,26 m²/g; 20,95 m²/g e 23,79 m²/g. As imagens de MEV e MET das amostras de ZnO revelaram que após calcinação, a morfologia de fibra foi mantida apenas para aquelas produzidas a partir dos nanofios precursores de PVA/AcZn 1:1 e 4:1. Todas as amostras de ZnO exibiram excelente desempenho fotocatalítico, degradando cerca de 99% do corante Azul de Metileno, em ambos pH 7,0 e 9,0, e após 240 minutos de irradiação UV-visível.

Palavras-chave: Óxido de Zinco, eletrospinação, fotocatalise heterogênea.

ABSTRACT

ZnO nanofibers were produced from precursor nanowires based on poly(vinyl alcohol) (PVA) and zinc acetate (AcZn) obtained by electrospinning at 1:1; 2:1 and 4:1 PVA/AcZn mass ratio, and subsequent calcination. Characteristic bands of Zn-O stretching vibration and electronic transitions in ZnO were detected from infrared (FTIR) and photoacoustic absorption spectra (PAS) of the nanofibers. Crystalline peaks corresponding to ZnO wurtzite structure and hexagonal phase (P63mc space group) were detected in X-ray diffractograms (XRD) of the produced samples. The band gap energy (E_g) values estimated for ZnO nanofibers produced after calcination of 1:1; 2:1 and 4:1 PVA/AcZn precursor were 2.95; 3.15; and 3.02 eV, respectively, and the specific area of these respective samples was 25,26 m²/g; 20,95 m²/g e 23,79 m²/g. SEM and TEM images obtained for ZnO samples revealed that after calcination, the fiber morphology was kept only for those produced from 1:1 e 4:1 PVA/AcZn nanowires precursor. All ZnO samples exhibited an excellent photocatalytic performance, with about 99% of Methylene Blue (MB) dye degradation at both pH 7.0 and 9.0, and after 240 minutes of UV-visible irradiation.

Keywords: Zinc Oxide, electrospinning, heterogeneous photocatalysis.

1 INTRODUÇÃO

Com o crescente desenvolvimento industrial e o aumento populacional, um dos problemas ambientais que vem causando grande preocupação em todo o mundo é sem dúvida, a contaminação de fontes de água natural, em decorrência do descarte contínuo de águas residuais contaminadas (HUANG et al., 2011). Diante deste problema, estima-se que mais de 50% dos países do mundo sofrerão com a falta de água em 2025 (THAVASI; SINGH; RAMAKRISHNA, 2008)

O setor industrial é o segundo maior consumidor das reservas hídricas do mundo, e em particular, a indústria têxtil apresenta um elevado consumo de água por quilo de tecido processado. O tecido passa por dois processos subsequentes de lavagem e tingimento, gerando um grande fluxo de águas residuais, contendo uma elevada quantidade de sólidos em suspensão, carbono orgânico dissolvido (COD), agentes tensoativos, corantes orgânicos, dentre outros contaminantes (TIZAOUI e GRIMA, 2011; DONKADOKULA et al., 2020). Neste cenário, estima-se que cerca de 20% da produção mundial de corantes seja perdida durante o processo de tingimento e liberada em afluentes. Devido ao caráter aromático, toxidade e elevada estabilidade das moléculas dos corantes sintéticos, a liberação destes corantes têxteis em efluentes é de particular preocupação ambiental (LI et al., 2014; REZA; KURNY; GULSHAN, 2015). Tal preocupação deve-se não somente à coloração que os corantes promovem na água, mas também, ao fato de muitos deles serem tóxicos, cancerígenos, mutagênicos e teratogênicos. Além disso, podem gerar subprodutos perigosos por oxidação, hidrólise, ou outras reações químicas que ocorrem em águas residuais (CHIANG e LIN, 2013).

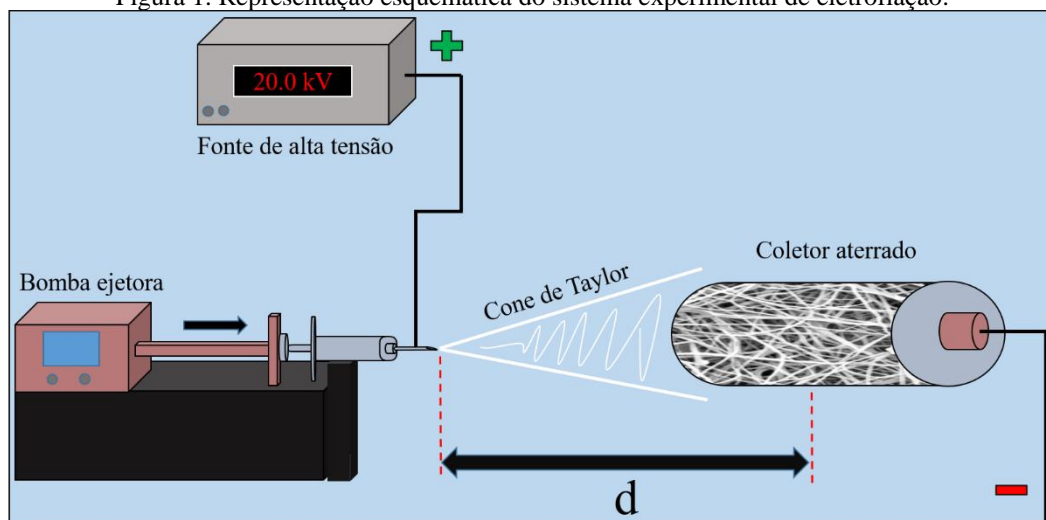
O corante orgânico usado como poluente modelo no presente estudo é o Azul de Metileno (AM), um composto aromático heterocíclico pertencente à classe dos fenotiazínicos. É um corante catiônico que apresenta pKa igual a 5,6, absorvância máxima ($\lambda_{m\acute{a}x}$) em 665 nm, sendo solúvel em água e em álcool (POGGERE, 2011; OLIVEIRA; SILVA; VIANA, 2013).

Como mencionado anteriormente, este cenário tem causado relevante preocupação ambiental e conseqüentemente, impulsionado o desenvolvimento de novas tecnologias e novos dispositivos voltados à descontaminação de águas residuais, que sejam de fácil execução, eficientes e viáveis economicamente e ambientalmente, podendo-se destacar as pesquisas em nanotecnologia, que devido à sua ampla gama de materiais obtidos em escala nanométrica, tem exibido potencial para tornar os processos de purificação de água acessíveis, e de baixo custo para os países emergentes, além de

possibilitar a melhora na infraestrutura de tais processos, em nações desenvolvidas (HAAS; HEINRICH; GREIL, 2010)

Dentre inúmeras técnicas convencionais utilizadas para a preparação de nanomateriais com morfologia moldada para aplicações específicas, pode-se destacar a eletrofiiação, cujo esquema experimental está representado na **Figura 1**. A técnica consiste na ejeção de uma solução polimérica, através de uma seringa e uma agulha metálica, sendo aplicada uma diferença de potencial entre a ponta de agulha e o coletor. A solução polimérica empurrada através da seringa, forma uma gota na ponta da agulha quando uma alta voltagem é aplicada nesta, e assim, as forças eletrostáticas aplicadas na gota, competem com a tensão superficial formando o chamado “cone de Taylor”. Quando as forças eletrostáticas se tornam mais intensas que a tensão superficial, um jato de solução é lançado pelo cone de Taylor. Devido ao intenso campo elétrico, o jato tem seu diâmetro diminuído até alcançar a placa coletora, resultando em uma nanofibra (ou nanofio) sólida (EDWALDZ et al., 2018). Os parâmetros que influenciam a técnica são separados em três grupos: (i) *parâmetros da solução*, os quais incluem viscosidade, condutividade, massa molar, constante dielétrica e tensão superficial; (ii) *parâmetros do processo*, que incluem a tensão aplicada, a distância da ponta da agulha ao anteparo e a taxa de alimentação do fluxo; e (iii) *parâmetros ambientais*, podendo-se destacar a temperatura e a umidade; sendo necessário o ajuste destes parâmetros para a obtenção de fibras com as características desejadas (BHARDWAJ e KUNDU, 2010; OKUTAN; TERZI; ALTAY, 2014)

Figura 1. Representação esquemática do sistema experimental de eletrofiiação.



Fonte: autores.

Dentre os inúmeros materiais que podem ser obtidos por esta técnica, pode-se destacar as nanofibras de semicondutores à base de óxidos metálicos, obtidos indiretamente por meio da eletrofiação de uma solução precursora contendo geralmente um material polimérico e um sal metálico (ZHANG et al., 2012), como é o caso do óxido de zinco (ZnO), que vem sendo produzido na forma de nanofibras e empregado em sensores de gás (XING e TANG, 2012) células fotovoltaicas (MOHTARAM et al., 2020), fotocatalise heterogênea (SHAH et al., 2019), dentre outras aplicações.

O óxido de zinco (ZnO) é um importante semicondutor do tipo n, com uma ampla energia de gap ao redor de 3,37 eV à temperatura ambiente, e elevada energia de ligação dos éxcitons, ao redor de 60 meV (LU; MA; ZHAO, 2022; MISHRA et al., 2023). É um material atraente do ponto de vista tecnológico devido à sua transparência óptica, dureza, piezoeletricidade, fotoluminescência (ORIMI, 2013), e também por suas propriedades elétricas, fotoeletroquímicas e optoeletrônicas (MAZIARZ et al., 2012).

Dentre as inúmeras aplicações do ZnO, pode-se destacar a fotocatalise heterogênea (SHAH et al., 2019), que tem sido amplamente investigada na remediação ambiental e considerada um método alternativo aos tratamentos convencionais, baseado na degradação foto-oxidativa de corantes na presença de semicondutores de ampla banda gap, tais como, TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, SnO₂, NiO, MgO, CaO, e outros (IBHADON e FITZPATRICK, 2013).

Quando esses fotocatalisadores são irradiados com luz UV e/ou visível, os elétrons (e-) da banda de valência (BV) são excitados até a banda de condução (BC) deixando uma vacância ou lacuna (h+) para trás. Estes pares de cargas fotogeradas (elétron-vacância) podem se recombinar e inibir uma reação de fotodegradação, ou, podem separadamente interagir com outras moléculas presentes no meio, e consequentemente levar à degradação de compostos indesejáveis. As vacâncias geradas na banda de valência podem oxidar as moléculas de água adsorvidas em íons hidroxila para produzir radicais hidroxila. Os elétrons na banda de condução sob a superfície do catalisador, por sua vez, podem reduzir o oxigênio molecular para íon superóxido (O²⁻), e formar peróxido de hidrogênio, e demais radicais (CHIANG e LIN, 2013).

No presente estudo foram produzidas nanofibras de ZnO a partir da obtenção de nanofios precursores compósitos à base de poli(álcool vinílico) (PVA) e acetato de zinco (AcZn), e posterior calcinação destes em atmosfera de ar a 500 °C. Parâmetros relacionados à obtenção dos precursores de PVA/AcZn, como diferentes razões mássicas destes componentes (4:1; 2:1 e 1:1) foram analisados a fim de produzir, após calcinação,

nanofibras de ZnO com boas características estruturais e morfológicas. Tais propriedades dos nanofios precursores e das nanofibras de ZnO foram investigadas por difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia de absorção fotoacústica na região do UV-Vis (PAS). A área específica das nanofibras de ZnO foi determinada a partir de isotermas de adsorção-dessorção de N₂ utilizando a equação de Brunauer, Emmett e Teller (BET).

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 MATERIAIS E REAGENTES

Poli(álcool vinílico), 98% hidrolisado, M_w: 13000-23000 g/mol (Aldrich); acetato de zinco (Zn(CH₃CO₂)₂·2H₂O) (JAND Química); água destilada, corante Azul de Metileno (AM) (Synth); ácido clorídrico (Synth); hidróxido de sódio P.A. (Nuclear).

2.2 EQUIPAMENTOS

Balança analítica (Scientech – Mod. AS120, precisão 0,0001 g – Tecnal e Adventurer Mod. AR2140 precisão 0,0001 g – Ohaus); agitador magnético acoplado com aquecimento elétrico (SPLabor/Mod. SP160); estufa digital (SPLabor); forno mufla (SPLabor/SP1200 DM-C); espectrômetro de infravermelho (NICOLET IZ10 THERMO FISHER SCIENTIFIC-100); difratômetro de raios-X (SHIMADZU – Mod. 6000); microscópio eletrônico de varredura (FEI Quanta 250); microscópio eletrônico de transmissão (JEM – Mod. 1400 JEOL); espectrofotômetro de absorção fotoacústica na região do UV-Vis (luz monocromática de lâmpada de xenônio de 1000 W – ORIEL CORPORATION 68820, monocromador – Mod.77250, Oriel Instruments, chopper mecânico – Stanford Research Systems SR540); analisador de área superficial e tamanho de poro (Quanta Chrome NOVA 1200); equipamento de eletrofição constituído de uma fonte de alta tensão, bomba ejetora e coletor rotatório revestido por folha de alumínio; espectrofotômetro de UV-Vis (CARY Mod. 50 SCAN VARIAN); fotoreator contendo uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W com bulbo de vidro (AVANT), dois ventiladores e dois exaustores fixados nas paredes laterais do reator e em alturas diferentes para minimizar o efeito do calor gerado pela lâmpada durante a irradiação; recipiente de vidro do tipo pirex; pHmetro (Glutty Max – Mod. mPA 210); centrífuga (Centribio – Mod. 80-2B 4000 rpm).

2.3 OBTENÇÃO DE NANOFIOS PRECURSORES DE PVA E PVA/ACZN POR ELETROFIAÇÃO

Inicialmente preparou-se 10 mL de uma solução aquosa contendo 12% em massa de PVA, a qual foi mantida sob agitação magnética por cerca de 4 horas, a aproximadamente 45 °C. As soluções de PVA/AcZn foram preparadas adicionando-se acetato de zinco à solução precursora de PVA, a fim de preparar nanofios precursores nas proporções mássicas de 4:1; 2:1 e 1:1 (PVA/AcZn). As soluções precursoras de PVA e PVA/AcZn foram transferidas para seringas de 5 mL contendo uma agulha de 0,7 mm, e eletrofiadas a uma distância de 15 cm entre a ponta da agulha e o coletor. A voltagem utilizada variou de 17 à 19 kV entre as diferentes soluções preparadas. Após a obtenção dos nanofios precursores nas proporções desejadas, estas amostras foram calcinadas em atmosfera de ar por 4 horas a 500 °C, dando origem às nanofibras de ZnO.

2.4 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOFIBRAS DE ZNO OBTIDAS APÓS CALCINAÇÃO DOS NANOFIOS PRECURSORES DE PVA/ACZN

2.4.1 Difração de Raio-X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas num difratômetro Shimadzu LabX 6000 utilizando-se uma radiação $\text{CuK}\alpha$. As medições foram feitas com uma voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, com uma taxa de 1,5406 ° min^{-1} , tempo de aquisição de 1s e intervalo de 2 θ entre 10° e 80°.

2.4.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

Os nanofios precursores à base PVA e PVA/AcZn, bem como, as nanofibras de ZnO obtidas após a calcinação destes, foram analisados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), na forma de pastilhas de KBr contendo aproximadamente 1% de amostra (198 mg de KBr e 2 mg de amostra), utilizando um Espectrômetro NICOLET IZ10 THERMO FISHER SCIENTIFIC-100, no intervalo entre 4000-400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

2.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos nanofios precursores à base de PVA e PVA/AcZn, bem como, das nanofibras de ZnO produzidas após calcinação, foi analisada utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura FEI-Quanta 250, após o recobrimento da superfície das amostras com uma fina camada de ouro.

2.4.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para as medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), os nanofios precursores foram dispersos por ultrassom em álcool isopropílico, e gotas dessa solução foram depositadas em grids de cobre revestido com filme ultrafino de carbono. As nanofibras de ZnO produzidas após calcinação dos precursores foram depositadas diretamente nos grids, sendo fixadas com algumas gotas de álcool isopropílico. As amostras foram analisadas em um Microscópio Eletrônico de Transmissão (JEM-1400 JEOL) operando em 120 kV.

2.4.5 Espectroscopia de absorção fotoacústica (PAS) na região do Ultravioleta-Visível

Os espectros de absorção fotoacústica na região do ultravioleta-visível das nanofibras de ZnO produzidas a partir da calcinação dos nanofios de PVA/AcZn 1:1; 2:1; 4:1, foram obtidos utilizando uma lâmpada de Xe 1000W – Oriel Corporation 68820, monocromador Oriel – 77296, modulador chopper SR 540, microfone BKP e amplificador Lock In SR 5110. A partir destes espectros foi possível estimar a energia de gap (E_g) das respectivas amostras de ZnO utilizando a relação de Tauc (**equação 2**).

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^n \quad (\text{equação 2})$$

Em que α é o sinal fotoacústico (diretamente proporcional ao coeficiente de absorção); A é uma constante; h é a constante de Planck; ν é a frequência do fóton, E_g é a energia de gap óptica; n é considerado igual a $\frac{1}{2}$ para semicondutor direto. Após a substituição dos valores na relação de Tauc, a equação é linearizada, e o valor da energia de banda gap é obtido pela extrapolação da porção linear da curva à $(\alpha h\nu)^2 = 0$.

2.4.6 Área Específica a partir da equação de Brunauer, Emmett e Teller (BET)

A determinação da área específica por BET (S_{BET}) das nanofibras de ZnO produzidas após calcinação dos nanofios precursores de PVA/AcZn 1:1; 2:1 e 4:1 foi realizada a partir de isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K, utilizando um equipamento modelo NOVA 1200 QuantaChrome®. As amostras foram ativadas a temperatura de 300°C por 3 horas. Os valores de área específica das nanofibras foram determinados utilizando o software QuantaChrome TM NovaWin, a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio a 573 K e aplicação da equação de Brunauer, Emmett e Teller

(BET) aos dados de pressão relativa P/P_0 no intervalo entre 0,05 e 0,35, segundo as recomendações da IUPAC (THOMMES et al., 2015).

2.4.7 Estudo da Atividade Fotocatalítica das nanofibras de ZnO

A eficiência fotocatalítica das nanofibras de ZnO produzidas após calcinação dos nanofios precursores de PVA/AcZn 1:1; 2:1 e 4:1 foi investigada para a fotodegradação do corante Azul de Metileno (AM) sob irradiação com luz UV-visível, usando uma lâmpada de vapor de Hg de 125 W e fluência média de $43,82 \text{ J m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Partiu-se de 45 mL de solução aquosa do corante AM com concentração de $4,0 \text{ mg L}^{-1}$, na qual adicionou-se 45 mg de nanofibras de ZnO. A dispersão foi levada para o fotoreator, sendo mantida inicialmente no escuro, sob agitação constante por 1 hora, a fim de se estabelecer o equilíbrio de adsorção-dessorção. Após este período, antes de iniciar a irradiação da solução, retirou-se uma alíquota de 1,0 mL, a qual foi centrifugada e posteriormente analisada por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, no comprimento de onda de absorção máxima do corante AM ($\lambda=665 \text{ nm}$). Os experimentos de fotodegradação do corante AM utilizando as nanofibras de ZnO como fotocatalisadores foram conduzidos ajustando-se o pH inicial (antes da irradiação) das soluções em 7,0 e 9,0. Tais valores de pH foram ajustados utilizando soluções de HCl e/ou NaOH, em concentrações de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Após o ajuste de pH da solução, esta foi submetida a irradiação a uma distância de 17 cm da lâmpada de vapor de mercúrio, sob agitação constante. O monitoramento da concentração da solução do corante foi realizado por meio de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis a cada 60 minutos, por um período de 4 horas, assim como o controle do pH, utilizando-se um pHmetro.

O percentual de degradação do corante (D%) durante a fotocatalise foi calculada utilizando a **equação 3**, mostrada a seguir:

$$D \% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} * 100\% \quad (\text{equação 3})$$

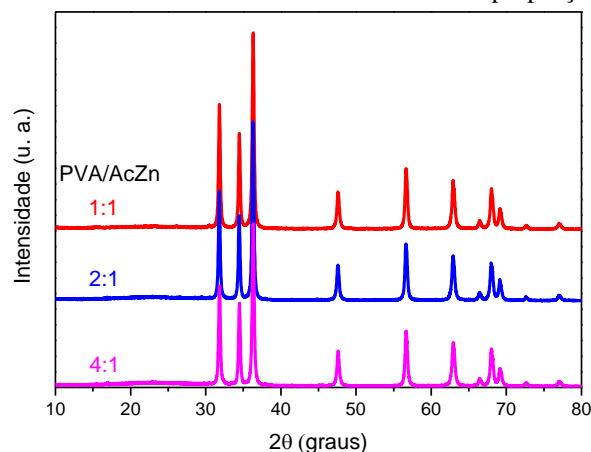
Em que, A_0 e A_t correspondem aos valores de absorbância da banda de maior intensidade do corante AM ($\lambda_{\text{máx}} = 665 \text{ nm}$), antes de se iniciar a irradiação, e a absorbância no tempo t após diferentes períodos de irradiação, respectivamente.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, ÓPTICA E MORFOLÓGICA

Nos difratogramas de raios-X obtidos para as nanofibras de ZnO (**Figura 2**) é possível notar picos de difração na escala angular de 2θ em $31,37^\circ$; $34,0^\circ$; $35,87^\circ$; $47,14^\circ$; $56,20^\circ$; $62,47^\circ$ e $67,53^\circ$, os quais correspondem aos planos cristalográficos (001), (002), (101), (102), (110), (103) e (112), respectivamente, e podem ser atribuídos à estrutura hexagonal wurtzita (grupo espacial $p63mc$) característica do ZnO, como listado no cartão JCPDS No. 36-1451 (RAGUPATHY et al., 2022). É importante destacar que nos difratogramas das nanofibras obtidas após calcinação não foram detectados picos característicos de PVA residual, que é aparece na região de $2\theta = 19,8^\circ$ (FERNANDES et al., 2011).

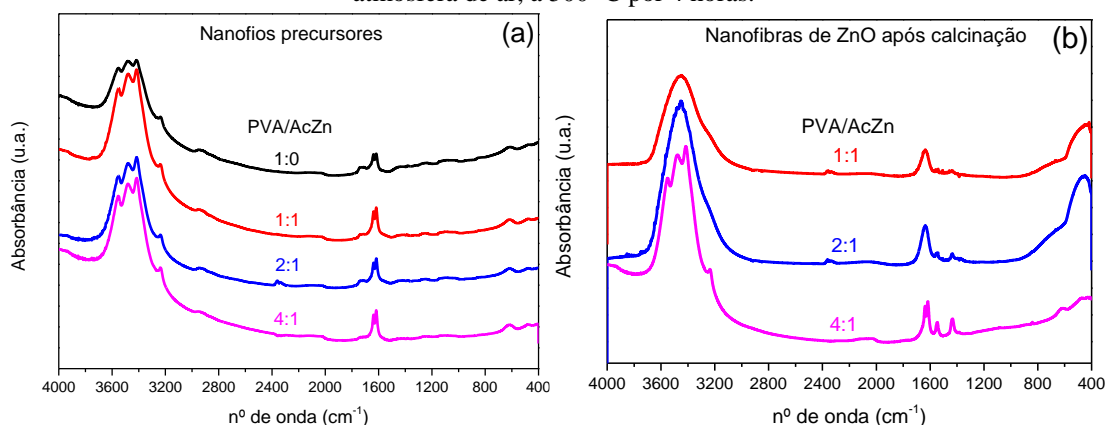
Figura 2. Difratogramas de raios-X obtidos para nanofibras de ZnO produzidas após calcinação dos nanofios precursores à base de PVA/AcZn em diferentes proporções mássicas.



Na **Figura 3** são mostrados os espectros de FTIR dos nanofios precursores à base de PVA puro (1:0) e PVA/AcZn 1:1; 2:1 e 4:1, antes de serem calcinados, bem como, os espectros das nanofibras de ZnO produzidas após a calcinação. Nos espectros dos nanofios precursores (**Figura 3 (a)**), observa-se a presença de uma banda alargada na região de 3300 a 3700 cm^{-1} , atribuída ao estiramento de grupos O-H característicos da cadeia polimérica do PVA (TAMMINA e MANDAL, 2016). As bandas observadas em 3236 cm^{-1} estão associadas ao estiramento assimétrico de grupos $-\text{CH}_2$ presentes nos materiais precursores, e a banda na região de 1735 cm^{-1} é característica de grupos $\text{C}=\text{O}$ que podem ser atribuídos ao poli(vinil acetato) residual no PVA (98% hidrolisado) e ao acetato de zinco (IMRAN et al., 2018; KHARAZMI et al., 2015).

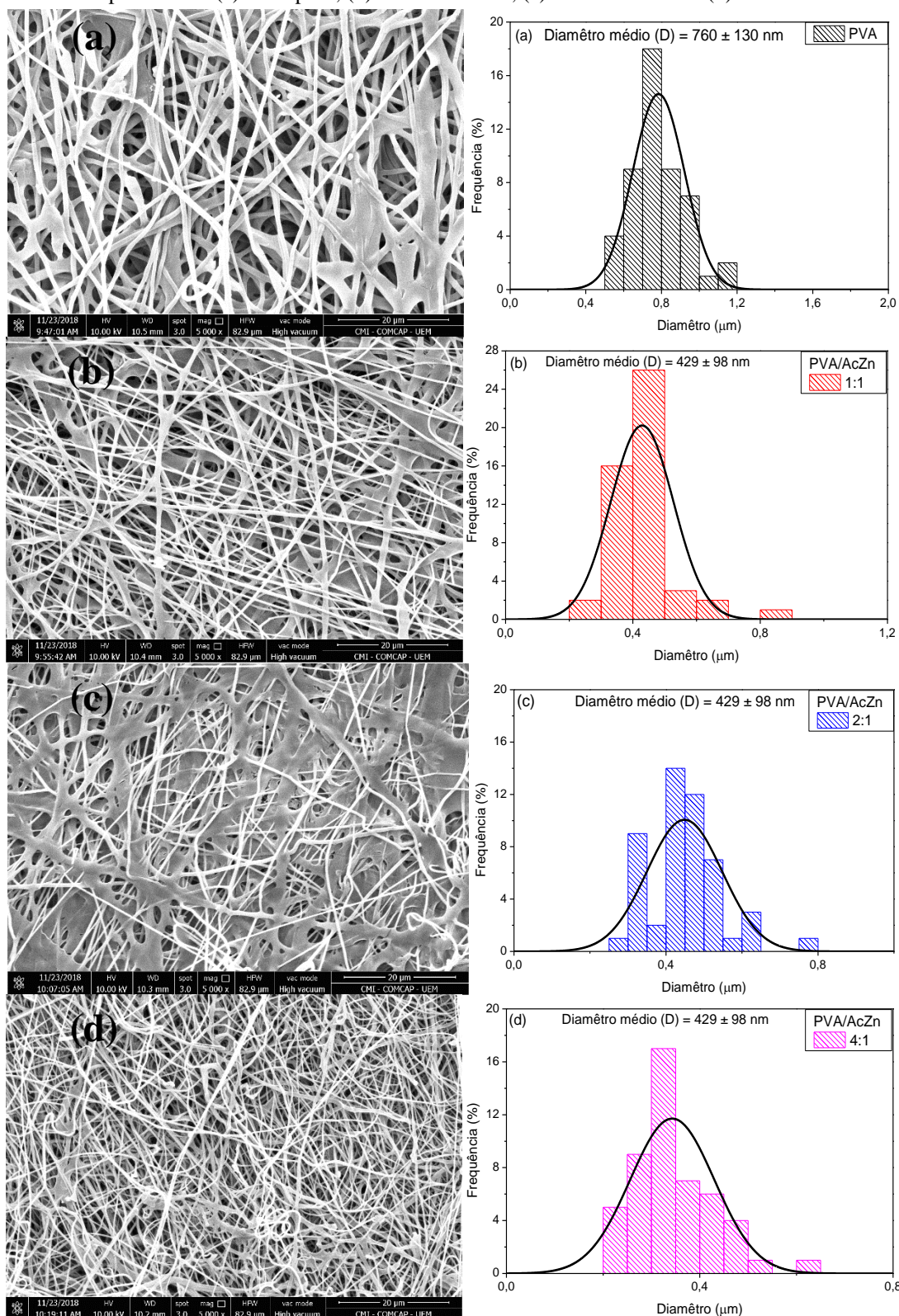
Nos espectros de FTIR das amostras de ZnO obtidas após calcinação dos precursores (**Figura 3 (b)**), é possível observar ainda a presença de bandas características do estiramento de grupos O-H na região de 3400 e 1630 cm^{-1} , as quais podem ser atribuídas à água adsorvida na superfície destas amostras (OJAH et al., 2019; ALFJAWF; RAHMAN; KUMAR, 2016), uma vez que os dados de DRX não indicaram a presença de PVA residual nestas amostras. Podem ser observadas também bandas menos intensas na região de 1735 cm^{-1} características de CO_2 absorvido da atmosfera (VARSHNEY e DWIVEDI, 2015). Entre 400 e 500 cm^{-1} observa-se bandas características do estiramento da ligação Zn-O, confirmando a decomposição dos precursores orgânicos e formação do ZnO (VARSHNEY e DWIVEDI, 2015; MARGAN e HAGHIGHI, 2018).

Figura 3. Espectros de FTIR obtidos para (a) nanofios precursores à base de PVA/AcZn em diferentes proporções mássicas. (b) Nanofibras de ZnO produzidas após calcinação dos respectivos precursores, em atmosfera de ar, a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas.



As micrografias obtidas por MEV, bem como os histogramas de distribuição de diâmetro para os nanofios precursores à base de PVA/AcZn 1:0; 1:1; 2:1 e 4:1, estão apresentadas nas **Figuras 4 (a) – (d)**, respectivamente. De modo geral, é possível observar aglomerados de fibras que se distribuem de forma aleatória, bem como, a presença de fios alongados e uniformes, além de alguns com morfologia mais achatada, predominantemente nas amostras de PVA puro (1:0) e PVA/AcZn 2:1. Observa-se que o maior diâmetro médio estimado foi para amostra de PVA puro ($760 \pm 130\text{ nm}$), demonstrando que a adição de acetato de zinco (AcZn) à solução de PVA diminui o diâmetro dos fios devido provavelmente à interações eletrostáticas provenientes das cargas geradas em solução. As amostras de PVA/AcZn apresentaram diâmetro médio de $429 \pm 98\text{ nm}$ (1:1), $451 \pm 99\text{ nm}$ (2:1), $347 \pm 86\text{ nm}$ (4:1).

Figura 4. Imagens de (MEV) e histogramas de distribuição de diâmetro (estimado para 50 fibras) dos nanofios precursores (a) PVA puro, (b) PVA/AcZn 1:1, (c) PVA/AcZn 2:1 e (d) PVA/AcZn 4:1.

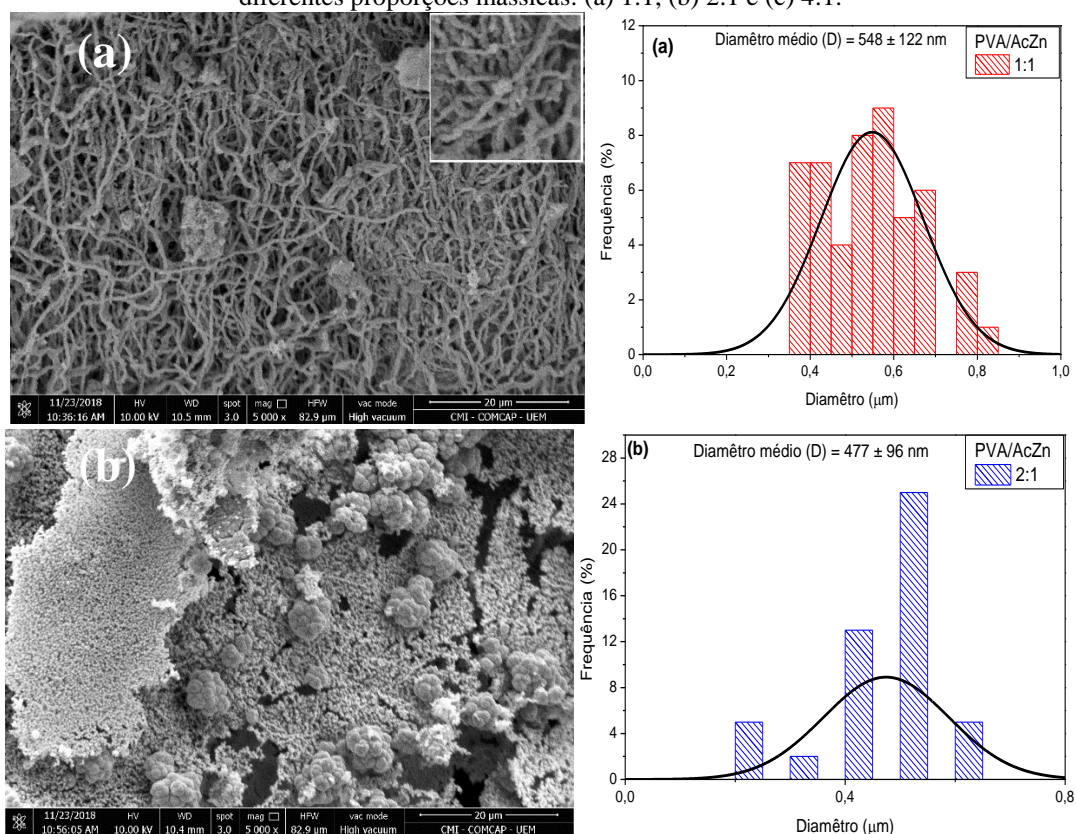


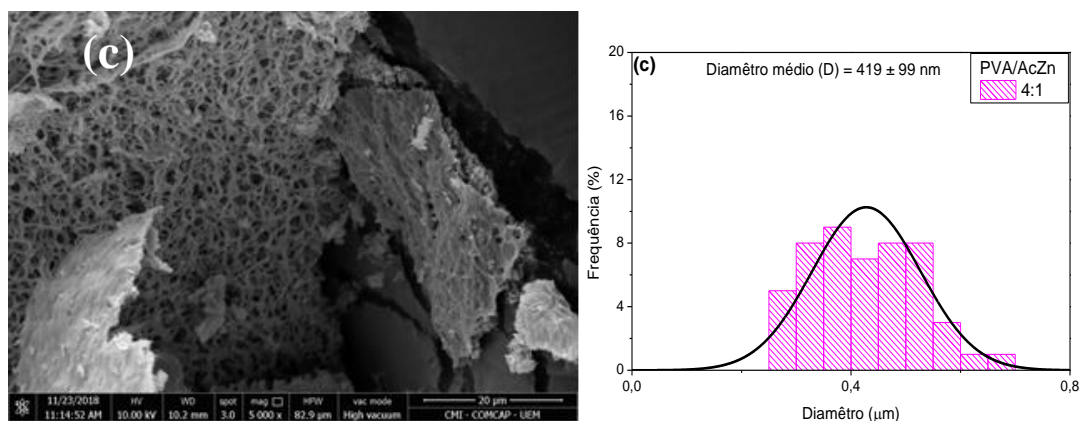
As imagens de MEV e os histogramas de distribuição de diâmetro das nanofibras de ZnO produzidas após calcinação dos precursores à base de PVA/AcZn 1:1; 2:1 e 4:1, estão apresentadas nas **Figuras 5 (a), (b) e (c)**, respectivamente. As fibras de ZnO

produzidas após calcinação dos nanofios de PVA/AcZn 1:1 (**Figura 5 (a)**) e 4:1 (**Figura 5 (c)**) apresentam uma morfologia semelhante aos nanofios precursores, sendo possível observar aglomerados de fibras alongadas, contínuas, com morfologia uniforme e superfície rugosa, as quais são constituídas por grãos de ZnO interconectados (**inserto**

Figura 5 (a)). Além disso, diferente dos precursores, não se observa nestas amostras nanofibras com morfologia achatada. A amostra de ZnO produzida após calcinação do nanofio PVA/AcZn 2:1 (**Figura 5 (b)**), não manteve a morfologia de fibra, sendo constituída por nanogrãos de ZnO, aglomerados e compactados, com morfologia predominantemente esférica.

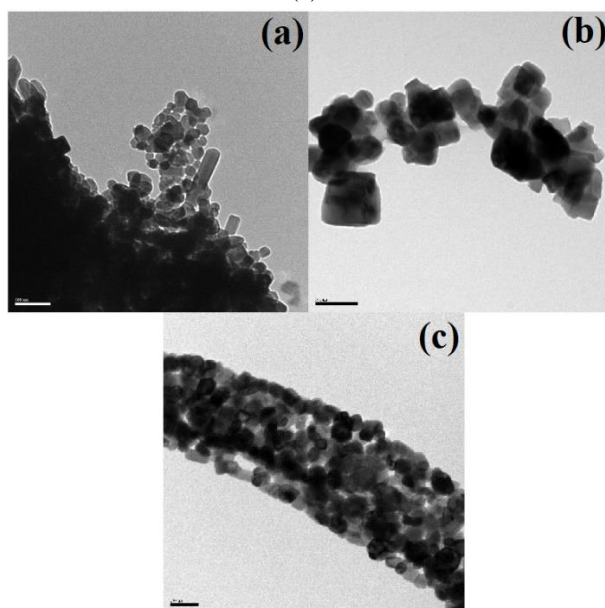
Figura 5. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e histogramas de distribuição de diâmetro das nanofibras de ZnO produzidas após calcinação dos precursores à base PVA/AcZn em diferentes proporções mássicas: (a) 1:1, (b) 2:1 e (c) 4:1.





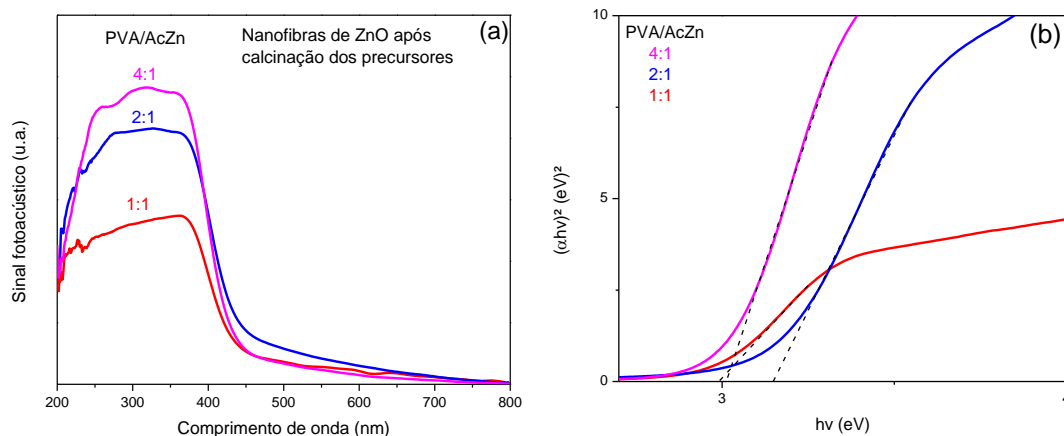
As imagens de MET obtidas para as nanofibras de ZnO produzidas após calcinação dos precursores de PVA/AcZn 1:1; 2:1 e 4:1, estão apresentadas na **Figura 6**. É possível observar que a nanofibra de ZnO resultante da calcinação do PVA/AcZn 1:1 (**Figura 6 (a)**) é constituído por nanogrãos interconectados. Por outro lado, a amostra de ZnO produzida após calcinação dos nanofios de PVA/AcZn 2:1 (**Figura 6 (b)**) não manteve a morfologia de fibra, sendo formada por aglomerados de partículas com morfologia não uniforme. A imagem de MET obtida para a amostra de ZnO produzida a partir da nanofibra compósita de PVA/AcZn 4:1 (**Figura 6 (c)**), revela a formação de grãos de ZnO interconectados entre si, sendo a amostra que manteve melhor a morfologia de fibra após calcinação. Estes resultados estão em acordo com as imagens obtidas por MEV.

Figura 6. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das nanofibras de ZnO produzidas após calcinação dos precursores a base de PVA/AcZn em diferentes proporções mássicas: (a) 1:1, (b) 2:1 e (c) 4:1.



Na **Figura 7 (a)** são mostrados os espectros de absorção fotoacústica na região de UV-visível para as nanofibras de ZnO obtidas após calcinação. Para todas as amostras observa-se uma ampla absorção óptica na região do UV próximo ao visível, com máximo entre 250-360 nm, a qual diminui abruptamente acima de 370 nm, característica das transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução do ZnO (IATSUNSKY et al., 2017). Por meio das curvas de Tauc (**Figura 7 (b)**) foi possível estimar os valores da energia de gap (E_g) das amostras de ZnO produzidas a partir da calcinação dos nanofios precursores de PVA/AcZn 1:1; 2:1; 4:1, os quais correspondem a 2,95; 3,15 e 3,02 eV, respectivamente.

Figura 7. (a) Espectros de absorção fotoacústica na região do UV-Vis das nanofibras de ZnO à base de PVA/AcZn em diferentes proporções mássicas. (b) Gráfico da equação de Tauc para o cálculo das energias de gap (E_g) das nanofibras de ZnO.



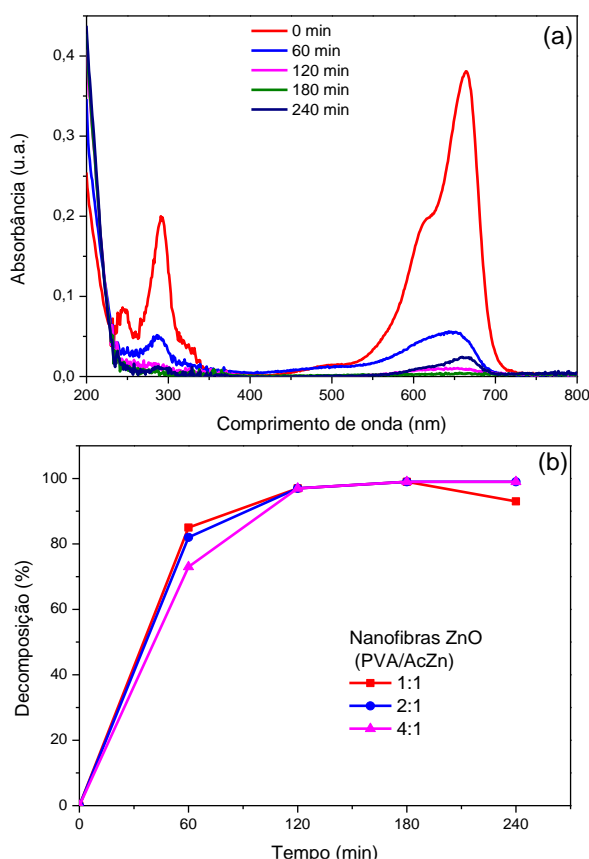
Os valores de área específica (S_{BET}) das nanofibras de ZnO obtidas após calcinação dos nanofios precursores de PVA/AcZn foram estimados a partir das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, utilizando o modelo de Brunauer, Emmett e Teller (BET), em acordo com as recomendações da IUPAC (THOMMES et al., 2015). As amostras de ZnO 1:1; 2:1 e 4:1 apresentaram área específica de 25,26 m²/g; 20,95 m²/g e 23,79 m²/g, respectivamente, demonstrando que este parâmetro não foi afetado pelas diferentes composições dos precursores (PVA/AcZn). Resultados semelhantes de área específica foram reportados por SEKAR et al., 2018, para nanofibras de ZnO dopado com Fe.

3.2 ESTUDO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DAS NANOFIBRAS DE ZNO

A **Figura 8 (a)** apresenta os espectros de absorção do corante AM após diferentes períodos de tratamento por fotocatalise heterogênea utilizando a nanofibra de ZnO

produzida a partir de PVA/AcZn 1:1 como fotocatalisador. É possível observar que após 180 minutos (3 horas) de tratamento já ocorre uma diminuição considerável na banda de máxima absorção do corante AM, a qual corresponde a aproximadamente 90% de decomposição deste poluente. Na **Figura 8 (b)** são mostrados dados de percentagem de decomposição do corante AM em função do tempo de irradiação, na presença das três amostras de ZnO testadas como fotocatalisadores. Após 240 minutos de irradiação com luz UV-visível, em pH 7,0, é possível observar uma degradação de 93% do corante AM na presença da nanofibra de ZnO à base de PVA/AcZn 1:1, e 99% de degradação na presença das amostras 2:1; 4:1.

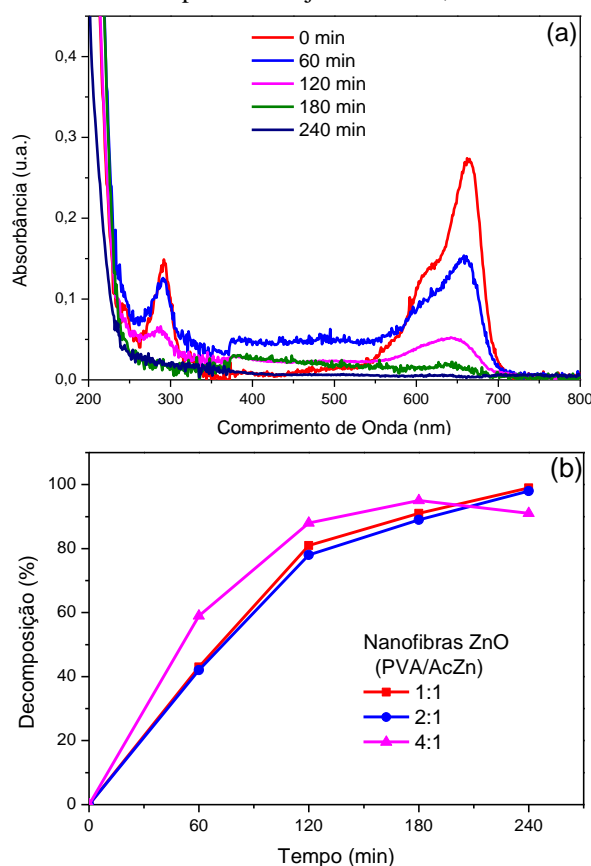
Figura 8. (a) Espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos para a solução aquosa do corante Azul de Metileno (AM) sob irradiação UV-visível, utilizando como fotocatalisador nanofibras ZnO à base de PVA/AcZn 1:1. (b) Percentagem de decomposição do corante AM em diferentes tempos de irradiação, utilizando como fotocatalisadores as diferentes amostras de ZnO produzidas. Experimentos realizados com pH inicial ajustado em 7,0.



Na **Figura 9 (a)** são mostrados os espectros de absorção obtidos para as soluções do corante AM na presença de nanofibras de ZnO 1:1 após diferentes tempos de irradiação em pH 9,0, sendo possível notar uma significativa diminuição nas bandas de absorção do AM após 240 minutos de irradiação, o que corresponde a aproximadamente

91% de degradação do corante, como mostrado na **Figura 9 (b)**. Após 240 minutos de irradiação com luz UV-visível, verifica-se que os fotocatalisadores de ZnO à base de PVA/AcZn 1:1; 2:1 e 4:1 degradaram respectivamente cerca de 91, 98 e 99% do corante AM em pH 9,0.

Figura 9. (a) Espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos para a solução aquosa do corante Azul de Metileno (AM) sob irradiação UV-visível, utilizando como fotocatalisador nanofibras ZnO à base de PVA/AcZn 1:1. (b) Percentagem de decomposição do corante AM em diferentes tempos de irradiação, utilizando como fotocatalisadores as diferentes amostras de ZnO produzidas. Experimentos realizados com pH inicial ajustado em 9,0.



4 CONCLUSÃO

Foi possível produzir nanofios precursores à base de PVA puro e PVA/AcZn em diferentes proporções mássicas (1:1; 2:1 e 4:1) por eletrofiação, sendo estes posteriormente calcinados em atmosfera de ar, a 500 °C por 4 horas, dando origem à nanofibras ou nanogrãos de ZnO. As caracterizações estruturais obtidas por meio de DRX, FTIR e PAS indicaram a efetiva formação de ZnO após calcinação dos nanofios precursores, enquanto as imagens de MEV e MET revelaram que a morfologia de fibra foi mantida apenas no ZnO à base de PVA/AcZn 1:1 e 4:1. As amostras de ZnO produzidas exibiram E_g que variou entre 2,95 e 3,15 eV, e área específica entre

aproximadamente 20 e 25 m²/g. Todas as amostras exibiram excelente eficiência fotocatalítica para a degradação do corante Azul de Metileno, sob irradiação UV-visível. Em pH 7,0 cerca de 93% do corante AM foi degradado na presença do ZnO 1:1, e 99% na presença das amostras de ZnO 2:1 e 4:1, após 240 minutos de irradiação. Em pH = 9,0, após 240 minutos de irradiação, observou-se que 91%, 98% e 99% do corante AM foi degradado na presença das nanofibras de ZnO produzidas nas proporções 1:1; 2:1 e 4:1 de PVA/AcZn, respectivamente.

REFERÊNCIAS

- ALFJAWF, R. N.; RAHMAN, F.; KUMAR, S. Defects/ vacancies engineering and ferromagnetic behavior in puro ZnO and ZnO doped with Co nanoparticles. **Materials Research Bulletin**, 83, 108p, 2016.
- BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. **Biotechnology Advances**, v. 28, p. 325, 2010.
- CHIANG, Y.; LIN, C. Photocatalytic decolorization of methylene blue in aqueous solutions using coupled ZnO/SnO₂ photocatalysts. **Powder Technology**, v. 246, p. 137-143, 2013.
- DONKADOKULA, N, Y.; et al. A review on advanced physico-chemical and biological textile dye wastewater treatment techniques. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 19, 2020, p. 543-560.
- EDWALDZ, E.; et al. Material selection in electrospinning microparticles. **Polymer**, v. 153, p. 529, 2018.
- FERNANDES, D.M.; HECHENLEITNER, A.A. WINKLER; LIMA, S.M.; ANDRADE, L.H.C.; CAIRES, A.R.L.; PINEDA, E.A. GÓMEZ. Preparation, characterization, and photoluminescence study of PVA/ZnO nanocomposite films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 128, p. 371-376, 2011.
- HAAS, D.; HEINRICH, S.; GREIL, P. Solvent control of cellulose acetate nanofibre felt structure produced by electrospinning. **Journal of Materials Science**, v. 45, p. 1299, 2010
- HUANG, C-H.; et al. Adsorption of cationic dyes onto mesoporous silica. **Microporous and Mesoporous Materials**, 141, p. 102, 2011
- IATSUNSKYI, I.; et al. Tailoring of the electronic properties of ZnO-polyacrylonitrile nanofibers: Experiment and theory. **Applied Surface Science**, v. 411, p. 494, 2017.
- IBHADON, A. O.; FITZPATRICK, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. **Catalysts**, v. 3, p. 189-218, 2013.
- IMRAN, M.; et al. Fabrication and characterization of zinc oxide nanofibers for renewable energy applications. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S1067, 2018.
- KHARAZMI, A.; et al. Structural, optical, opto-thermal and thermal properties of ZnS-PVA nanofluids synthesized through a radiolytic approach. **Journal of Nanotechnology**, v. 6, p. 529-536, 2015
- LI, H. et al. Degradation of methyl orange by sodium persulfate activated with zero-valent zinc. **Separation and Purification Technology**, 132, 2014, 168p.
- LU, S.; MA, Y.; ZHAO, L. Production of ZnO-CoOx-CeO₂ nanocomposites and their dye removal performance from wastewater by adsorption-photocatalysis. **Journal of Molecular Liquids**, v. 364, p. 119924, 2022.

MARGAN, P.; HAGHIGHI, M. Sono-coprecipitation synthesis and physicochemical characterization of CdO-ZnO nanophotocatalyst for removal of acid orange 7 from wastewater. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 40, p. 323, 2018

MAZIARZ, W., et al. Gas-sensitive Properties of ZnO Nanorods/Nanowires Obtained by Electrodeposition and Electrospinning Methods. **Procedia Engineering**, 47(0), 2012, 841p.

MISHRA, J.; et al. Role of linker molecules on morphology of tripodal ligands based functionalized ZnO nanoparticles and its effect on photocatalysis. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 148, p. 110333, 2023.

MOHTARAM, F.; et al. Electrospun ZnO nanofiber interlayers for enhanced performance of organic photovoltaic devices. **Solar Energy**, v. 197, p. 311-316, 2020

OJAH, N.; et al. Surface modification of core-shell silk/PVA nanofibers by oxygen dielectric barrier discharge plasma: Studies of physico-chemical properties and drug release behavior. **Applied Surface Science**. 475, 219p, 2019.

OKUTAN, N.; TERZI, P.; ALTAY, F. Affecting parameters on electrospinning process and characterization of electrospun gelatin nanofibers. **Food Hydrocolloids**, v. 39, p. 19, 2014.

OLIVEIRA, A. G.; et al. Wastewater treatment using Mg-doped ZnO nano semiconductors: A study of their potential use in environmental remediation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 407, p. 113078, 2021

OLIVEIRA, P. S.; SILVA, L. L. W.; VIANA, R. R. Evaluation of the capacity of adsorption of methylene blue die in aqueous solutions in natural kaolinite and intercalated with potassium acetate. **Cerâmica** 59, Cuiabá, p. 338-344, 2013.

ORIMI, R. L., Investigation of the effect of annealing on the photoluminescence properties of ZnO nanoparticles, synthesized at low temperature. **Optical Materials**, 35(3), 657p, 2013.

POGGERE, A. P. Azul de Metileno: Propriedades e Tratamentos. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. [S.l.], p. 7. 2011.

POPA, N.; VISA, M. The synthesis, activation and characterization of charcoal powder for the removal of methylene blue and cadmium from wastewater. **Advanced Powder Technology**, v. 28, p. 1866-1876, 2017.

RAGUPATHY, S.; et al. Effect of doping and loading Parameters on photocatalytic degradation of brilliant green using Sn doped ZnO loaded CSAC. **Environmental Research**, v. 210, p. 112833, 2022

REZA, K. M.; KURNY, A.; GULSHAN, F. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review. **Applied Water Science**, 2015, 1p.

SEKAR, A.D.; et al. Photocatalytic degradation of naphthalene using calcined FeZnO/PVA nanofibers. **Chemosphere**, v. 105, p. 610 – 617, 2018

SHAH, A. P.; et al. High performance visible light photocatalysis of electrospun PAN/ZnO hybrid nanofibers. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 77, p. 154-163, 2019.

TAMMINA, S. K.; MANDAL, B. K. Tyrosine mediated synthesis of SnO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity towards Violet 4 BSN dye. **Journal of Molecular Liquids**, v. 221, p. 415-421, 2016.

THAVASI, V.; SINGH, G.; RAMAKRISHNA, S. Electrospun nanofibers in energy and environmental applications. **Energy Environmental Science**, 1, 2008, 205p.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, p. 9-10, 2015.

TIZAOUI, C.; GRIMA, N. Kinetics of the ozone oxidation of Reactive Orange 16 azo-dye in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, 173, 2011, 463p.

VARSHNEY, D.; DWIVEDI, S. On the synthesis, structural, optical and magnetic properties of nano-size Zn-MgO... **Superlattices and Microstructures**, 85, 2015, 886p.

XING, S.; TANG, W., Synthesis, characterization and mechanism of electrospun carbon nanofibers decorated with ZnO nanoparticles for flexible ammonia gas sensors at room temperature. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 362, p. 131789, 2022

ZHANG, Y. WANG, Y. JIA, J. WANG, J. Nonenzymatic glucose sensor based on graphene oxide and electrospun NiO nanofibers. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 171-172, p. 580-587, 2012.