

4 CONCLUSÃO

Os resultados demonstram que as nanopartículas de quitosana estudadas, S1, S2 e S3 não apresentam atividade antimicrobiana. No entanto, as nanopartículas de quitosana incorporadas com clorexidina mostram maior eficiência quando comparadas com o controle positivo, podendo representar uma significativa alternativa no controle de *Staphylococcus aureus*, um importante patógeno humano.

A variação da concentração de quitosana, nos valores estudados, não apresenta alteração significativa na medida dos valores dos halos de inibição.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Embrapa, Laboratório Nacional de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio e CNPq (Processo 409955/2013-2).

REFERÊNCIAS

1. Henrique, J.S., R.S. Falcare, and P.S. Lopes, Sistemas de Liberação Controlada. Pharmacia Brasileira, 2006. **56**: p. 22.
2. RUBENS, S.-N., et al., Biomateriais à base de quitosana com aplicação médica e odontológica: revisão de literatura. Revista de Odontologia da UNESP, 2008. **37**(2): p. 155-161.
3. Azevedo, V., et al., Quitina e quitosana: aplicações como biomateriais. Revista eletrônica de Materiais e processos, 2007. **2**(3): p. 27-34.
4. MOURA Aouada, M.R., Aplicação de nanopartículas em filmes utilizados em embalagens para alimentos. 2009.

HETEROESTRUTURAS DE WO₃:TiO₂ APLICADAS NA FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES

*Oliveira, J.A.¹, Castro, I. A.², Paris, E. C.³, Ribeiro, C.³, Giralddi, T. R.¹, Poirier, G. Y.¹

¹Universidade Federal de Alfenas, Campus Avançado de Poços de Caldas, Poços de Caldas, MG.

²Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP. ³Embrapa CNPDIA, São Carlos, SP.

*jessicarianeoliveira@hotmail.com

Classificação: Novos Materiais e Processos em Nanotecnologia e suas Aplicações no Agronegócio.

Resumo

Em trabalhos anteriores (OLIVEIRA, 2014), partículas de TiO₂, WO₃ e heteroestruturas de TiO₂:WO₃ foram sintetizadas pelo Método dos Precursores Poliméricos e usadas na fotodegradação do corante Rodamina B (RhB). Diversas composições foram avaliadas e a amostra que teve a maior atividade fotocatalítica foi 50%TiO₂:50%WO₃ (m/m) (W50). Portanto, essa composição foi utilizada no presente estudo para degradar diferentes corantes: RhB, Azul de Metileno e Alaranjado de Metila. As heteroestruturas foram caracterizadas por DRX, BET, FEG, PL. DRX detectou em W50 picos de difração não muito bem definidos, indicando que as partículas são amorfas. Por BET, constatou-se que a maior área superficial foi a de W50 (107.6 m².g⁻¹). Por FEG, verificou-se morfologia mais homogênea em W50. Por PL, W50 demonstrou a menor taxa de recombinação eletrônica. Assim, W50 possivelmente tem a melhor atividade catalítica porque suas partículas apresentam alta área superficial, estrutura amorfa, menor taxa de recombinação eletrônica e formação de heteroestrutura mais eficiente. Os ensaios fotocatalíticos foram realizados na região UVC a temperatura ambiente. Foi observado que a presença dos catalisadores acelera a degradação dos três corantes analisados. Devido aos perfis exponenciais observados para a cinética de degradação dos corantes sob luz UV, pode-se sugerir que a reação é de primeira ordem em relação aos corantes. Logo, conclui-se que W50 é eficiente na fotodegradação de diferentes compostos.

Palavras-chave: TiO₂; WO₃; Heteroestruturas; Fotodegradação; Corantes.

WO₃:TiO₂ HETEROSTRUCTURES APPLIED IN THE PHOTODEGRADATION OF DYES

Abstract

In previous studies (OLIVEIRA, 2014), particles of TiO₂, WO₃ and TiO₂:WO₃ heterostructures were synthesized by the Polymeric Precursor Method and used in the photodegradation of dye Rhodamine B (RhB). Several compositions were evaluated and the sample that had the highest photocatalytic activity was 50%TiO₂:50%WO₃ (p/p) (W50). Therefore, this composition was used in present work to degrade different dyes: RhB, Methylene Blue, Methyl Orange. Heterostructures were characterized by XDR, BET, FEG, PL. XRD detected in W50 diffraction peaks not well defined, indicating that the particles are amorphous. BET shows that the largest surface area was the W50 (107.6 m².g⁻¹). By FEG it was verified W50 showed more homogeneous morphology. By PL W50 demonstrated the lowest rate of electron recombination. Then, possibly W50 has the best photocatalytic activity because its particles have a high surface area, amorphous feature, lowest rate of electron recombination and a formation of heterostructure more effective. The photocatalytic essays were performed in the UVC region and at room temperature. It was observed that the presence of catalysts accelerated degradation of three dyes analyzed. Due of the exponential profiles observed for the kinetic degradation of dyes under UV light, it can suggest that the reaction is first-order with respect to the dyes. Thus, it can conclude that W50 is efficient in the photodegradation of different compounds.

Keywords: TiO₂; WO₃; Heterostructures; Photodegradation; Dyes.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, procura-se continuamente pelo desenvolvimento sustentável, verificando-se um maior envolvimento e preocupação das autoridades governamentais e da população em geral com o controle da poluição ambiental. Com relação aos tipos de poluição ambiental, destaca-se a contaminação dos recursos hídricos, podendo-se citar como exemplo as indústrias têxteis e de couro que descartam grande parcela dos corantes sintéticos utilizados em seus processos. Assim, faz-se necessário o tratamento desses efluentes e uma das possíveis alternativas é a utilização dos Processos Oxidativos Avançados (POAs) em uma reação fotocatalítica. O semicondutor geralmente mais empregado na fotocatalise é o TiO₂. Contudo, a eficiência fotocatalítica do TiO₂ é comprometida pela recombinação eletrônica das cargas fotogeradas durante os POAs. Para evitar essa recombinação, pode-se realizar a junção com outros semicondutores, como, por exemplo, WO₃:TiO₂ (CERVANTES, ZAIA, SANTANA, 2009).

Dessa maneira, em trabalhos anteriores (OLIVEIRA, 2014), sintetizaram-se, pelo Método dos Precursores Poliméricos, partículas de TiO₂ puro, WO₃ puro, e em diferentes proporções mássicas de TiO₂ – 10%, 20%, 50%, 80% e 90% (m/m) – para o estudo de suas atividades fotocatalíticas na degradação do corante Rodamina B (RhB). Segundo Oliveira (2014), a amostra que possuiu maior atividade fotocatalítica foi a de composição intermediária dos óxidos, ou seja, 50%WO₃:50%TiO₂ (m/m) (W50). Assim, nos presentes estudos, utilizou-se a amostra W50 como catalisador na reação de fotodegradação de outros corantes, os quais são Azul de Metileno (AzM) e Alaranjado de Metila (AIM), bem como, realizou-se novamente o ensaio de fotodegradação da RhB.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

No Método dos Precursores Poliméricos, primeiramente se forma um citrato metálico e posteriormente se adiciona etilenoglicol para promover a polimerização. Assim, para a obtenção do citrato de titânio, dissolveu-se ácido cítrico (AC) em água deionizada com posterior adição de isopropóxido de titânio – 3:1 (AC:Ti). Já para o citrato de tungstênio, ácido tungstico foi solubilizado em aproximadamente 50 ml de H₂O₂, sendo esta mistura adicionada em uma solução aquosa de AC – 10:1 (AC:W). Ambas as soluções ficaram sob constante agitação e foram aquecidas a 70°C, durante 30 min, para complexação.

Os citratos (CI) obtidos foram misturados nas proporções mássicas desejadas e em seguida, adicionou-se etilenoglicol (EG) para promover a polimerização – 40:60 (EG:CI). As soluções obtidas foram pirolisadas a 300°C por 2 horas, a uma taxa de aquecimento de 5°C/min, e em seguida calcinadas a 500°C por 2 horas, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Deste modo, as heteroestruturas de WO₃:TiO₂ foram obtidas, conforme as composições apresentadas pela Tabela 1.

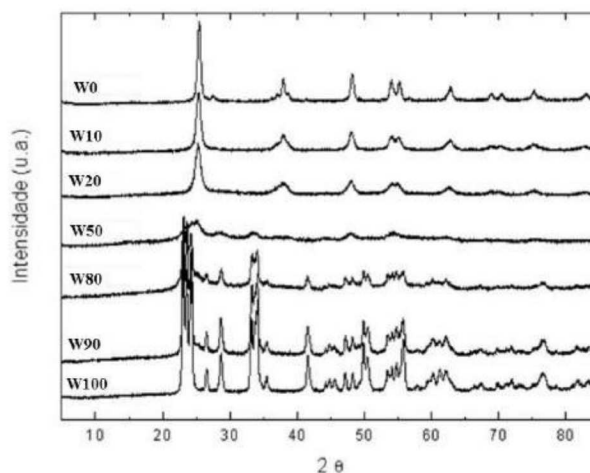
Tabela 1. Composição das amostras preparadas de catalisadores

Composição (% m/m)	Amostra
100%WO ₃	W0
WO ₃ :10%TiO ₂	W10
WO ₃ :20%TiO ₂	W20
WO ₃ :50%TiO ₂	W50
WO ₃ :80%TiO ₂	W80
WO ₃ :90%TiO ₂	W90
100%TiO ₂	W100

Então, as partículas foram caracterizadas por diferentes análises, citando-se DRX, adsorção física de nitrogênio utilizando a equação BET, imagens FEG e espectros PL. Utilizou-se a amostra W50 para realizar a fotodegradação dos corantes AzM, AIM e RhB. Os ensaios fotocatalíticos foram realizados na região do UVC. Soluções aquosas de RhB, AzM e AIM 5 mg/l foram preparadas. Em três diferentes béqueres foram adicionados separadamente 50 ml de cada uma das soluções e, em cada um, 0,01 g de W50 – amostra que apresentou maior atividade fotocatalítica na degradação da RhB segundo estudos realizados por Oliveira (2014). O sistema foi mantido à temperatura ambiente, sob constante agitação e iluminado por quatro lâmpadas UVC. A degradação dos corantes foi monitorada por medidas de absorbância, realizadas em um espectrômetro UV-vis, em diferentes tempos de exposição à luz.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pela análise dos difratogramas de raios-X das amostras, Figura 1, pode-se dizer que o WO₃ se encontra na fase monoclinica e o TiO₂ apresenta picos relativos majoritariamente à fase anatase. Além disso, verificou-se que a amostra de W50 apresenta picos de difração não muito bem definidos, indicando que as partículas da amostra são amorfas.

**Figura 1.** Difratogramas de raios-X das partículas WO₃:TiO₂.

Pela adsorção física de nitrogênio foi possível obter a área superficial das amostras, sendo que a amostra W50 apresentou a maior área superficial (107,6 m².g⁻¹).

A morfologia de todas as amostras foi analisada por Microscopia Eletrônica por Emissão de Campo (FEG), sendo que a amostra W50 está representada na Figura 2. Acredita-se que W50 apresenta uma estrutura amorfa, já que as suas partículas aparentemente não exibem um contorno de grão definido. Essa suposição é sustentada pelo seu difratograma de raios-X, apresentado na Figura 1, que também demonstra que a amostra W50 possui baixa cristalinidade.

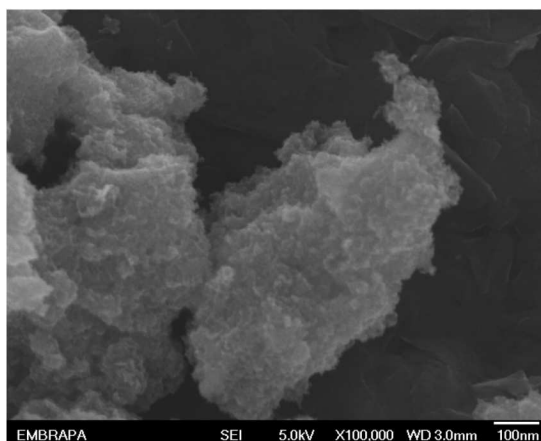


Figura 2. Microscopia Eletrônica por Emissão de Campo da amostra W50.

As intensidades PL podem ser entendidas como inversamente proporcionais à presença de centros de recombinação nas amostras. Como pode ser verificada pela Figura 3, a amostra W50 apresentou maior intensidade do que as demais. Possivelmente esta razão mássica proporciona uma menor recombinação de cargas.

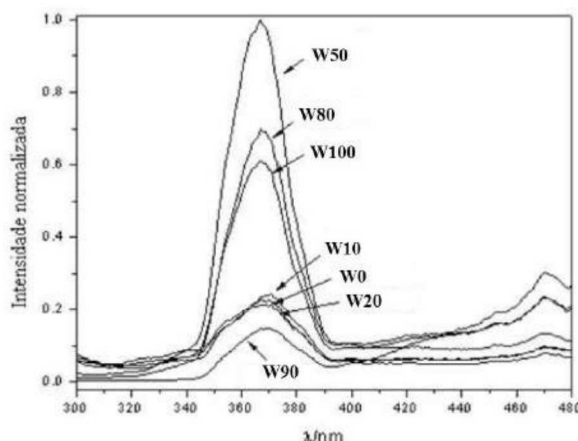


Figura 3. Espectros de fotoluminescência das amostras. Todas as intensidades foram normalizadas para a amostra mais intensa (W50).

Segundo Oliveira (2014) a amostra W50 apresenta maior atividade fotocatalítica na degradação da RhB e conforme pode ser constatado pelas análises descritas e discutidas anteriormente, possivelmente W50 apresenta essa maior atividade fotocatalítica devido ao fato de que suas partículas apresentam alta área superficial, estrutura amorfa, menor taxa de recombinação eletrônica e formação de heteroestrutura mais eficiente.

Assim, os ensaios catalíticos realizados para a fotodegradação do AzM, AIM e RhB, e que utilizaram a amostra W50 como catalisador, mostraram perfis de degradação semelhantes ao encontrado por Oliveira (2014). Os perfis exponenciais observados para a cinética de degradação desses corantes sob luz UV são indicativos de que a reação é de primeira ordem em relação aos corantes.

4 CONCLUSÃO

Nanopartículas das heteroestruturas de $\text{WO}_3:\text{TiO}_2$ foram sintetizadas com êxito pelo Método dos Precursores Poliméricos. Além disso, ensaios fotocatalíticos foram realizados e bons resultados foram obtidos, sendo que a amostra W50 é eficiente na fotodegradação de diferentes corantes, tais como Azul de Metileno, Alaranjado de Metila e Rodamina B. Possivelmente a amostra W50 apresenta alta atividade fotocatalítica, sob radiação UV, na fotodegradação de corantes devido ao fato de suas partículas apresentarem alta área superficial, estrutura amorfa, menor taxa de recombinação eletrônica e formação de heteroestrutura homogênea.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fapemig pela bolsa e pelos recursos concedidos (Projeto TEC - APQ-01316-12) e ao CNPq pelos recursos concedidos (Projeto RECAM 64913/2010-3).

REFERÊNCIAS

CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. *Quim. Nova*, v. 32, n. 9, p. 2423-2428, 2009.

OLIVEIRA, J. A. Obtenção de partículas de WO₃:TiO₂ aplicadas a Processos Oxidativos Avançados para despoluição de águas. 36p. Monografia (Engenharia Química) – Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL, Poços de Caldas, 2014.

NANOPARTÍCULAS LIPÍDICAS SÓLIDAS COMO CARREADOR PARA OS HERBICIDAS ATRAZINA E SIMAZINA: PREPARO E CARACTERIZAÇÃO

*Jhones Luiz Oliveira¹, Estefânia V. R. Campos², Camila Morais Gonçalves da Silva², Tatiane Pasquoto³, Renata Lima³, Leonardo Fernandes Fraceto^{1,2}

¹Universidade Paulista Júlio de Mesquita Filho. ²Universidade Estadual de Campinas. ³Universidade de Sorocaba.

*jholuisoliveira@hotmail.com

Classificação: Novos Materiais e Processos em Nanotecnologia e suas Aplicações no Agronegócio.

Resumo

Neste trabalho foram preparadas através do método de evaporação-difusão do solvente, nanopartículas lipídicas sólidas (SLN) contendo os herbicidas atrazina e simazina, que foram caracterizadas quanto a suas propriedades físico-químicas (diâmetro, polidispersão, potencial zeta e pH), a sua eficiência de encapsulação, a interação dos herbicidas com a partícula, concentração, morfologia e perfil de cinética de liberação. Os herbicidas apresentaram elevada eficiência de encapsulação nas partículas, sendo de 90 % para atrazina e 98 % para simazina. Análises de espectroscopia de infravermelho e calorimetria diferencial de varredura indicaram a interação dos ativos com as nanopartículas. As SLN apresentaram diâmetro hidrodinâmico médio de 300 nm, um índice de polidispersão abaixo de 0,2 e potencial zeta de aproximadamente -17 mV. Os ensaios de cinética de liberação mostraram que as nanopartículas lipídicas sólidas modificaram o perfil de liberação dos herbicidas, retardando a sua liberação em relação ao herbicida, juntamente com os dados de fluxo aparente, constatou-se que a organização dos herbicidas dentro das partículas ocorre de forma diferente para a encapsulação conjunta (mesmo sistema carreador) e isoladas. Portanto estes resultados obtidos até o momento, abrem novas perspectivas para o uso de sistemas de liberação modificada de herbicidas, os quais podem reduzir a quantidade de produtos utilizados.

Palavras-chave: Atrazina. simazina. nanopartículas lipídicas sólidas. liberação modificada.

SOLID LIPID NANOPARTICLES AS A CARRIER FOR THE HERBICIDES ATRAZINE AND SIMAZINE: PREPARATION AND CHARACTERIZATION.**Abstract**

In this work we have been prepared the solid lipid nanoparticles (SLN) by the method of diffusion-evaporation of the solvent. The solid lipid nanoparticles containing herbicides were characterized according to their physicochemical properties (diameter, polydispersity, zeta potential and pH), encapsulation efficiency, FTIR and DSC showed the interaction between the herbicides and nanoparticles. The herbicides showed high efficiency encapsulation in nanoparticles being close to 90 % for atrazine and 98 % for simazine. The SLN showed hydrodynamic diameter around 300 nm, polydispersity index below 0.2 and the zeta potential of about -17 mV. The release kinetics assays showed that solid lipid nanoparticles modified the release profile of herbicides, decreasing their release in relation to herbicide only. There-