

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Danúbia Lisbôa da Costa

**PRODUÇÃO DE FIBRAS NANOMÉTRICAS E SUBMICROMÉTRICAS DE ZnO,
NiFe₂O₄, (NiZn)Fe₂O₄ e TiO₂ ATRAVÉS DO MÉTODO DE FIAÇÃO POR SOPRO
EM SOLUÇÃO.**

Campina Grande - PB

2017

Danúbia Lisbôa da Costa

**PRODUÇÃO DE FIBRAS NANOMÉTRICAS E SUBMICROMÉTRICAS DE ZnO,
NiFe₂O₄, (NiZn)Fe₂O₄ e TiO₂ ATRAVÉS DO MÉTODO DA FIAÇÃO POR SOPRO
EM SOLUÇÃO.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Orientador: Prof°. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes

Orientador: Prof°. Dr. Gelmires de Araujo Neves

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande - PB

2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

C837p Costa, Danúbia Lisbôa da.
Produção de fibras nanométricas e submicrométricas de ZnO, NiFe₂O₄, (NiZn)Fe₂O₄ e TiO₂ através do método da fiação por sopro em solução / Danúbia Lisbôa da Costa. – Campina Grande, 2017.
136 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.
"Orientação: Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes, Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves".
Referências.

1. Fibras. 2. Nanofibras. 3. Fiação por Sopro em Solução. 4. Óxidos Cerâmicos. I. Menezes, Romualdo Rodrigues. II. Neves, Gelmires de Araújo. III. Título.

CDU 620.1(043)

VITAE DO CANDIDATO

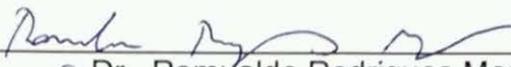
- Engenheira de Materiais pela UFCG (2011).
- Especialista em Engenharia de Segurança do Trabalho pela Faculdade Anglo Americano (2013).
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2013)

DANÚBIA LISBÔA DA COSTA

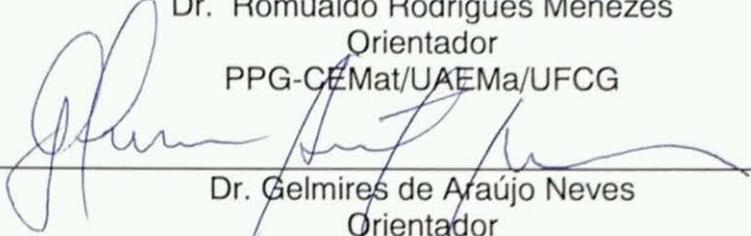
PRODUÇÃO DE FIBRAS NANOMÉTRICAS E SUBMICROMÉTRICAS DE ZnO,
NiFe₂O₄, (NiZn)Fe₂O₄ e TiO₂ ATRAVÉS DO MÉTODO DA FIAÇÃO POR SOPRO
EM SOLUÇÃO

Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de **Doutor em Ciência
e Engenharia de Materiais**.

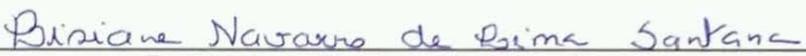
Aprovado em: 01/12/2017



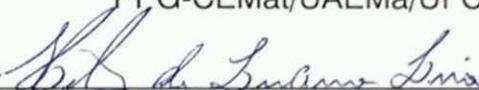
Dr. Romualdo Rodrigues Menezes
Orientador
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



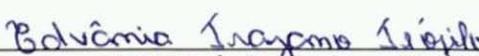
Dr. Gelmires de Araújo Neves
Orientador
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



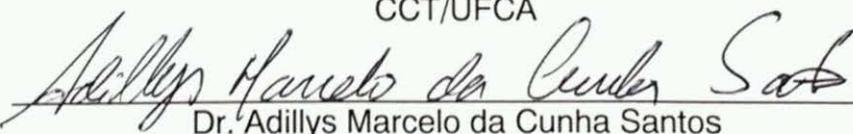
Dr.^a Lisiane Navarro de Lima Santana
Examinadora Interno
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



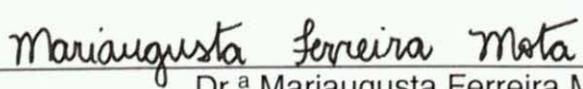
Dr. Hélio de Lucena Lira
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



Dr.^a Edvânia Trajano Teófilo
Examinadora Externa
CCT/UFCA



Dr. Adillys Marcelo da Cunha Santos
Examinador Externo
UAEMA/PNPD/CAPES/UFCG



Dr.^a Mariaugusta Ferreira Mota
Examinadora Externa
UAEMA/PNPD/CAPES/UFCG

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, por ser essencial em minha vida, pois sem ele eu não teria forças para essa longa jornada. A minha família e a todos aqueles que de alguma forma estiveram e estão próximos de mim, fazendo esta vida valer cada vez mais a pena.

AGRADECIMENTOS

Agradecimento especial ao professor, orientador e amigo Dr^o. Romualdo Rodrigues de Menezes pelos ensinamentos transmitidos, confiança e pela oportunidade de desenvolver este trabalho, minha eterna gratidão.

Ao Professor Gelmires de Araujo Neves, pela participação fundamental no alcance destes ideais, desde sempre em toda minha trajetória nesta universidade orientando-me, junto ao Professor Romualdo. À banca examinadora da defesa de dissertação composta, pelo empenho, dedicação, atenção dispensada e pela importância dos questionamentos durante a apresentação desta Tese.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCMat da UFCG pela oportunidade de realizar este trabalho e aos funcionários André e Márcia por toda ajuda dispensada durante essa trajetória. À Capes, pelo apoio financeiro na forma de bolsa, que possibilitou o suporte para a realização deste trabalho.

As amigas do laboratório de síntese Aluska, Edvânia, Rosiane e Raquel pela enorme ajuda e incentivo, desde o início da minha pesquisa, aqui lhes deixo os meus agradecimentos.

Aos amigos e funcionários do Laboratório de Tecnologia de Materiais, pela amizade e pelo apoio na realização da caracterização dos materiais. A todos os demais que, direta ou indiretamente, apoiaram e contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Com o advento da nanotecnologia, o desenvolvimento tecnológico das fibras cerâmicas voltou-se em grande parte para o estudo e produção de nanofibras. As nanofibras de óxidos cerâmicos possuem características físicas e químicas que lhes tornam ótimas candidatas para uma grande gama de aplicações industriais, como catálise, filtração, conversão e armazenamento de energia, sensores, biomateriais, etc. Atualmente, as técnicas mais utilizadas para a produção de nanofibras de óxidos cerâmicos apresentam pontos negativos como baixa produtividade, elevado custo e necessidade de altas tensões elétricas. No entanto, em 2009 foi desenvolvida uma nova técnica de produção de nanofibras, a fiação por sopro em solução (SBS), que pode atingir uma produtividade até cem vezes superior a eletrofiação. Nesse sentido, essa pesquisa teve como objetivo a produção de nanofibras de óxidos cerâmicos (ZnO, NiFe₂O₄, NiZnFe₂O₄ e TiO₂) utilizando a SBS. Para tanto, foram utilizados dois tipos de polímero (PVC e PVP) e alguns parâmetros analisados: natureza e concentração do precursor, tempo de preparo da solução, temperatura de calcinação etc. As fibras produzidas foram calcinadas em temperaturas que variaram de 600°C a 700°C, dependendo do tipo de óxido, e submetidas as seguintes caracterizações: microscopia eletrônica de varredura, difração de raios x, microscopia de transmissão e BET. Com base nos resultados foi possível a obtenção de todas as fibras dos óxidos propostos com sucesso, em escala nanométrica e submicrométrica. Os resultados indicam que o acetato de zinco favoreceu a obtenção de fibras de ZnO. O processamento de ferritas de espinélio foi favorecido com o uso do PVP e adicionando DMF ao sistema. O teor de DMF adicionado favorece a formação e fibras mais finas. As fibras de titânio forma obtidas com sucesso ao utilizar os dois polímeros, PVC e PVP, prém o uso do sistema PVP/etanol favorece a formação de fase rutilo. Evidenciando, assim, que a técnica SBS constitui um método eficiente e com alta produtividade para a produção de fibras nanométricas e submicrométrica.

Palavras-chave: Fibras. Nanofibras. Fiação por Sopro em Solução. Óxidos Cerâmicos.

ABSTRACT

With the advent of nanotechnology, the technological development of ceramic fibers has turned largely to the study and production of nanofibers. Ceramic oxide nanofibers have physical and chemical characteristics that make them great candidates for a wide range of industrial applications, such as catalysis, filtration, energy conversion and storage, sensors, biomaterials, etc. Currently, the most commonly used techniques for the production of ceramic oxide nanofibers present negative points such as low productivity, high cost and the need for high electrical voltages. However, in 2009 a new technique was developed for the production of nanofibers, the Solution Blow Spinning (SBS), which can achieve a productivity up to 100 times higher than electrospinning. In this sense, this research had as objective the production of nanofibres of ceramic oxides (ZnO, NiFe₂O₄, NiZnFe₂O₄ and TiO₂) using SBS. For this purpose, two types of polymer (PVC and PVP) were used and some parameters analyzed: nature and concentration of the precursor, preparation time of the solution, calcination temperature, etc. The fibers produced were calcined at temperatures ranging from 600°C to 700°C, depending on the type of oxide, and subjected to characterization of scanning electron microscopy, x-ray diffraction, transmission microscopy and BET. Based on the results it was possible to obtain all the fibers of the oxides successfully proposed, at nanometric and submicron scale. The results indicate that zinc acetate favored the production of ZnO fibers. The processing of spinel ferrites was favored with the use of PVP and adding DMF to the system. The added DMF content favors formation and finer fibers. The titanium fibers were successfully obtained using the two polymers, PVC and PVP, and the use of the PVP/ethanol system favors rutile phase formation. Thus, the SBS technique is an efficient and high productivity method for the production of nanometric and submicron fibers.

Keywords: Fibers. Nanofibers. Solution Blow Spinning. Ceramic oxides.

PUBLICAÇÕES

COSTA, D.L.; LEITE, R.S.; NEVES, G.A.; SANTANA, L.N.L.; MEDEIROS, E.S.; MENEZES, R.R. Synthesis of TiO₂ and ZnO nano and submicrometric fibers by solution blow spinning. **Materials Letters**, v. 183, p. 109–113, 2016.

TEÓFILO, E.T.; FARIAS, R.M.C.; COSTA, D.L.; NEVES, G.A.; MEDEIROS, E.S.; MENEZES, R.R. **Obtenção de Nanofibras Vinílicas pelo Método de Fiação por Sopro em Solução**. In: XIV Latin American Symposium on Polymers (XIV SLAP) and XII Ibero American Congresso on Polymers (XII CIP). Porto de Galinhas-PE, 2014.

COSTA, D.L.; LEITE, R.S.; FARIAS, R.C.; MENEZES, R.R.; MEDEIROS, E.S.; NEVES, G.A. **Obtenção de nanofibras de Ferrita NiFe₂O₄**. In: 61° Congresso Brasileiro de Cerâmica (61 CBC). Gramado – RS, 2017.

LEITE, R.S.; COSTA, D.L.; FARIAS, R.C.; MENEZES, R.R.; LIRA, H.L. **Influência da concentração de isopropóxido de titânio IV para a obtenção de fibras de TiO₂**. In: 61° Congresso Brasileiro de Cerâmica (61 CBC). Gramado – RS, 2017.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama esquemático do processo de Fiação por Sopros em Solução para fiações a temperatura ambiente. Figura adaptada (Medeiros <i>et al.</i> , 2009).	27
Figura 2 - Diagrama esquemático do processo de Fiação por Sopros em Solução para fiações ocorridas com temperatura. Figura adaptada (Costa <i>et al.</i> , 2016)	28
Figura 3 - Diagrama cortado da forma do sistema de tubos concêntricos utilizado na (a) Fiação por Sopros em Solução e (b) Eletrofiação. Figura adaptada (Oliveira <i>et al.</i> , 2013).....	28
Figura 4 - Representação esquemática das estruturas do ZnO: a) Rocksalt; b) Zinc Blend e c) estrutura cristalina Wurtzite As esferas sombreadas e pretas denotam os átomos de Zn e O, respectivamente (Fonte: Morkoç & Ozgur, 2009).	37
Figura 5 - Representação esquemática da estrutura cristalina do óxido de titânio: (a) anatase, (b) brookita e (c) rutilo (Stengl <i>et al.</i> , 2007).	41
Figura 6 - Fluxograma dos procedimentos experimentais.....	46
Figura 7 - Fotografia do aparelho utilizado na técnica de SBS para fiação a temperatura ambiente	53
Figura 8 - Fotografia do sistema de SBS adaptado com o forno tubular.....	54
Figura 9 - Fotografia do sistema de SBS adaptado com o forno tubular e coletor dentro de câmara aquecida.....	54
Figura 10 - Curvas termogravimétricas e termodiferenciais dos polímeros utilizados: (a) PVC e (b) PVP	59
Figura 11 - Micrografias e histogramas das fibras poliméricas verdes de PVC/THF em diferentes concentrações de polímeros (a) 5%, (b) 10% e (c) 15%	61
Figura 12 - Micrografias e histogramas das fibras poliméricas verdes de PVP/Etanol em diferentes concentrações de polímero (a)5%, (b)10% e (c)15%	63
Figura 13 - Micrografias da amostra obtida com PVC após calcinação. Concentração molar do nitrato de Zn de 0,2mmol e fiação imediatamente após preparo da solução.....	64
Figura 14 - Micrografias da amostra obtida com PVC após calcinação. Concentração molar do nitrato de Zn de 0,2mmol e fiação da solução após 6h de agitação mais 16h de repouso	64

Figura 15 - Micrografias da amostra obtida com PVC após calcinação. Concentração molar do nitrato de Zn de 0,1mmol e fiação imediatamente após preparo da solução	65
Figura 16 - Micrografias da amostra obtida com PVC após calcinação. Concentração molar do nitrato de Zn de 0,1mmol e fiação da solução após 6h de agitação mais 16h de repouso	65
Figura 17 - Histograma representativo dos diâmetros das fibras de ZnO obtidas com nitrato de zinco	65
Figura 18 - Curvas de DRX das amostras de ZnO obtidas com nitrato de zinco e PVC	67
Figura 19 - Micrografias da amostra obtida com PVC após calcinação. Concentração molar de acetato de Zn de 0,2mmol e fiação imediatamente após preparo da solução	67
Figura 20 - Micrografias da amostra obtida com PVC após calcinação. Concentração molar de acetato de Zn de 0,2mmol e fiação da solução após 6h de agitação mais 16h de repouso	68
Figura 21 - Micrografias da amostra obtida com PVC após calcinação. Concentração molar de acetato de Zn de 0,1mmol e fiação imediatamente após preparo da solução	68
Figura 22 - Micrografias da amostra obtida com PVC após calcinação. Concentração molar de acetato de Zn de 0,1mmol e fiação da solução após 6h de agitação mais 16h de repouso	68
Figura 23 - Histograma representativo dos diâmetros das fibras de ZnO obtidas com acetato de zinco	69
Figura 24 - Curvas de DRX das amostras de ZnO obtidas com acetato de zinco e PVC	71
Figura 25 - (a) Microscopia de varredura, (b) histograma e (c) microscopia de transmissão da amostra ZnO_2mmol_PVP, após calcinação	72
Figura 26 – Isotermas de adsorção e desorção de N ₂ da amostra ZnO_2mmol_PVP	74
Figura 27- Curva de DRX da amostra ZnO_2mmol_PVP	74
Figura 28 - Imagem da amostra ZnO_2mmol_PVP antes (a) e após (b) calcinação	74
Figura 29 - Micrografias da amostra obtida com PVC após calcinação. Concentração molar dos precursores Fe:Ni de 0,5:0,5 mmol, utilizando nitrato de níquel e fiação imediata	75

Figura 30 - Micrografias da amostra obtidas com PVC após calcinação. Concentração molar dos precursores Fe:Ni de 0,5:0,5mmol, utilizando nitrato de níquel e 6h de agitação mais 16h de repouso antes do processo de fiação	75
Figura 31 - Micrografias da amostra obtidas com PVC após calcinação. Concentração molar dos precursores Fe:Ni de 1:1 mmol, utilizando nitrato de níquel e fiação imediata	75
Figura 32 - Micrografias da amostra obtidas com PVC após calcinação. Concentração molar dos precursores Fe:Ni de 0,5:0,5mmol, utilizando acetato de níquel e 6h de agitação mais 16h de repouso antes do processo de fiação	76
Figura 33 - Histograma representativo dos diâmetros das fibras de NiFe ₂ O ₄ com PVC	76
Figura 34 - Curvas de DRX das amostras de NiFe ₂ O ₄ obtidas com PVC.....	78
Figura 35 - Micrografias da amostra de ferrita de níquel com razão etanol/DMF de 80/20, sem HCl e obtidas com PVP, após calcinação.....	79
Figura 36 - Micrografias da amostra de ferrita de níquel com razão etanol/DMF de 80/20, 100µl de HCl e obtidas com PVP, após calcinação.....	79
Figura 37 - Micrografias da amostra de ferrita de níquel com razão etanol/DMF de 70/30, sem HCl e obtidas com PVP, após calcinação.....	79
Figura 38 - Micrografias da amostra de ferrita de níquel com razão etanol/DMF de 70/30, 100µl de HCl e obtidas com PVP, após calcinação.....	79
Figura 39 - Micrografias da amostra de ferrita de níquel com razão etanol/DMF de 60/40, sem HCl e obtidas com PVP, após calcinação.....	80
Figura 40 - Micrografias da amostra de ferrita de níquel com razão etanol/DMF de 60/40, 100µl de HCl e obtidas com PVP, após calcinação.....	80
Figura 41 - Micrografias da amostra de ferrita de níquel com razão etanol/DMF de 50/50, sem HCl e obtidas com PVP, após calcinação.....	80
Figura 42 - Micrografias da amostra de ferrita de níquel com razão etanol/DMF de 50/50, 100µl de HCl e obtidas com PVP, após calcinação.....	80
Figura 43 - Histogramas representativos dos diâmetros das fibras de NiFe ₂ O ₄ com o polímero PVP.....	81
Figura 44 - Curvas de DRX das amostras de NiFe ₂ O ₄ obtidas com PVP.....	84
Figura 45 - Imagem da amostra Fe:Ni_80/20_HCl_PVP COLETOR AQUECIDO antes (a) e após (b) calcinação	85

Figura 46 – Imagens de (a) microscopia de varredura, (b) histograma e (c) microscopia de transmissão da amostra Fe:Ni_80/20_HCl_PVP_ COLETOR AQUECIDO, após calcinação.....	85
Figura 47 - (a) Curva de DRX e (b) Isotermas de adsorção e desorção de N ₂ da amostra Fe:Ni_80/20_HCl_PVP_ COLETOR AQUECIDO.....	87
Figura 48 - Micrografias da amostra de NiZnFe ₂ O ₄ com concentração molar dos precursores de 1,8Fe:0,5Ni:0,5Zn mmol, Tempo de preparo da solução antes da fiação de FI e 100µl de HCl e obtidas com PVC, após calcinação.....	87
Figura 49 - Micrografias da amostra de NiZnFe ₂ O ₄ com concentração molar dos precursores de 0,9Fe:0,25Ni:0,25Zn mmol, Tempo de preparo da solução antes da fiação de 6h+16h e 100µl de HCl e obtidas com PVC, após calcinação.....	88
Figura 50 - Micrografias da amostra de NiZnFe ₂ O ₄ com concentração molar dos precursores de 0,5Fe:0,25Ni:0,25Zn mmol, Tempo de preparo da solução antes da fiação de 6h+16h e 100µl de HCl e obtidas com PVC, após calcinação.....	88
Figura 51 - Micrografias da amostra de NiZnFe ₂ O ₄ com concentração molar dos precursores de 0,5Fe:0,1Ni:0,1Zn mmol, Tempo de preparo da solução antes da fiação de 6h+16h e 100µl de HCl e obtidas com PVC, após calcinação.....	88
Figura 52 - Histograma das amostras de NiZnFe ₂ O ₄ obtidas com PVC.....	89
Figura 53 - Curvas de DRX das amostras de NiZnFe ₂ O ₄ obtidas com nitratos e com PVC.....	90
Figura 54 - Micrografias da amostra de NiZnFe ₂ O ₄ com razão etanol/DMF de 80/20, sem HCl e obtidas com PVP, após calcinação.....	91
Figura 55 – Micrografias da amostra de NiZnFe ₂ O ₄ com razão etanol/DMF de 80/20, 100µl de HCl e obtidas com PVP, após calcinação.....	91
Figura 56 - Micrografias da amostra de NiZnFe ₂ O ₄ com razão etanol/DMF de 70/30, sem HCl e obtidas com PVP, após calcinação.....	91
Figura 57 - Micrografias da amostra com razão etanol/DMF de 70/30, 100µl de HCl e obtidas com PVP, após calcinação.....	92
Figura 58 - Micrografias da amostra com razão etanol/DMF de 60/40, sem HCl e obtidas com PVP, após calcinação.....	92
Figura 59 - Micrografias da amostra razão etanol/DMF de 60/40, 100µl de HCl e obtidas com PVP, após calcinação.....	92

Figura 60 - Micrografias da amostra com razão etanol/DMF de 50/50, sem HCl e obtidas com PVP, após calcinação	93
Figura 61 - Micrografias da amostra com razão etanol/DMF de 50/50, 100µl de HCl e obtidas com PVP, após calcinação	93
Figura 62 - Histograma das amostras de NiZnFe ₂ O ₄ obtidas com nitrato de ferro, níquel e zinco como precursores e polímero PVP.....	94
Figura 63 - Curvas de DRX das amostras de NiZnFe ₂ O ₄ obtidas com PVP.....	97
Figura 64 - Imagem da amostra Fe:Ni:Zn_80/20_HCl_PVP_COLETOR AQUECIDO antes (a) e após (b) calcinação	98
Figura 65 - (a) Microscopia de varredura e (b) histograma da amostra Fe:Ni:Zn_80/20_HCl_PVP_COLETOR AQUECIDO, após calcinação.....	98
Figura 66 - Microscopia de transmissão da amostra Fe:Ni:Zn_80/20_HCl_PVP_COLETOR AQUECIDO, após calcinação.....	99
Figura 67 - (a) Curva de DRX e (b) Isotermas de adsorção e desorção de N ₂ da amostra Fe:Ni:Zn_80/20_HCl_PVP_COLETOR AQUECIDO	100
Figura 68 - Micrografias das fibras de TiO ₂ obtidas com PVC, fiadas a taxa de 4,4ml/h, pressão de 50psi e após calcinação a 600°C.....	101
Figura 69 - Micrografias das fibras de TiO ₂ obtidas com PVC, fiadas a taxa de 4,4ml/h, pressão de 50psi e após calcinação a 700°C.....	101
Figura 70 - Micrografias das fibras de TiO ₂ obtidas com PVC, fiadas a uma taxa de 4,4ml/h, pressão de 70psi após calcinação a 600°C.....	102
Figura 71 - Micrografias das fibras de TiO ₂ obtidas com PVC, fiadas a uma taxa de 4,4ml/h, pressão de 70psi após calcinação a 700°C.....	102
Figura 72 - Micrografias das fibras de TiO ₂ obtidas com PVC, fiadas a uma taxa de 10ml/h, pressão de 50psi e após calcinação a 600°C.....	102
Figura 73 - Micrografias das fibras de TiO ₂ obtidas com PVC, fiadas a uma taxa de 10ml/h, pressão de 50psi e após calcinação a 700°C.....	102
Figura 74 - Micrografias das fibras de TiO ₂ obtidas com PVC, fiadas a uma taxa de 10ml/h, pressão de 70psi e após calcinação a 600°C.....	103
Figura 75 - Micrografias das fibras de TiO ₂ obtidas com PVC, fiadas a uma taxa de 10ml/h, pressão de 70psi e após calcinação a 700°C.....	103
Figura 76 - Histograma das amostras de óxido de titânio com PVC para as taxas de 4,4ml/h e 10ml/h após calcinação.	104

Figura 77 - Curvas de DRX das amostras de óxido de titânio obtidas com o polímero PVC calcinadas a temperatura de (a) 600°C e (b) 700°C	107
Figura 78 - Micrografias das fibras de TiO ₂ obtidas com PVP, fiadas a taxa de 4,4ml/h, pressão de 50psi e após calcinação a 600°C.....	107
Figura 79 - Micrografias das fibras de TiO ₂ obtidas com PVP, fiadas a taxa de 4,4ml/h, pressão de 50psi e após calcinação a 700°C.....	108
Figura 80 - Micrografias das fibras de TiO ₂ obtidas com PVP, fiadas a uma taxa de 4,4ml/h, pressão de 70psi após calcinação a 600°C.....	108
Figura 81 - Micrografias das fibras de TiO ₂ obtidas com PVP, fiadas a uma taxa de 4,4ml/h, pressão de 70psi após calcinação a 700°C.....	108
Figura 82 - Micrografias das fibras de TiO ₂ btidas com PVP, fiadas a uma taxa de 10ml/h, pressão de 50psi e após calcinação a 600°C.....	108
Figura 83 - Micrografias das fibras de TiO ₂ obtidas com PVP, fiadas a uma taxa de 10ml/h, pressão de 50psi e após calcinação a 700°C.....	109
Figura 84 - Micrografias das fibras de TiO ₂ obtidas com PVP, fiadas a uma taxa de 10ml/h, pressão de 70psi e após calcinação a 600°C.....	109
Figura 85 - Micrografias das fibras de TiO ₂ obtidas com PVP, fiadas a uma taxa de 10ml/h, pressão de 70psi e após calcinação a 700°C.....	109
Figura 86 - Histograma das amostras de óxido de titânio com PVP para as taxas de 4,4ml/h e 10ml/h após calcinação.	110
Figura 87 - Curvas de DRX das amostras de óxido de titânio obtidas com o polímero PVP calcinadas a temperatura de (a) 600°C e (b) 700°C	113
Figura 88 – Imagem da amostra Ti_10,0ml/h_50psi_700°C_PVC antes (a) e após (b) calcinação	115
Figura 89 – Imagem da amostra Ti_4,4ml/h _70psi_700°C_PVP antes (a) e após (b) calcinação	115
Figura 90 – Microscopia de varredura transmissão da amostra (a) Ti_10,0ml/h_50psi_700°C_PVC e (b) Ti_4,4ml/h _70psi_700°C_PVP, após calcinação	115
Figura 91 – Isotermas de adsorção e desorção de N ₂ das amostras Ti_10,0ml/h_50psi_700°C_PVC e Ti_4,4ml/h _70psi_700°C_PVP, após calcinação	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Constante dielétrica de alguns solventes (Wannagtong et al.,2004)	33
Tabela 2 - Propriedades físicas dos principais materiais utilizados (Canevarolo, S. V., 2002; Brydson, J. A., 1999; Li et al., 2014; Wannatong et.al., 2004; Dorosh et al., 2007).	45
Tabela 3 - Parâmetros utilizados na síntese das fibras de ZnO com PVC.....	48
Tabela 4 - Parâmetros utilizados na síntese das fibras de NiFe ₂ O ₄ obtidas com PVC	49
Tabela 5 - Parâmetros utilizados na síntese das fibras de NiFe ₂ O ₄ obtidas com PVP	50
Tabela 6 - Parâmetros utilizados na síntese das fibras de NiZnFe ₂ O ₄ com PVC	51
Tabela 7 - Parâmetros utilizados na síntese das fibras de NiZnFe ₂ O ₄ obtidas com PVP	51
Tabela 8 - Parâmetros utilizados na síntese das fibras de TiO ₂	52
Tabela 9 - Parâmetros Fixos Gerais da Fiação por Sopro em Solução	55
Tabela 10 - Parâmetros utilizados na síntese das fibras de TiO ₂	55
Tabela 11 - Diâmetros e análise estatística das fibras de NiFe ₂ O ₄ obtidas com PVP82	
Tabela 12 - Diâmetro e análise estatística das fibras de NiZnFe ₂ O ₄ obtidas com PVP95	
Tabela 13 - Diâmetros e análise estatística das fibras de TiO ₂ obtidas com PVC...	105
Tabela 14 - Diâmetros e análise estatística das fibras de TiO ₂ obtidas com PVP ...	111
Tabela 15 - Valores de cristalinidade e quantificação das fases das amostras de dióxido de titânio fiadas com o PVP.	114

SUMARIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 Fibras Cerâmicas	19
2.2 Nanotecnologia e as Nanofibras Cerâmicas	20
2.3 Aplicações das Nanofibras Cerâmicas	22
2.4 Técnicas de Produção de Fibras	24
2.5 Fiação por Sopros em Solução (Solution Blowing Spinning)	26
2.6 Fatores que influenciam nas características das fibras	31
2.7 Óxidos a serem produzidos	36
2.7.1 Óxido de zinco (ZnO)	36
2.7.2 Ferrita de Níquel (NiFe ₂ O ₄) e Níquel/Zinco (NiZnFe ₂ O ₄)	38
2.7.3 Dióxido de Titânio (TiO ₂)	40
3 MATERIAIS E METODOLOGIA	43
3.1 Materiais	43
3.2 Metodologia	45
3.2.1 Preparação das soluções precursoras	47
3.2.1.1 Preparação das soluções Solvente/Polímero	47
3.2.1.2 Preparação das Soluções precursoras cerâmicas: solução solvente/polímero mais precursor cerâmico	47
3.2.2 Obtenção das fibras por Fiação por Sopros em Solução	53
3.2.3 Caracterização	56
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1 Caracterização dos polímeros e das fibras poliméricas	58
4.2 Caracterização das fibras cerâmicas	64
4.2.1 Fibras de ZnO	64
4.2.2 Fibras de Ferrita de Níquel (NiFe ₂ O ₄)	75
4.2.3 Fibras de Ferrita de Ni/Zn (NiZnFe ₂ O ₄)	87
4.2.4 Fibras de Dióxido de Titânio (TiO ₂)	100
5 CONCLUSÕES	117
6 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	119
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	118

1 INTRODUÇÃO

As fibras cerâmicas foram desenvolvidas na década de 1970 e passaram a ser utilizadas em diversas aplicações, inicialmente para isolamento térmico e logo em seguida para fins estruturais em compósitos de matriz cerâmica e metálica. Com o advento da nanotecnologia passou-se a avaliar mais profundamente o comportamento das fibras com diâmetros reduzidos e o seu desempenho quando apresentavam dimensões nanométricas e submicrométricas, sendo observado que elas possuíam melhores comportamentos mecânicos e algumas características físicas e químicas distintas das fibras micrométricas.

As pesquisas e estudos na obtenção de nanofibras cerâmicas se intensificaram desde então, alargando as possibilidades de aplicação desses materiais e passando a ser uma nova fronteira no desenvolvimento nanotecnológico de materiais cerâmicos de alto desempenho. No entanto, ainda há um grande número de barreiras e desafios ao desenvolvimento dessa tecnologia, que se concentram basicamente em procedimentos e técnicas de produção complexos e custosos ou que apresentam baixas taxas de produção, particularmente quando se trata de nanofibras de óxidos cerâmicos, o que dificulta sobremaneira o barateamento desses materiais e uma maior aplicação comercial.

A técnica mais utilizada atualmente para a produção da nanofibras cerâmicas é a eletrofiação, sendo observado vários sucessos na produção de nanofibras de vários materiais cerâmicos, como por exemplo: hidroxiapatita, TiO_2 , ZnO , CeO_2 , SnO_2 , PZT, ZrO_2 , SiO_2 , ferritas, Al_2O_3 , dentre vários outros. Entretanto, a eletrofiação apresenta uma desvantagem que dificulta sua aplicação comercial, que é a baixa produtividade na produção das fibras. Isso evidencia que apesar dos vários esforços para a síntese de nanofibras obstáculos e desafios ainda precisam ser superados. Nesse sentido, recentemente, foi desenvolvida uma nova técnica de fiação de nanofibras poliméricas, a fiação por sopro em solução (SBS) que utiliza princípios da eletrofiação, sendo um procedimento simples e prático para fiação de fibras nanométricas e submicrométricas. A fiação por sopro em solução permite obter fibras semelhantes às obtidas com eletrofiação, mas com o diferencial de possuir menor custo e uma taxa de produção significativamente superior, o que

evidenciou um enorme potencial para sua utilização na produção de nanofibras cerâmicas.

O potencial da técnica para produção de nanofibras cerâmicas tem sido observado frente aos recentes resultados publicados, nas quais tem-se destacado o êxito na obtenção de fibras nanométricas, submicrométricas e micrométricas. Por outro lado, pouquíssimos trabalhos na literatura mundial têm abordado a produção de nanofibras de óxidos cerâmicos, observando-se êxito apenas em trabalhos envolvendo mulita, YBCO, ZnO e TiO₂.

Assim, esta pesquisa teve por objetivo a produção de micro e nanofibras de óxidos cerâmicos (ZnO, NiFe₂O₄, NiZnFe₂O₄ e TiO₂) utilizando a técnica de fiação por sopro em solução, desenvolvendo-se assim um procedimento de síntese inovador, com potencial para o desenvolvimento de novas tecnologias nacionais, geração de patentes e redução de custos de produção. Para tanto, buscar-se-á o desenvolvimento de uma estrutura de síntese que permita a produção de vários tipos de nanofibras de óxidos cerâmicos, bem como analisar a influência de variáveis como, concentração de solvente, tipo de polímero e de precursor, pressão do ar e temperatura de fiação nas características das nanofibras produzidas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fibras Cerâmicas

O desenvolvimento e a produção das fibras cerâmicas tiveram seu início no final da década de 1960 e começo da década de 1970, visando aplicações de isolamento térmico em altas temperaturas. Em seguida, com os estudos do final da década de 1970 em fibras micrométricas de SiC e sua produção comercial em 1982, pela Nippon Carbon, surgiram diversas aplicações/uso de fibras cerâmicas, notadamente em isolamento térmico e como reforço em compósitos de matriz cerâmica (CMC). A partir de então, a tecnologia de fibras cerâmicas passou por grandes modificações e evoluções, no entanto, voltando-se em sua maioria para aplicações de reforço estrutural em CMC (Bunsell & Berger, 2000; Schawaller *et al.*, 2012).

O termo “Fibra Cerâmica” é dado a todas as fibras inorgânicas não metálicas (óxido ou não-óxido) com a exceção de fibras fabricadas via solidificação de vidro fundido. A distinção entre fibras cerâmicas e fibras de vidros se tornou mais difícil durante os últimos anos, pois cerâmicas produzidas via novos precursores ou via sol-gel podem também ter estruturas amorfas (vidro) e o processo de produção pode também conter uma etapa de processamento de fundido. Isto significa que fibras cerâmicas tanto podem ser policristalinas, parcialmente cristalinas ou amorfas, mas a expressão “fibras de vidro” deve apenas ser aplicada para aquelas fibras que são produzidas via solidificação de vidro típico fundido, baseado nos sistemas de silicatos. Se estes fundidos (melts) são produzidos usando minerais como por exemplo o basalto, a fibra deverá chamar-se “fibra mineral” (Schawaller *et al.*, 2012).

As fibras cerâmicas são bastante utilizadas como materiais de isolamento térmico, devido à sua capacidade de resistir a altas temperaturas, sendo utilizados principalmente para o revestimento de fornos e estufas (Iarc, 1988). Os produtos estão na forma de mantas, placas, feltros, fibras a granel, fôrmas moldadas a vácuo ou fundidos, papel e têxteis. O seu peso leve e resistência a choque térmico as torna utilizáveis em várias indústrias. Mantas e placas de cerâmica resistentes a altas temperaturas são utilizadas na construção naval como isolamento para evitar a propagação de incêndios e contenção de calor em geral. Produtos têxteis de

cerâmica, tais como fios e tecidos, são amplamente utilizados em produtos finais como roupas resistente ao calor, cortinas resistentes a chama para aberturas dos fornos etc. Fibras cerâmicas revestidas com teflon são usados como linhas de costura para a fabricação de isolamento de alta temperatura para aeronaves e veículos espaciais. Fibras cerâmicas também são usadas para a fabricação de ônibus espacial e em vários produtos da indústria aeroespacial, na forma de protetores térmicos (Niosh, 2006).

2.2 Nanotecnologia e as Nanofibras Cerâmicas

O termo "nanotecnologia" foi citado pela primeira vez por K. Eric Drexler em seu livro "Engines of Creation", desde então, o campo da nanotecnologia tem sido um tema de grande interesse, tanto na academia quanto na indústria (Ramakrishna *et al.*, 2005). Por definição, a nanotecnologia é um termo utilizado para referir-se a ciência e engenharia relacionada aos materiais, estruturas e dispositivos que apresentem pelo menos uma de suas dimensões na faixa nanométrica de valores iguais ou menores que 100nm. O setor comercial tem permitido uma maior flexibilização para esta faixa – tais como 300nm ou até mesmo 500nm – na qual alguns acadêmicos classificariam como sub-microtecnologia. Atualmente, conforme a área tecnológica, aceita-se a denominação de nanomateriais para materiais com uma de suas dimensões com valor inferior a 1000nm. No entanto, acredita-se que é mais apropriado o termo submicrométrico para esses casos.

Os nanomateriais têm sido utilizados por séculos sem ter suas propriedades largamente compreendidas. Provavelmente, a aplicação mais antiga está nos esmaltes usados nas porcelanas no início da dinastia chinesa. Artistas em Umbria-Itália, criaram e usaram nanomateriais na fabricação de arte durante o período do Renascimento. Atividades de pesquisa voltadas especificamente para a nanotecnologia, no entanto, começaram a apenas duas décadas atrás, tendo um significativo progresso desde então, seja no desenvolvimento de nanomateriais com estrutura e propriedades controladas, seja na sua aplicação. Uma série de questões relativas a sua produção em massa ainda precisa ser resolvida para que se obtenha estruturas funcionais controladas e uma compreensão dos novos fenômenos estruturais (Ramaseshan *et al.*, 2007).

As nanoestruturas unidimensionais são bastante atrativas, com destaque para as nanofibras. Pois, a possibilidade de aprimorar a atividade das fibras como uma função da sua dimensão nanométrica, abre um leque de estudos, com caráter multidisciplinar, em diversas áreas, como em ciências dos materiais, biologia, física, química, nas áreas médicas, dentre outras que visam à busca por novas tecnologias de produção, pela compreensão de suas novas propriedades e pelo uso destes novos materiais (Farias *et al.*, 2015b).

Nesse sentido, a combinação de uma elevada área superficial específica, flexibilidade e força direcional superior faz das nanofibras um material preferido para muitas aplicações que vão de tecidos a reforços para estruturas aeroespaciais (Ko *et al.*, 2004).

As nanofibras são definidas como fibras com diâmetro na ordem de 100 nanômetros. Quando o diâmetro da fibra de qualquer material é reduzido de "micrometros" (isto é, 1-100 μm) para "submicrons" e nanômetros, várias características surpreendentes surgem, tais como, área superficial muito grande em relação ao volume, flexibilidade na funcionalidade superficial e desempenho mecânico superior, em comparação com qualquer outra forma conhecida de material (Patil & Hooli, 2013).

A atração tecnológica por nanomateriais cerâmicos provém de melhorias e/ou novas propriedades decorrentes da sua alta razão superfície/volume. Além disso, quando o tamanho de partícula diminui para níveis nanométricos as suas ligações características se desviam daquelas do material de partida, permitindo a possibilidade de manipular a estrutura superficial para aplicações de dispositivos. O aumento da área superficial dos nanomateriais é benéfica de várias formas para aplicações tecnológicas. Por exemplo, se as partículas de tamanho nanométricos são os elementos ativos de um meio laser, o aumento da área superficial resulta em uma remoção mais rápida de calor na cavidade do laser, melhorando, assim, a sua potência de saída. Este fenômeno levou ao conceito dos lasers de fibras e através deste, os lasers de fibras de alta potência de saída (~ 10 kW) foram criados e estão agora disponíveis comercialmente.

Além disso, materiais nanoestruturados são muito menores que o comprimento de onda da luz visível e, portanto, podem ser convenientemente integrados com as indústrias de vidro e optoeletrônicas por suas propriedades

refletivas, refrativas e de emissão de luz, podendo ser atenuadas através do controle de tamanho. Tais cerâmicas vítreas estão rotineiramente disponíveis no mercado e usadas em várias aplicações, tais como amplificadores óticos para comunicações ópticas e processamento de sinal, lasers de vidro, filtros, etc (Padeletti & Fermo, 2003).

Os óxidos cerâmicos nanoestruturados são conhecidos por sua estabilidade mecânica e por vezes sua química verde. Materiais cerâmicos nanoestruturados podem substituir praticamente todas as cerâmicas em aplicações como catálise, células de combustível, células solares, membranas, baterias para armazenamento de hidrogênio, aplicações estruturais que requerem alta resistência mecânica, na biologia para engenharia de tecidos, máquinas biomoleculares, biossensores, etc, tudo isso devido ao seu elevado valor agregado. Além disso, muitos óxidos cerâmicos nanoestruturados têm potencial de aplicação em nanoeletrônica, ótica, sensores, ressonador e dispositivos opto e magnetoeletrônico, devido às propriedades físicas que esses materiais possuem por conta de sua estrutura eletrônica (Ramaseshan *et al.*, 2007).

2.3 Aplicações das Nanofibras Cerâmicas

As nanofibras constituem um importante e crescente ramo dos nanomateriais, devido a sua elevada relação comprimento/diâmetro (L/D). Quando se reduz o diâmetro das fibras de micrômetros para nanômetros a razão entre a área superficial e o volume aumenta de forma muito acentuada, há então uma maior funcionalidade de ligações químicas, há alteração de rugosidade superficial, bem como a redução no tamanho crítico dos defeitos. Ademais, existe uma larga variedade de fibras de óxidos e não óxidos cerâmicos que é usada com sucesso em várias aplicações, sendo componentes essenciais para a produção de materiais leves e resistentes. Essas características vêm fazendo das nanofibras cerâmicas ótimas candidatas para muitas novas e importantes aplicações, tais como: catálise (particularmente em aplicações em altas temperaturas), membranas/filtração, conversão e armazenamento de energia, aplicações eletrônicas e óptico-eletrônicas, sensores (para as mais variadas aplicações), uso aprimorado em biomateriais (“scaffolds” e liberação controlada de fármacos) e aplicações estruturais que

requerem elevada resistência mecânica (Liu *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2011; Alves *et al.*, 2009; Alkoy *et al.*, 2009).

Assim, de forma geral, pode-se agrupar as aplicações das nanofibras cerâmicas em quatro categorias: aplicações estruturais (indústria aeronáutica, espacial, de cobertura/revestimento); aplicações químicas (catálise, células combustíveis, sensores, membranas); aplicações óptico-eletrônicas (armazenamento de dados, comunicações, óptica); e aplicações em biomateriais (tecidos, biosensores, dispositivos biomecânicos) (Sigmund *et al.*, 2006; Ramaseshan *et al.*, 2007; Lotus *et al.*, 2009).

As nanofibras vem sendo utilizadas nas mais diversas áreas. As nanofibras de um determinado material, além de apresentarem propriedades superiores às de suas respectivas fibras micrométricas, apresentam melhores comportamento e atividade sobre as demais nanoestruturas do mesmo material. Como exemplo das diversas aplicações das nanofibras temos os catalisadores, na qual apresenta diversas vantagens em relação aos catalisadores nanoparticulados ou suportados em alumina (auto-suportados), reduzindo assim problemas de difusão principalmente em reações em meio líquido, devido um aumento da atividade fotocatalítica das nanofibras de alguns materiais quando comparada com as nanopartículas do mesmo material (Farias *et al.*, 2015a). Alves (2008) estudou a influência da área superficial e da cristalinidade na fotorreatividade de fibras de óxido de titânio e observou melhor eficiência das fibras como catalisador quando tratadas a temperaturas mais elevadas, pois o aumento da temperatura durante o tratamento térmico resulta em um aumento da área superficial e da cristalinidade das fibras produzidas.

Estruturas baseadas em nanofibras eletrodepositadas, com espessura de membrana controlável e diversidade de material, e grande área superficial são estruturas ideais para fabricação de sensores. As nanofibras podem ser utilizadas em sensores ópticos altamente sensíveis, baseados em películas fluorescentes. As pesquisas feitas por Huang *et al.*, (2015) indicam que a sensibilidade das nanofibras pode detectar íons férricos e de mercúrio, sendo mais eficazes do que os sensores obtidos por película fina.

Nanofibras de materiais magnéticos podem alterar suas propriedades, como uma função de uma forma anisotrópica mais ampla, quando comparados com

nanopartículas de um mesmo material (Farias *et al.*, 2015a). Nam *et al.* (2009) obteve nanofibras magnéticas de ferrita NiZn com potencial para serem utilizadas como material inovador em aplicações clínicas. Este estudo utilizou as nanofibras para separação de DNA e os resultados indicaram que as nanofibras obtidas apresentaram boa eficiência de adsorção de DNA. Huang *et al.* (2015) através do uso da técnica de eletrofiação obteve com sucesso nanofibras leves de NiZnFe₂O₄ que apresentaram ser excelentes absorvedores de micro-ondas em escala nanométrica.

2.4 Técnicas de Produção de Fibras

Os processos de produção das nanofibras cerâmicas podem ser divididos, de forma geral, em duas categorias. Primeiramente se tem os processos ditos “indiretos”, nos quais as fibras ou fibras precursoras de materiais cerâmicos não são obtidas por processos de fiação direta, mas sim, pelo recobrimento/infiltração de outros materiais (fibras ou superfícies). Nesse grupo pode-se colocar a deposição química por vapor (CVD), processos de réplica, processos eletroquímicos e de decomposição térmica.

Um segundo grupo de técnicas seria aquele que engloba os processos químicos propriamente ditos, em que há o crescimento de nanofibras a partir de sementes (nanométricas) em solução, utilizando, em geral, tratamentos hidrotermais, solvotérmicos, desidratações, etc. Uma grande desvantagem dessa técnica é a necessidade de múltiplos processos (químicos e físicos) para a produção de nanofibras com qualidade para aplicação comercial, consumindo tempo, reduzindo produtividade e elevando custos de produção (Yuh *et al.*, 2005), particularmente quando se trata de fibras de óxidos cerâmicos.

No terceiro grupo de técnicas se tem as metodologias de produção onde precursores inorgânicos e orgânicos (sais solúveis, sols ou precursores fundidos/solubilizados) são fiados diretamente formando as chamadas fibras “verdes”, utilizando, em vários desses casos, polímeros orgânicos para viabilizar a fiação do material. As fibras cerâmicas obtidas por fiação assistida pela adição/uso de polímeros podem ser produzidas pelas técnicas de fiação por fundido (“melt spinning”), fiação por solução (“solution spinning”), fiação por sopro de fundido (“melt

blowing”), eletrofiação (“electrospinning”) e muito recentemente a fiação por sopro em solução (“solution blow spinning”).

A eletrofiação é a única, com exceção da fiação por sopro em solução, dentre as citadas, que possibilita a produção de nanofibras cerâmicas, sejam elas fibras longas ou fibras curtas (Li, 2003; Wu, 2006), as demais técnicas se limitam, de forma geral, a produção de microfibras. Ademais, a eletrofiação é a técnica, dentre todas elas, que é a mais utilizada nos últimos anos para a produção de nanofibras cerâmicas. Diversas nanofibras de óxido podem ser sintetizadas utilizando essa técnica. Exemplos notáveis incluem ZnO, CuO, NiO, TiO₂, SiO₂, Co₃O₄, Al₂O₃, SnO₂, Fe₂O₃, LiCoO₂, BaTiO₃, LaMnO₃, NiFe₂O₄ e LiFePO₄ (YU et al., 2012).

Os primeiros trabalhos envolvendo produção de fibras cerâmicas foram desenvolvidos por Larsen *et al.*, (2003), que produziram fibras a partir de óxidos inorgânicos e materiais híbridos (orgânicos e inorgânicos) combinando a técnica de eletrofiação e o método sol-gel. Nesse sentido, vários grupos de pesquisa em todo o mundo têm se dedicado a produção de nanofibras cerâmicas utilizando a eletrofiação. Como exemplo temos as pesquisas desenvolvidas por Li *et al.*, (2006), que obtiveram nanofibras de zirconato de lantânio com alta resistência à sinterização. Sangmanee & Maensiri, (2009) fabricaram nanofibras de ferrita de cobalto. Alkoy *et al.*, (2009) estudaram as condições de processamento e o efeito de envelhecimento na morfologia das nanofibras eletrofiadas de PZT e as propriedades dielétricas do compósito resultante 3-3 PZT/polímero. Alves *et al.*, (2009) avaliaram a atividade fotocatalítica de fibras de titânio. Xu *et al.*, (2010) obtiveram nanofibras cerâmicas densas de zircônia e zircônia-silica. Liu *et al.*, (2010) desenvolveram nanofibras cerâmicas de ferrita de estrôncio. Berutti *et al.*, (2010) fabricaram fibras de cério dopadas com yttria. Sheikh *et al.*, (2010) fabricaram nanofibras de dióxido de titânio contendo nanopartículas de hidroxiapatita. Szilagyi *et al.*, (2011) obtiveram nanofibras de WO₃. Liu *et al.*, (2011) produziram sensores de compósito de nanofibras NiO-SnO₂ para detecção de tolueno. YU *et al.*, (2011) desenvolveram nanofibras de α -Al₂O₃. Khalil *et al.*, (2011) desenvolveram um novo biocompósito de nanofibras de óxido de titânio reforçadas com hidroxiapatita. Jalalian *et al.*, (2012) fabricaram nanofibras ferroelétricas biocompatíveis de (Na,K)NbO₃. Singh *et al.*, (2012) fabricaram nanotubos magnéticos de hidroxiapatita a partir de nanofibras

poliméricas, os nanotubos apresentaram comportamento ferromagnético e excelente magnetização de saturação.

Por outro lado, embora a eletrofiação seja uma técnica simples e versátil, ela requer altas voltagens durante o processamento, o que a torna perigosa para o operador e, além disso, está limitada ao uso de solventes com constante dielétrica média. Outra desvantagem da eletrofiação está relacionada com a sua baixa taxa de produção, tornando-a inviável para produção em larga escala (Medeiros *et al.*, 2009). Com base nestas desvantagens, apesar do grande número de trabalhos envolvendo nanofibras eletrofiadas, observa-se a necessidade de novas técnicas experimentais que possam produzir materiais em larga escala, com processamento de baixo custo.

Diante disto, algumas técnicas baseadas em forças aerodinâmicas vêm surgindo a fim de substituir as forças eletrostáticas utilizadas na eletrofiação. Estas técnicas são “air jet spinning” (AJS) (Abdal-Hay *et al.*, 2013) e fiação por sopro em solução (SBS) (Medeiros *et al.*, 2009; Farias *et al.*, 2015a), tendo obtido resultados promissores na produção de fibras cerâmicas nanométricas e submicrométricas. Recentemente a SBS vem sendo bastante utilizada na obtenção de nanofibras cerâmicas, já se aplicando na produção de fibras cerâmicas micrométricas de carbono (Sinha-Ray *et al.*, 2010), zircônia (Cheng *et al.*, 2014) e alumina (Li *et al.*, 2015).

2.5 Fiação por Sopro em Solução (Solution Blowing Spinning)

A técnica de Fiação por Sopro em Solução, do inglês Solution Blow Spinning, (SBS), foi desenvolvida por Medeiros *et al.* em 2009 e vem surgindo como uma das técnicas com maior potencial para “competir” com a eletrofiação, por ter alta taxa de produtividade e ser capaz de produzir fibras em escala comercial, sem a necessidade do uso de altas voltagens.

Essa técnica usa conceitos da eletrofiação, fiação por solução e fiação de fundido para produzir fibras micro e nanométricas, utilizando-se de uma solução polimérica, uma matriz de fiação composta por canais concêntricos com geometria especial e um sistema de gás pressurizado. Nesta técnica um jato de gás de alta pressão atuando sobre um filamento de solução polimérica provoca a formação de

nanofibras, que secam antes de atingir um anteparo, semelhantemente a eletrofiação, através da volatilização do solvente presente na solução.

A Figura 1 apresenta um esquema do aparato envolvido nesta técnica para as fiações ocorridas a temperatura ambiente, a Figura 2 apresenta o esquema do aparato para fiações em que é necessária a utilização de temperatura para uma volatilização mais rápida do solvente e a Figura 3 apresenta uma comparação entre os bicos de injeção usados na Fiação por Sopros em Solução e na Eletrofiação.

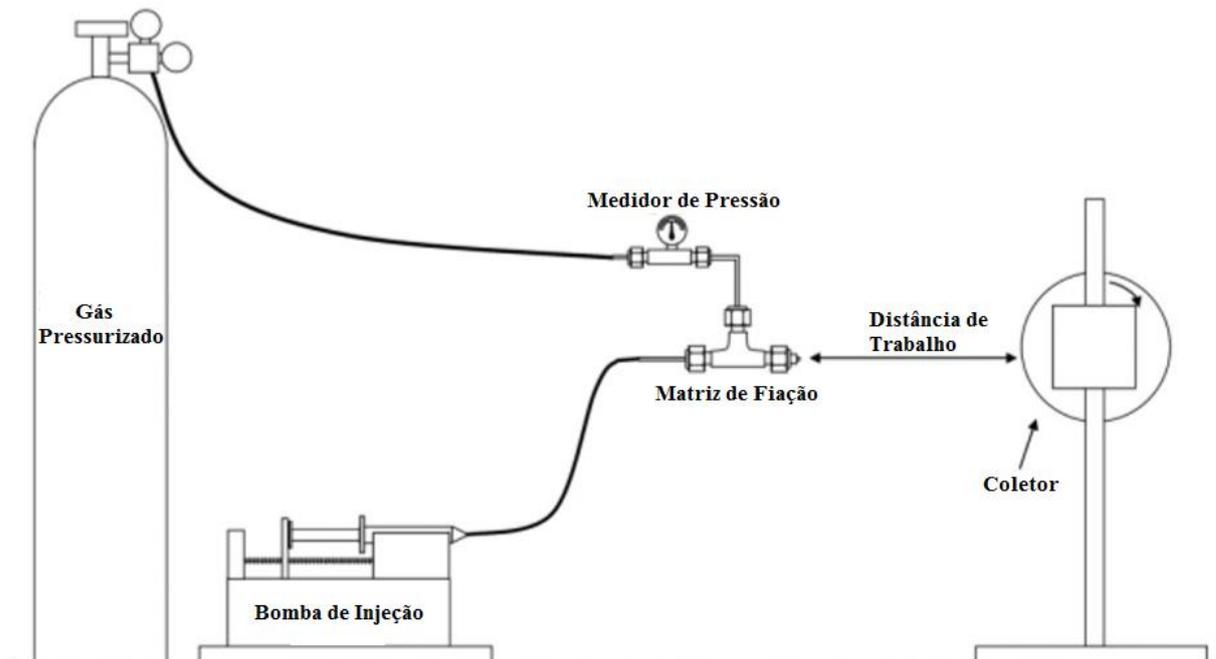


Figura 1 – Diagrama esquemático do processo de Fiação por Sopros em Solução para fiações a temperatura ambiente. Figura adaptada (Medeiros *et al.*, 2009).

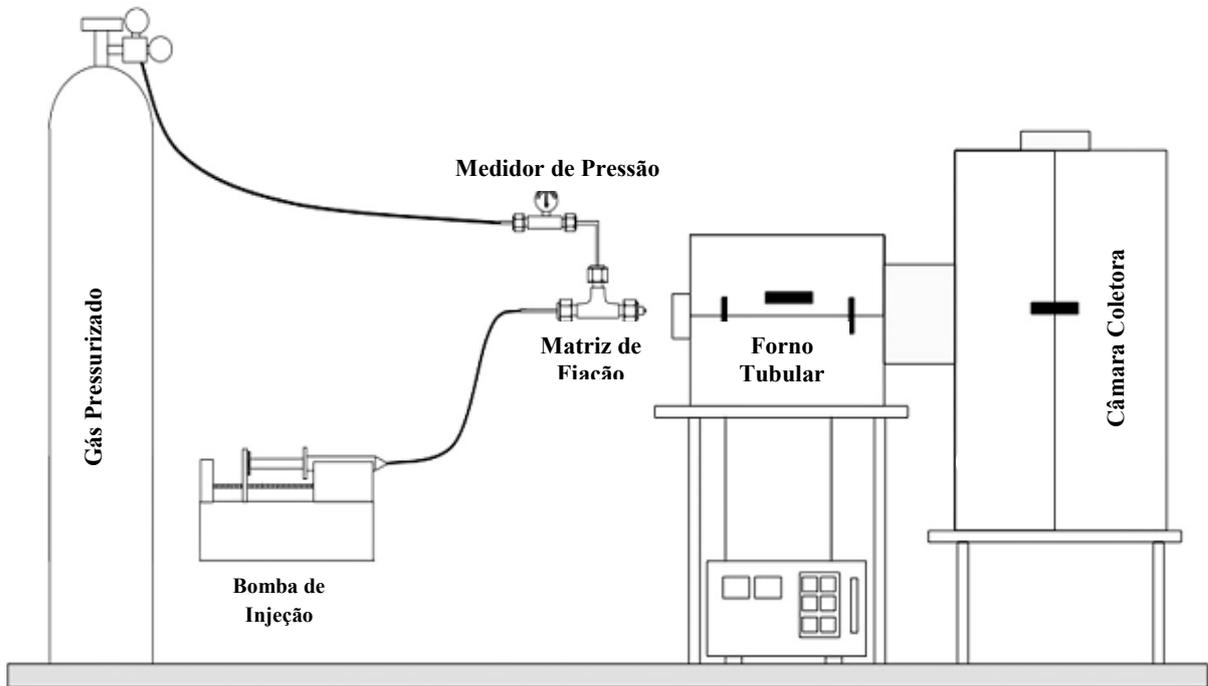


Figura 2 – Diagrama esquemático do processo de Fiação por Sopros em Solução para fiações ocorridas com temperatura. Figura adaptada (Costa *et al.*, 2016).

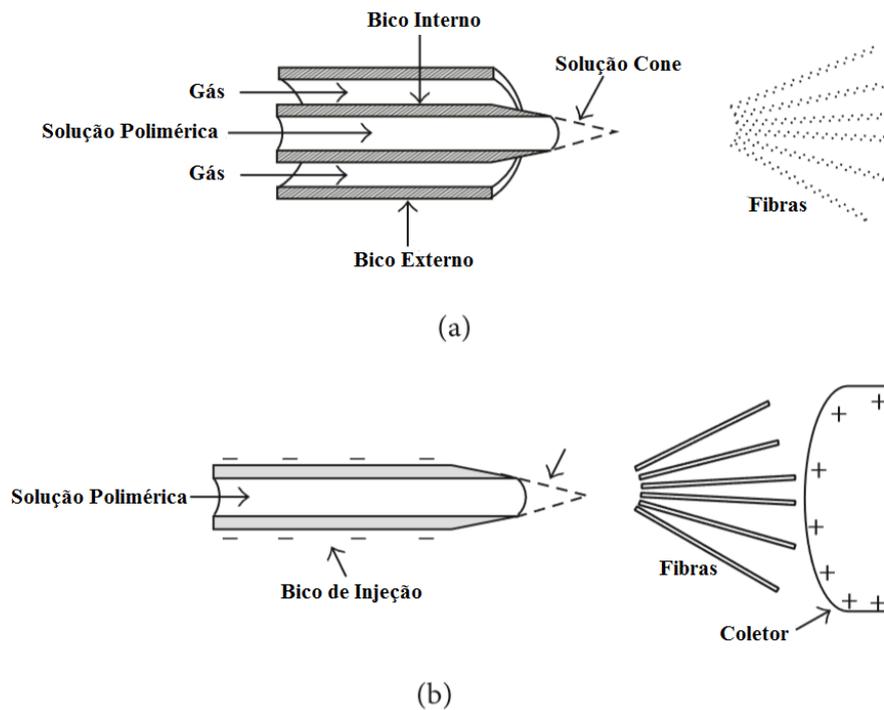


Figura 3 - Diagrama cortado da forma do sistema de tubos concêntricos utilizado na (a) Fiação por Sopros em Solução e (b) Eletrofiação. Figura adaptada (Oliveira *et al.*, 2013).

Os aparatos utilizados na Fiação por Sopros em Solução consistem de uma fonte de gás comprimido, tais como nitrogênio, argônio e ar acoplado a um regulador de pressão, uma seringa e uma bomba de injeção (controle da taxa de injeção), uma matriz de fiação (bicos concêntricos) e um coletor (Medeiros *et al.*, 2009). Assim, uma solução polimérica é forçada a atravessar o bico interno da matriz de fiação a uma taxa adequada. A gotícula formada na ponta do bico interno é então alongada por um fluxo de alta pressão de gás comprimido que flui ao redor da gota através do bico externo (Figura 3a). Isto faz com que a superfície da gota ganhe a forma de cone (solução cone) um pouco semelhante a eletrofiação (Figura 3b). Quando a pressão crítica do ar é excedida, este jato de solução a partir do vértice do cone afasta-se em direção ao coletor. Ao percorrer a distância de trabalho, o jato é esticado pela queda de pressão enquanto o solvente é evaporado, deixando para trás fibras poliméricas que podem ser coletadas, basicamente, em qualquer tipo de coletor (Oliveira *et al.*, 2013).

Há parâmetros importantes que regem esse processo. Controlando-se a taxa de injeção do polímero em solução, sua concentração, pressão do gás, geometria da matriz de fiação etc é possível obter fibras nanométricas e micrométricas. A SBS permite produzir fibras equivalentes a eletrofiação e com maiores taxas de produção, atingindo produtividades 100 vezes maiores e a um custo energético inferior (Medeiros *et al.*, 2009; Farias *et al.*, 2015b). Além disso, o uso de um equipamento de alta tensão não é necessário, tornando o processo adequado para operação.

O primeiro artigo publicado referente à técnica de Fiação por sopros em Solução foi em 2009 e em 2010 depositada uma patente, desde então até hoje nota-se um elevado crescimento na publicação de artigos referentes a esta técnica, demonstrando assim a relevância da técnica aqui apresentada.

Os primeiros resultados obtidos com essa técnica demonstram a obtenção, com sucesso, de fibras de poli(metil metacrilato), poliestireno e poli(ácido láctico) e os diâmetros das fibras foram similares aos produzidos por eletrofiação (Medeiros *et al.*, 2009). Micro, submicro e nanofibras de polivinilpirrolidona (PVP) (Zhang *et al.*, 2009), nanotubos (fibra oca) de carbono (Sinha-Ray *et al.*, 2010), poli(ácido láctico-PLA) (Oliveira *et al.*, 2011), fibras de celulose (Zhuang *et al.*, 2012), poli(acrilonitrila (PAN) (Zhuang *et al.*, 2013), polioxido de etileno (PEO), policaprolactona (PCL)

(Oliveira *et al.*, 2013), poli (ácido láctico) contendo hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) e cloridrato de tetraciclina (THC) (Bilbao-Sainz *et al.*, 2014), policloreto de vinila (PVC) (Silva *et al.*, 2015) e poli(vinil álcool) (PVA) (Santos *et al.*, 2016) foram fiadas com sucesso utilizando esta técnica.

Novos materiais e novas rotas de processamento geram oportunidade para a produção de estruturas avançadas de alta performance para diferentes aplicações. Neste contexto, a produção de nanofibras cerâmicas utilizando a técnica de fiação por sopro em solução, SBS, destaca-se como uma excelente alternativa para a produção de nanofibras em maior escala, comparativamente a eletrofiação e tem se mostrado uma técnica rápida e segura, já que não utiliza eletricidade. Além disso a alta taxa de produção das fibras faz com que se obtenha uma produção em massa efetiva das nanofibras (Kuk *et al.*, 2016), potencializando aplicações comerciais, reduções de custos de produção e a ampliação do horizonte da nanotecnologia cerâmica. Segundo Stojanovska *et al.*, (2016) uma comparação entre nanofibras obtidas por eletrofiação e por SBS aponta que em ambos os métodos são obtidas micro e nano fibras similares da mesma solução de polímero (concentração de 10% em peso), além disso a grande diferença entre as duas técnicas está na taxa de fiação da solução, com a SBS a taxa é de uma ordem de grandeza maior do que aquela na eletrofiação, o que significa uma maior eficiência de produção. De acordo com Rotta *et al.*, (2016) está técnica produz dezenas de vezes mais nanofibras do que a eletrofiação além de uma melhor razão custo/benefício.

O primeiro estudo a cerca destes materiais utilizando a técnica de fiação por sopro em solução foi realizado pelo Grupo de Pesquisas do Professor Yarin (Sinha-Ray *et al.*, 2010), renomado pesquisador em eletrofiação e técnicas correlatas, na qual foi possível a produção de nanotubos (fibra oca) de carbono. Em seguida outros autores conseguiram a produção de fibras de óxidos cerâmicos usando a SBS tais como ZrO₂ (Cheng *et al.*, 2014), mulita (Farias *et al.*, 2015a), Al₂O₃ (Li *et al.*, 2015), YBCO (Rotta *et al.*, 2016), TiO₂ (Costa *et al.*, 2016; Gonzalez-Abrego *et al.*, 2016) e ZnO (Costa *et al.*, 2016) também foram fiadas com sucesso utilizando esta técnica. Mesmo assim, diante da enorme quantidade de trabalhos publicados recentemente, ainda não há estudos que relatam a obtenção de fibras de óxidos cerâmicos em escala nanométrica utilizando a técnica SBS.

Fibras micrométricas com diâmetros na faixa de 8-10 μm de óxido de zircônia (ZrO_2), foram obtidas através da fiação por sopro em solução (Cheng *et al.*, 2014), bem como fibras de alumina (Al_2O_3) com diâmetros na faixa de 2-5 μm e fibras submicrométricas de mulita (Farias *et al.*, 2015a), porém nanofibras de materiais cerâmicos só foram relatados até o momento, utilizando a presente técnica, na obtenção de fibra compósitos a base de poliuretano-nanotubos de carbono (Kuk *et al.*, 2016), fibras de carbeto de silício (Zhao *et al.*, 2016), fibras de YBCO (Rotta *et al.*, 2016) e pela primeira vez na obtenção de fibras de óxidos cerâmicos de TiO_2 e ZnO (Costa *et al.*, 2016) resultantes dos dados iniciais desta pesquisa na qual foi possível a obtenção de fibras de TiO_2 com diâmetros na faixa de 300-600nm e de ZnO com diâmetros que variaram de 200-550nm em elevadas quantidades, quando comparadas a outras técnicas de fiação.

Trabalhos envolvendo variações da técnica SBS tem sido relatados na literatura, como é o caso do “Air Jet Spinning” que têm seu princípio de funcionamento de forma idêntica ao SBS (Angelova, R. A., 2010; Abdal-hay *et al.*, 2012, Abdal-hay *et al.*, 2014; Abdal-hay *et al.*, 2015; Stojanovska *et al.*, 2016). Apesar dos recentes trabalhos que têm sido publicados utilizando essa inovadora técnica, bem como suas variações não há ainda trabalhos desenvolvidos utilizando essa técnica para fiação dos óxidos propostos neste trabalho, além disso em sua maioria os trabalhos se restringem a obtenção de fibras micrométricas.

Isso destaca o seu potencial, haja vista a já utilização por grupos de pesquisa de referência, bem como uma maior necessidade de pesquisas para o domínio e aprimoramento da técnica ao aplicá-la na tecnologia cerâmica.

2.6 Fatores que influenciam nas características das fibras

Inúmeros parâmetros durante a síntese das fibras podem provocar variações em sua morfologia final (diâmetro, comprimento, porosidade etc). Estes podem ser divididos em parâmetros da solução polimérica (massa molar, concentração, viscosidade, tensão superficial, condutividade elétrica, volatilidade do solvente); parâmetros físicos (geometria da matriz de fiação, taxa de injeção, tipo de atmosfera, temperatura e pressão do gás, distância de trabalho); parâmetros de calcinação (atmosfera, temperatura, taxa de aquecimento) entre outros. Dessa

forma, para se obter uma elevada produção de fibras em escala nanométrica, livres de defeitos e com controle dimensional utilizando a técnica de Fiação por Sopro é necessário o pleno conhecimento dos parâmetros de processo envolvidos no processamento dessas fibras.

A primeira coisa a ser analisada para a fabricação de fibras deve ser a escolha do polímero. A massa molecular do polímero está diretamente associada aos valores de concentração que será trabalhado, pois a massa molecular está associada ao tamanho das cadeias e, assim, a sua facilidade ao emaranhamento. Em geral, uma baixa massa molecular exige maiores valores de concentração para que ocorra o emaranhamento das cadeias. Para uma massa molecular muito baixa, não ocorre o emaranhamento das cadeias, não sendo possível o estiramento na forma de um jato ou fibra polimérica. Aumentando a concentração do sistema pode se atingir um maior valor de viscosidade, que impossibilita o processo de fiação antes do emaranhamento de cadeias ocorrer. Assim, a massa molecular do polímero tem significativo efeito sobre a reologia, viscosidade e a tensão superficial da solução. Em geral, baixo valor de massa molecular ocasiona a presença de “beads” nas fibras e alto valor de massa molecular gera fibras de diâmetros maiores e homogêneas (Bhardwaj & kundu, 2010).

Após a escolha do polímero, deve-se levar em consideração a escolha do solvente adequado ao tipo de polímero a ser utilizado. Alguns parâmetros têm um importante papel nessa relação polímero/solvente, tais como a constante dielétrica e o momento dipolar do solvente. A constante dielétrica de um solvente tem uma influência significativa na eletrofiação, em virtude da necessidade de diferença de potencial elétrico para a produção das fibras. No entanto, na fiação por sopro em solução as propriedades elétricas/dielétricas do solvente são importantes por definir quais as combinações possíveis entre polímeros e precursores inorgânicos que podem ser utilizados para a produção das nanofibras. Nesse sentido, a Tabela 1 apresenta a constante dielétrica de alguns dos solventes mais comuns utilizados na produção de nanofibras cerâmicas (Ramakrishna *et. al.*, 2005).

Tabela 1 – Constante dielétrica de alguns solventes (Wannatong et.al., 2004)

SOLVENTE	CONSTANTE DIELÉTRICA
2-Propanol	18,30
Ácido Acético	6,15
Acetona	20,70
Acetonitrila	35,92-37,06
Água	80,20
Clorofórmio	4,80
Diclorometano	8,93
Dimetilformaldeida	36,71
Etil acetato	6,0
Metanol	32,60
Tetrahidrofurano	7,47
Tolueno	2,43

A interação entre o solvente (e suas características elétricas/polares/dielétricas), o polímero, e sua solubilidade, e os precursores inorgânicos utilizados tem impacto severo na morfologia das fibras resultantes. Segundo Wannatong et.al. (2004), por exemplo, quando o DMF é adicionado à solução de poliestireno (PS) observa-se a formação de beads o que poderia ser o resultado da retração das moléculas de PS devido à fraca interação entre o PS e as moléculas do solvente.

A escolha de um solvente ideal para cada tipo de polímero é importante para que este seja totalmente solubilizado, e seja adequado para a geração da morfologia de interesse das fibras. Um polímero com alta massa molar é menos solúvel, gastando mais tempo para se dissolver quando comparado a um polímero com uma menor massa molar. A massa molar de um polímero também influencia diretamente a viscosidade da solução (Wannatong *et al.*, 2004). A viscosidade da solução está associada com o grau de emaranhamentos das cadeias poliméricas do polímero em solução.

Também é de grande importância entender que a viscosidade da solução polimérica depende basicamente do volume hidrodinâmico das moléculas de polímero. Em soluções diluídas, as cadeias de polímeros são separadas umas das outras, de modo que o volume hidrodinâmico de cada cadeia de polímero consiste em uma molécula cercada por uma massa muito maior de solvente. O volume hidrodinâmico da cadeia polimérica está relacionado ao peso molecular do polímero,

à temperatura da solução e às suas interações termodinâmicas com o solvente (Rushing *et al.*, 2003; Mehrdad *et al.*, 2013).

Não só o tipo de solvente/polímero influi no processo de solubilização como outras variáveis inerentes à estrutura do polímero contribuem significativamente na solubilidade do mesmo. A alta cristalinidade e altas massas molares têm efeito negativo. Para dissolver um polímero é necessário que as interações entre os segmentos da cadeia polimérica e o solvente sejam maiores do que as interações solvente-solvente e polímero-polímero. Em termos quantitativos, a dissolução vai ocorrer pela diminuição da energia livre do sistema (Guarita, 2005).

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{Eq. 1}$$

O índice “m” indica o processo de mistura. Então, valores negativos de ΔG_m favorecem a dissolução. O aumento de entropia naturalmente ocorre durante o processo de dissolução. Um polímero no estado sólido, suas cadeias estão entrelaçadas e os movimentos brownianos moleculares estão confinados à pequenos segmentos. Em solução, as cadeias se expandem e ganham liberdade para movimentos translacionais regidos pelas diferentes conformações que possam assumir (Guarita, 2005). Segundo Rotta *et al.* (2016), na SBS o diâmetro das fibras também é influenciado pela concentração de polímero na solução, isto é, baixas concentrações de polímero tendem a produzir fibras com diâmetros menores. A taxa de evaporação do solvente também depende da concentração de polímero, e conseqüentemente, beads e interconexões podem surgir entre as fibras produzidas.

Em relação à viscosidade da solução é importante notar ainda que, dependendo da viscosidade, a solução formará um spray, ao invés de fibras, ou a solução não será ejetada e uma gotícula da mesma se solidificará na ponta da agulha impedindo assim a formação de fibras (Leach *et al.*, 2011). O solvente utilizado deve sempre apresentar boa afinidade com o polímero e com os precursores. Misturas de solventes também podem ser utilizadas, sendo que a utilização de um co-solvente de menor volatilidade, também pode ser utilizado, para poder levar a formação de fibras com maior porosidade ou mesmo de nanotubos (Lu *et al.*, 2012). A distância do coletor à ponta da agulha, também conhecida como distância de trabalho, determina a quantidade de fibras que será coletada (Leach *et al.*, 2011) e tem importância no processo de secagem da fibra e na morfologia da

fibra final, podendo favorecer a obtenção de fibras mais alinhadas e estiradas ou de fibras mais emaranhadas e entrelaçadas.

O fluxo de gás é amplamente utilizado em vários processos de fiação. Na eletrofiação, especificamente, vários métodos têm sido desenvolvidos para aumentar a produtividade, incluindo multi-agulha (Varesano *et al.*, 2010), eletrofiação sem agulha (Lu *et al.*, 2010), eletrofiação com fluxo de gás assistido (Zhou *et al.*, 2007; Larsen *et al.*, 2004; Lin *et al.*, 2008). Além de aumentar a produtividade, o fluxo de gás também é usado para estabilizar o processo (Larsen *et al.*, 2004), para fornecer uma força de formação adicional (Larsen *et al.*, 2004; Lin *et al.*, 2008) e para auxiliar o alinhamento de nanofibras (Zhou *et al.*, 2007), no caso do processo de eletrofiação com fluxo de gás assistido. Nesta técnica um campo elétrico fornece a força necessária para o estiramento das fibras (Zhuang *et al.*, 2013).

No caso da técnica de SBS o processo é semelhante, exceto pelo tipo da força de formação das fibras. Na SBS o fluxo de gás é essencial para a formação e alinhamento das fibras, já que estas são formadas pelas forças aerodinâmicas de arraste do gás em alta velocidade até o coletor (distância de trabalho) (Zhuang *et al.*, 2013). O tipo e a quantidade de gás também irá influenciar sobre a morfologia das fibras, uma vez que taxas mais rápidas ou mais lentas de evaporação do solvente também dependerá do tipo e da temperatura do gás utilizado para a formação da fibra.

Nanofibras de Poliacrilonitrila (PAN), por exemplo, foram produzidas pela técnica SBS e alguns parâmetros analisados (Zhuang *et al.*, 2013). Segundo os autores, o diâmetro das fibras em sua maioria variou em centenas de nanômetros e foram afetadas pelos parâmetros do processo. Abaixo de uma certa concentração, as cadeias entrelaçadas não foram suficientes para estabilizar o jato e a contração dos diâmetros do jato, devido a tensão superficial, causando a formação de grânulos na solução. Em concentração mais elevada, a força viscoelástica da solução de polímero, resiste de forma mais rápida a mudanças na forma das fibras, resultando na formação de fibras mais uniformes, aumentando também a faixa de distribuição do tamanho das fibras. Este fator também foi observado em trabalhos anteriores para o poli vinil alcóol (PVA) (Zhang *et al.*, 2005). Com relação a taxa de gás, os resultados indicam que o aumento da pressão do gás (isto é, força de arraste aerodinâmica) é benéfica para a diminuição do diâmetro médio da fibra. Já altas

taxas de injeção, ou taxa de alimentação, levam a formação de fibras com maiores diâmetros, pois diminui a força de cisalhamento sobre a superfície por unidade de volume da solução contrariando o afinamento do jato de solução durante o caminho até o coletor (Zhuang *et al.*, 2013).

2.7 Óxidos a serem produzidos

2.7.1 Óxido de Zinco (ZnO)

O zinco se destaca pela sua elevada resistência à corrosão e facilidade de combinação com outros metais. Utilizado nos processos de galvanização e fundição, os principais segmentos consumidores são a indústria automobilística, de construção civil e de eletrodomésticos. Na forma de óxido de zinco, é utilizado na vulcanização de borrachas, cosméticos, medicamentos, entre outros (DNPM, 2014).

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor tipo-n, um material quimicamente ativo e termicamente estável com grande energia de excitação (60 meV), larga energia de band gap (3,37 eV) a temperatura ambiente, mobilidade elétrica de 115–155 cm²/V/s e apresenta alta sensibilidade a gases tóxicos e combustíveis. Além disso, é muito abundante na natureza, de baixo custo e não tóxico (Renganathan & Ganesan, 2014; Chu *et al.*, 2015).

A estrutura cristalina deste semicondutor varia de acordo com as condições de crescimento e/ou deposição, podendo ser de três tipos: “rocksalt” (Figura 4a), quando obtida sob pressões relativamente altas; “zinc blend” (Figura 4b) que se estabelece apenas por crescimento sobre substratos de estrutura cúbica; e a “wurtzite” (Figura 4c), que pode ser obtida sob condições ambientes, sendo a fase termodinamicamente mais estável (Morkoç & Ozgur, 2009).

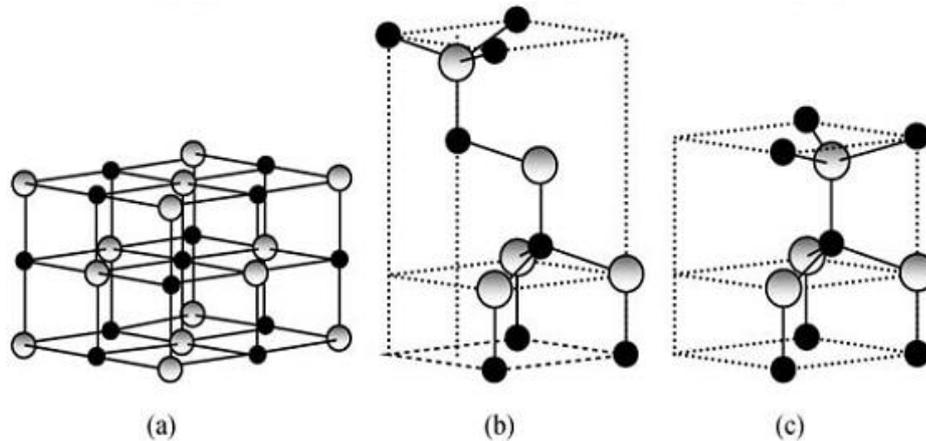


Figura 4 - Representação esquemática das estruturas do ZnO: a) Rocksalt; b) Zinc Blend e c) estrutura cristalina Wurtzite. As esferas sombreadas e pretas denotam os átomos de Zn e O, respectivamente (Fonte: Morkoç & Ozgur, 2009).

Nos últimos anos, o ZnO tem atraído atenção de muitas pesquisas como um material semiconductor muito promissor. Dentre os vários ramos de aplicação do ZnO, este material tem se destacado na indústria de dispositivos optoeletrônicos, como células solares (Grattan, & Meggit, 2000), sensores de gás (Lopez-Higurea, 2002), sensores de umidade (Shukla *et al.*, 2009), óxidos condutores transparentes (TCO) (Venancio *et al.*, 2013), espelhos refletivos de calor (Bohnert *et al.*, 2005), fotocatalise e lasers ultravioletas (Ren *et al.*, 2015).

O ZnO é o único material que exibe propriedades semicondutoras, óticas, piezoelétricas e piroelétricas. Ele tem sido preparado utilizando numerosos métodos, tais como as sputtering, sol-gel, spray pirólise, MOCVD, etc. Dentre os vários métodos de síntese, a eletrofiação é a mais utilizada para sintetizar estruturas fibulares de maneira mais simples (Kim & Lee, 2008). Porém, esse método como já foi visto, apresenta limitações. Desta forma, acredita-se que o desenvolvimento de fibras de ZnO através da técnica SBS ajudará a sanar tais dificuldades.

Até o momento já foram realizados vários estudos para obtenção de fibras de ZnO utilizando a eletrofiação como método de síntese. Park *et al.* (2009) obteve nanofibras de ZnO com diâmetros na faixa de 35-150nm, utilizando o polivil fenol. Imran *et al.*, (2013) obteve nanofibras de ZnO, utilizando povinil álcool (PVA) e acetato de zinco, com diâmetros na faixa de 124-197nm que variaram segundo o teor de acetato adicionado. Bolarinwa *et al.*, (2017) sintetizou com sucesso nanofibras de ZnO por eletrofiação utilizando o polivinil acetato (PVAc), veículo para

formação do óxido metálico, e acetato de zinco como precursor obtendo nanofibras com diâmetro médio da ordem de 260nm após calcinação. Também foram obtidas nanofibras de ZnO com poliacrilonitrila, utilizando acetato de zinco, com diâmetro da ordem de 415nm com características morfológicas consideradas como curtas e ásperas (Santangelo *et al.*, 2017). No entanto, o único trabalho observado na literatura até o presente momento envolvendo a síntese de nanofibras de ZnO utilizando a técnica SBS é o de Costa *et al.*, (2016) e foi fruto dos estudos realizados nesta pesquisa na qual foi possível obter nanofibras da ordem de 139-289nm.

2.7.2 Ferritas de Níquel (NiFe_2O_4) e Níquel/Zinco ($\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$)

As ferritas com estrutura cristalina do tipo espinélio são materiais cerâmicos com fórmulas expressas por AFe_2O_4 ou ABFe_2O_4 , onde A e/ou B representam em geral, um íon metálico ou uma mistura de íons metálicos bivalentes, sendo classificadas em espinélio normal, (exemplo: ferrita de zinco), inverso (exemplo: ferrita de níquel) e aleatório (exemplo: ferrita manganês/zinco), com base na composição química e na distribuição dos cátions nas posições intersticiais tetraédricas e octaédricas (Bezerra *et al.*, 2010; Hajalilou *et al.*, 2014).

As ferritas de espinélio são constituídas por uma mistura de óxidos metálicos, nos quais 70% de sua composição total é formada por óxido de ferro (Fe_2O_3), ou simplesmente hematita e os 30% restantes são constituídos de óxidos de outros metais de transição interna e/ou externa divalente e trivalente (Muñoz Hoyos *et al.*, 2013). Essas ferritas são um grupo de materiais muito bem estabelecido, e têm demonstrado sua utilização em várias aplicações, devido às suas notáveis propriedades elétricas e magnéticas, como por exemplo no campo do aprimoramento de imagens por ressonância magnética (MRI), armazenamento de informação de alta densidade magnética etc (Shanmugavel *et al.*, 2015).

Dentre os vários tipos de ferrita capazes de serem produzidos tem se destacado a ferrita de níquel (NiFe_2O_4), material cerâmico que apresenta estrutura do tipo espinélio inversa, e é considerado como um material ferrimagnético mole, pois possui baixo campo coercitivo e alta permeabilidade. Além disso, entre outros materiais magnéticos, apresenta relativamente alta resistividade elétrica, dureza mecânica, estabilidade química e custos razoáveis, que permitem uma ampla

variedade de aplicações em diversos dispositivos eletrônicos. As propriedades magnéticas específicas desse tipo de material dependem do grau de densificação e da microestrutura do produto final que, por sua vez, se vinculam a fatores, tais como características do pó e parâmetros de sinterização (Costa *et al.*, 2011).

Da mesma forma, a ferrita Ni/Zn ($\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$) também vem sendo considerada de especial interesse porque pode ser considerada como uma mistura de ferrita de níquel (NiFe_2O_4) e ferrita de zinco (ZnFe_2O_4), enquanto a NiFe_2O_4 é ferrimagnética a ZnFe_2O_4 é paramagnética. Já é bem conhecido que a NiFe_2O_4 tem estrutura de espinélio inversa com fórmula unitária $(\text{Fe}^{3+})_{\text{tetra}} [\text{Ni}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_{\text{octa}}\text{O}_4$, na qual os íons Ni^{2+} ocupam os sítios octaédricos (B) e os íons Fe^{3+} ocupam igualmente ambos sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B). A ZnFe_2O_4 tem uma estrutura de espinélio normal com fórmula unitária $(\text{Zn}^{2+})_{\text{Tetra}} [\text{Fe}_2^{3+}]_{\text{octa}}\text{O}_4$ em que os íons Zn^{2+} ocupam os sítios tetraédricos (A) e todos os íons Fe^{3+} ocupam os sítios octaédricos (B) (Srinivas *et al.*, 2015). Devido à sua elevada resistividade, baixa corrente de Foucault, alta temperatura Curie, dureza mecânica e estabilidade química, essas ferritas são utilizadas em núcleos de alta frequência de transformadores, indutores, dispositivos de microondas, radares, varetas de antena, de fita digital, etc (Gabal *et al.*, 2015). Tais propriedades podem ser ainda mais afetadas segundo a forma com que são aplicadas, seja particuladas, nanopartículas, aglomerados, fibras etc. Segundo Nan *et al.* (2009) que estudou a influência de fibras de ferrita NiZn para aplicações clínicas, a separação efetiva de células é um processo primário e mais importante para muitas aplicações imunológicas clínicas usando os compostos de óxido magnético. A seleção de partículas magnéticas com base na forma, tamanho e microestruturas afetará significativamente o resultado final da separação.

Na síntese de ferritas de NiFe_2O_4 e $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$, vários métodos de síntese têm sido utilizados, entre eles, técnica dos cítratos precursores (Prasad *et al.*, 1998), coprecipitação (Maaz *et al.*, 2009; Srinivas *et al.*, 2015), reação por combustão (Costa *et al.*, 2011; Lan *et al.*, 2015), Pechini (Muñoz Hoyos *et al.*, 2013) e sol-gel (George *et al.*, 2006).

Até o presente momento, no que diz respeito a obtenção de fibras, microfibras e/ou nanofibras de óxido metálico observa-se um número restrito de métodos. A obtenção deste tipo de material tem sido realizada principalmente através da técnica de eletrofiação e já foi estudada por diversos autores (Zhang *et*

al., 2012; Saensuk *et al.*, 2015; Huang *et al.*, 2015). Nam *et al.*, (2009) estudaram a preparação de nanofibras de $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$ para separação de DNA e obtiveram fibras com diâmetros entre 70-200nm. Diversas fibras de ferritas têm sido obtidas utilizando esta técnica. Saensuk *et al.*, (2015) obteve nanofibras de NiFe_2O_4 , utilizando o PVP, com diâmetros na faixa de 64-82nm variando segundo a temperatura de queima. Contudo, melhoramentos e inovações continuam ocorrendo, novas aplicações, teorias e técnicas de preparação estão em constante desenvolvimento (Muñoz Hoyos *et al.*, 2013). No entanto, não há na literatura até o presente momento trabalhos envolvendo a síntese de nanofibras de ferritas por SBS.

2.7.3 Dióxido de Titânio (TiO_2)

O dióxido de titânio (TiO_2), também conhecido como óxido de titânio, é um material semicondutor amplamente estudado tanto por pesquisadores das ciências básicas, bem como da engenharia. É um material polimórfico, o qual dependendo das condições e tipo de método de síntese empregado na sua preparação pode ser monofásico ou bifásico, com predominância de uma das fases (Ribeiro *et al.*, 2012).

De acordo com o Departamento Nacional de Pesquisas Minerais (DNPM), a produção mundial de concentrado de titânio (TiO_2) em 2013 foi de 7,6 Mt. Esse concentrado pode ser obtido a partir da ilmenita, mineral de titânio de ocorrência mais comum ou vem do rutilo, mineral com maior teor, porém mais escasso. Os maiores produtores mundiais de titânio (soma da produção de ilmenita e rutilo) são: Austrália (18,3%), África do Sul (16,1%), China (12,5%) e Canadá (10,1%). O Brasil é o maior produtor da América Latina, com 1,1% da produção mundial de titânio em 2013. Os principais municípios produtores no Brasil são: Mataraca (PB), São Francisco de Itabapoana (RJ) e Santa Bárbara de Goiás (GO). A produção brasileira de concentrado de titânio cresceu 13,2% entre 2012 e 2013 passando de 71 mt para 80 mt (DNPM, 2014).

Há três tipos de estruturas cristalinas no óxido de titânio natural: anatase (tetragonal: $a = 3,785\text{Å}$, $c = 9,514\text{Å}$), rutilo (tetragonal: $a = 4,593\text{Å}$, $c = 2,959\text{Å}$) e brookita (ortorrômbica: $a=5,456\text{Å}$, $b=9,182\text{Å}$, $c = 5,143\text{Å}$). Todas são expressas usando a mesma fórmula química (TiO_2), no entanto suas estruturas cristalinas são

diferentes, conforme é apresentado na Figura 5 (Stengl *et al.*, 2007; Kangarlou & Rafizadeh, 2013).

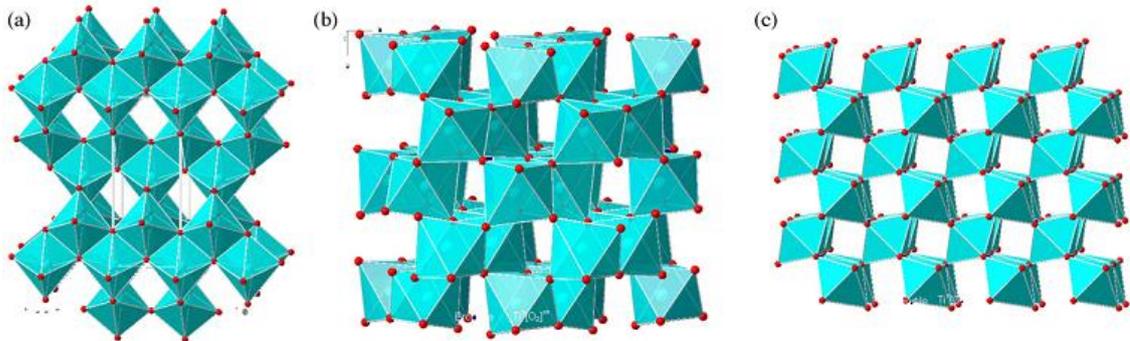


Figura 5 – Representação esquemática da estrutura cristalina do óxido de titânio: (a) anatase, (b) brookita e (c) rutilo (Stengl *et al.*, 2007).

As propriedades do óxido de titânio dependem fortemente de sua estrutura. A fase rutilo apresenta o maior índice de refração e é a estrutura mais termodinamicamente estável. A estrutura da anatase é obtida a temperaturas baixas de cerca de 350°C, o que é útil para aplicações industriais. Em temperaturas entre 400 e 800°C, a fase rutilo também está presente, já em temperaturas mais elevadas, apenas a estrutura rutilo está presente. Outra possível fase presente nos compostos de TiO₂ é a fase brookita, mas apenas presente em altas pressões e temperaturas elevadas (Bernardi *et al.*, 2001). Além disto, o TiO₂-anatase apresenta uma energia de band gap de cerca de 3,2 eV e mobilidade elétrica de 10⁻⁵ cm²/V/s (Chu *et al.*, 2015).

O dióxido de titânio possui numerosas propriedades atrativas, dentre as quais tem-se elevada refratividade, constante dielétrica elevada, propriedades semicondutoras, estabilidade química, ausência de toxicidade, bioatividade, fotosensibilidade, fotoestabilidade, resistência à corrosão, insolubilidade em água, fotocatalítico, tem energia de band gap compatível com a radiação solar, abundância e custo aceitável (Nakamura & Vaz, 2011; Bernardi *et al.*, 2001; Bensaha & Bensouyad, 2012; Miszczak & Pietrzyk, 2015).

Diante disto, verifica-se que este material apresenta propriedades que são de especial interesse em ampla gama de tecnologias das aplicações, tais como: fotocatalise, células solares, sensores de gás, revestimento duro, janelas autolimpantes, revestimentos ópticos e microeletrônica, anti-reflexo revestimentos, e

capacitores de filme fino, remoção e recuperação de poluentes orgânicos e inorgânicos (Amna *et al.* 2013; Kangarlou & Rafizadeh, 2013; Shahadat *et al.*, 2015).

Até o momento já foram realizados vários estudos para obtenção de fibras de TiO₂ utilizando a eletrofiação como método de síntese, foram obtidas nanofibras de TiO₂ dopadas com Fe (Park *et al.*, 2012) e dopadas com Ni com diâmetros da ordem de 500nm (Suphankij *et al.*, 2013) ambas para aplicações em fotocatalise. Já Albetran *et al.*, (2015) obteve nanofibras de TiO₂ /PVP com uma faixa de diâmetro médio variando de 70-305nm. Tian *et al.*, (2016) obteve fibras de TiO₂ com diâmetro da ordem de 100nm após calcinação a 500°C. Por outro lado, Abdal-hay *et al.* (2014) utilizou a técnica de fiação “air jet spinnig” (como já citado é uma variação do SBS), obtendo fibras de TiO₂ com morfologia de superfície de lisa a rugosa variando o teor de Ti, porém em uma faixa de dimensão micrométrica. Nesse sentido, observa-se que o único trabalho descrito na literatura até o presente momento envolvendo a síntese de nanofibras de TiO₂ utilizando a técnica SBS também faz parte de estudos realizados nesta pesquisa, obtendo-se nanofibras com diâmetros que variaram da ordem de 139-289nm, morfologia superficial lisa e livre de defeitos (Costa *et al.*, 2016).

3 MATERIAIS E MEDODOLOGIA

Nesta seção será apresentada uma descrição dos reagentes químicos, métodos e equipamentos utilizados na síntese, obtenção e caracterização dos materiais estudados. No desenvolvimento dessa pesquisa foram produzidas nanofibras de óxido de zinco (ZnO), ferrita de níquel (NiFe_2O_4), ferrita níquel/zinco ($\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$) e dióxido de titânio (TiO_2).

3.1 Materiais

Os reagentes utilizados na síntese e obtenção dos materiais estudados, foram escolhidos com base nos dados da literatura da área. Os materiais empregados no desenvolvimento do trabalho são apresentados abaixo:

- Polímeros utilizados na obtenção das fibras:
 - Poli cloreto de vinila (PVC), massa molar ponderal média $M_w = 50,360 \times 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$, marca: Brasken S/A.

O PVC é um polímero termoplástico, que possui fórmula molecular $(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})_x$ e foi escolhido como um dos veículos de fiação por apresentar boa capacidade de formação de fibras e afinidade com precursores cerâmicos e solventes utilizados;

- Poli vinil pirrolidona (PVP), possui massa molar ponderal média $M_w = 1,3 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$, marca Aldrich Chemistry.

O PVP é um polímero solúvel em água, formado por cadeias de múltiplas vinilpirrolidonas, possui fórmula molecular $\text{C}_6\text{H}_9(\text{NO})_x$ e foi escolhido por também apresentar boa capacidade de fiação e afinidade com precursores cerâmicos e solventes utilizados.

- Precursores utilizados na síntese de fibras de ZnO:
 - Nitrato de zinco P.A [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], $\text{PM} = 297,48$; marca: Isofar;
 - Acetato de zinco P.A [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], $\text{PM} = 219,50$; marca: Isofar;
- Precursores utilizados na síntese de fibras de ferrita de Ni:
 - Nitrato de níquel P.A [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], $\text{PM} = 290,81$; marca: Isofar;
 - Acetato de níquel P.A [$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$], $\text{PM} = 248,86$; marca: Isofar;
 - Nitrato de Ferro III P.A($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), $\text{PM} = 404$; marca: Isofar;

- Precursores utilizados na síntese de fibras de ferrita de Ni/Zn:
 - Nitrato de níquel P.A [Ni(NO₃)₂.6H₂O], PM = 290,81; marca: Isofar;
 - Acetato de níquel P.A [Ni(CH₃CO₂)₂.4H₂O], PM = 248,86; marca: Isofar;
 - Nitrato de zinco P.A [Zn(NO₃)₂.6H₂O], PM = 297,48; marca: Isofar;
 - Acetato de zinco P.A [Zn(CH₃CO₂)₂.2H₂O], PM = 219,50; marca: Isofar;
 - Nitrato de Ferro III P.A(Fe(NO₃)₃.9H₂O), PM = 404; marca: Isofar;
- Precursores utilizados na síntese de fibras de TiO₂:
 - Isopropoxido de titânio IV (Ti[OCH(CH₃)₂]₄) 97%, PM = 284,22; marca: Sigma-Aldrich (TiP);
- Solventes e aditivos de processamento:
 - Tetrahidrofurano (THF) [CH₂(CHH₂)₃O]; PM = 72,11; marca: Nuclear.
O THF foi escolhido por ser um ótimo solvente para o PVC e apresentar alta volatilidade a temperatura ambiente.
 - Álcool Etilico anidro 99% (Etanol) [CH₃CH₂OH]; marca: Cinética.
O etanol foi escolhido por ser um bom solvente para o PVP, apresentar alta volatilidade e afinidade química com os precursores cerâmicos.
 - Ácido Clorídrico P.A 37% (HCl); PM = 36,46; marca: Fmaia;
O HCl foi escolhido como estabilizante em soluções contendo THF, a fim de evitar a formação de precipitados quando da dissolução do precursor cerâmico.
 - Ácido Acético Glacial P.A [C₂H₅OH]; PM = 60,05; marca: Proquímico;
O ácido acético apresenta fórmula química C₂H₅OH e foi utilizado nas soluções contendo PVP/etanol por ser um ácido mais fraco que o HCl a fim de estabilizar as soluções contendo os precursores cerâmicos.
 - Dimetilformamida (DMF) [(CH₃)₂NC(O)H]; PM = 73,09 g mol⁻¹ marca: Nuclear.
O Dimetilformamida é um composto orgânico, comumente abreviado como DMF, este líquido incolor é miscível com água e a maioria dos líquidos orgânicos. DMF é um solvente comum para reações químicas.
A Tabela 2 apresenta algumas propriedades de fundamental importância dos polímeros e dos solventes utilizados nesta pesquisa.

Tabela 2 – Propriedades físicas dos principais materiais utilizados (Canevarolo, S. V., 2002; Brydson, J. A., 1999; Li et al., 2014; Wannatong et.al., 2004; Dorosh et al., 2007).

Material	Função	Parâmetro de Solubilidade (cal/cm³)^{1/2}	Constante Dielétrica a 25°C	Momento Dipolar*** (D)
PVC	formador	9,6	--	--
PVP	das fibras	24,3	--	--
THF	solvente	9,52	7,47	1,75
DMF	solvente	12,14	36,71	3,82
Etanol	solvente	12,93	24,5	1,66

3.2 Metodologia

A metodologia de desenvolvimento desta pesquisa apresentou quatro etapas de execução: preparação das soluções solvente/polímero, preparação das soluções precursoras, obtenção das fibras por “Fiação por Sopro em Solução” e caracterização. A Figura 6 ilustra o fluxograma dos procedimentos.

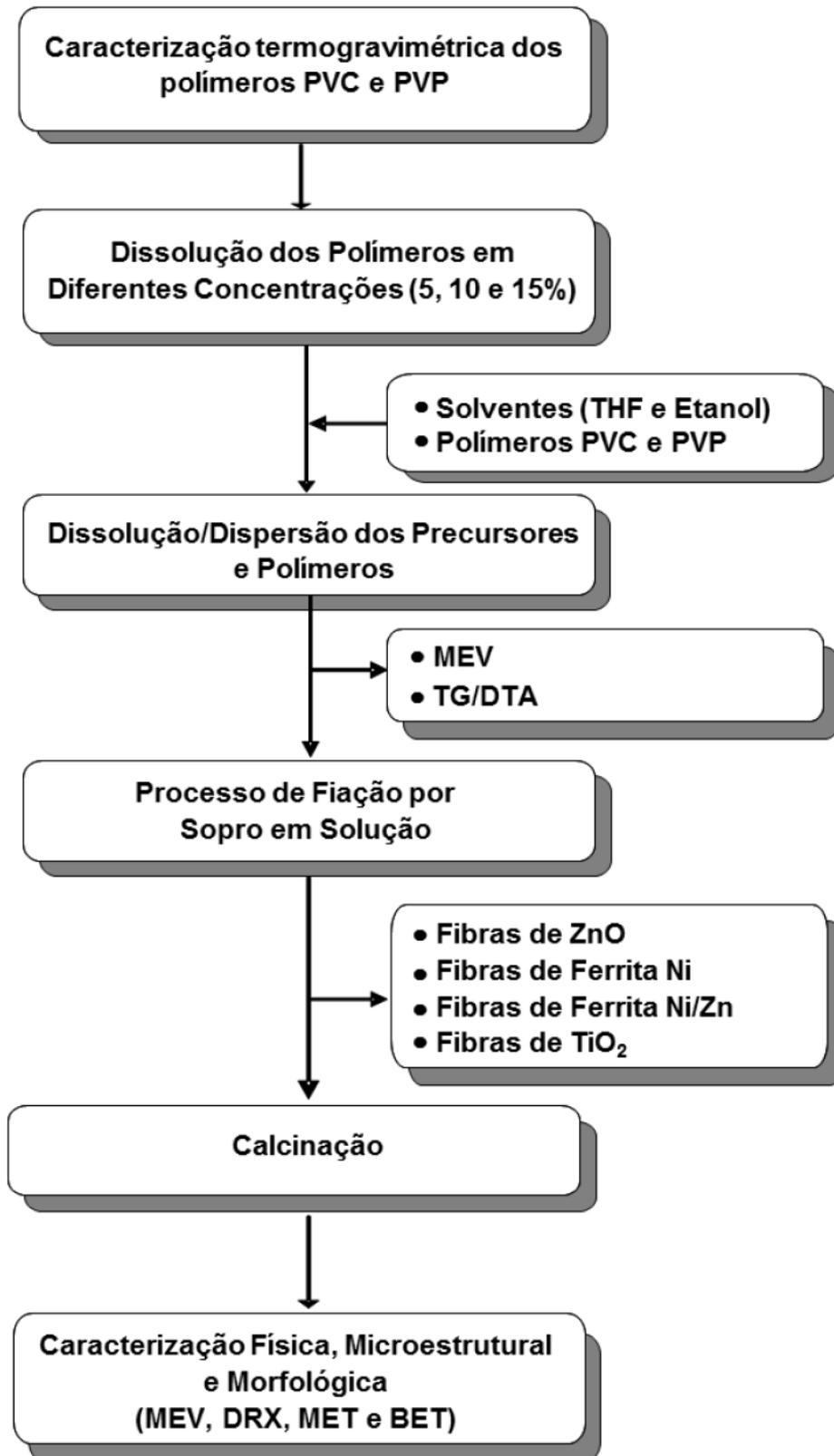


Figura 6 - Fluxograma dos procedimentos experimentais.

3.2.1 Preparação das soluções precursoras

3.2.1.1 Preparação das Soluções Solvente/Polímero.

Inicialmente foram preparadas soluções para fiação polimérica em três diferentes concentrações de 5, 10 e 15% utilizando os polímeros PVC e PVP a fim de avaliar a melhor condição para o processo de fiação.

Para produção das fibras o polímero foi inicialmente dissolvido no solvente adequado: para a dissolução do PVC utilizou-se o solvente THF e para dissolução do PVP utilizou-se o álcool etílico. A dissolução foi realizada a temperatura ambiente sob agitação constante por aproximadamente 30 min utilizando agitador magnético e em seguida permaneceu em repouso por aproximadamente 4 horas, para avaliação de sua estabilidade. Após dissolução total do polímero no solvente a amostra foi submetida ao processo de fiação para avaliação de sua capacidade de formação de fibras (processo detalhado no item fiação, posteriormente). As amostras obtidas foram designadas de acordo com o tipo de polímero e sua concentração em PVC5%, PVC10%, PVC15%, PVP5%, PVP10% e PVP15%. As fibras obtidas foram submetidas a caracterização morfológica e a amostra obtida que proporcionou a melhor condição para cada polímero foi então escolhida como condição de partida para incorporação dos precursores inorgânicos.

3.2.1.2 Preparação das Soluções precursoras cerâmicas: solução solvente/polímero mais precursor cerâmico.

Após obter uma solução polimérica estável em uma concentração capaz de produzir fibras poliméricas, os precursores cerâmicos começaram a ser testados para verificação de sua solubilidade e estabilidade dentro da solução polimérica escolhida. Assim, para todas as fibras que desejava-se produzir foram preparadas soluções aparentemente estáveis, ou seja, livre de precipitados observados a olho nu.

Na produção dessas soluções foram analisadas variáveis como: concentração do composto precursor cerâmico, tempo de agitação/repouso da solução, quantidade/proporção de solventes e teor de aditivos de processamento. Os valores analisados variaram de acordo com o sistema estudado. As Tabelas 3-8 apresentam os teores analisados. Os valores apresentados estão relacionados com

a produção de soluções estáveis. Soluções cujos valores das variáveis foram outros e não se apresentaram estáveis não são apresentadas nas tabelas abaixo.

Assim, os resultados serão apresentados segundo cada tipo de fibra produzida e descritos conforme condições expressas a seguir.

A Tabela 3 discrimina todas as variáveis estudadas durante a preparação das soluções para obtenção das fibras de óxido de zinco (ZnO) obtidas com o polímero PVC.

Tabela 3 – Parâmetros utilizados na síntese das fibras de ZnO com PVC

Tipo de precursor utilizado	Concentração molar do precursor de Zn (mmol)	Tempo de preparo da solução antes da fiação	Designação utilizada
Nitrato de Zn	0,2	FI*	ZnO_0,2mmol_N_FI_PVC
	0,2	R**	ZnO_0,2mmol_N_R_PVC
	0,1	FI*	ZnO_0,1mmol_N_FI_PVC
	0,1	R**	ZnO_0,1mmol_N_R_PVC
Acetato de Zn	0,2	FI*	ZnO_0,2mmol_Ac_FI_PVC
	0,2	R**	ZnO_0,2mmol_Ac_R_PVC
	0,1	FI*	ZnO_0,1mmol_Ac_FI_PVC
	0,1	R**	ZnO_0,1mmol_Ac_R_PVC

*FI – A solução foi submetida ao processo de fiação imediatamente após o seu preparo.

** R – A solução permaneceu 6h sob agitação mais 16h sob repouso antes de passar pelo processo de fiação.

Todas as amostras obtidas de ZnO foram produzidas preparando as soluções descritas acima misturando-se inicialmente 10ml de THF com 100µl de HCl, permanecendo sob agitação vigorosa por 5 min, em seguida foi adicionado o nitrato ou acetato de zinco aguardando sempre um tempo de 30 minutos para que ocorresse a efetiva dissolução. Por fim, adicionou-se 1g de PVC, obtendo uma solução estável e capaz de ser fiada.

A fim de analisar a influência da fibra formada foi utilizado outro tipo de polímero, o PVP com a melhor condição estudada no PVC. Para tanto, utilizou-se etanol+DMF como solvente para esse polímero em virtude de que após adição dos precursores inorgânicos houve o desenvolvimento de precipitados só com o uso de

etanol, assim fez-se necessário a adição de DMF para estabilizar a solução e evitar o desenvolvimento de precipitados. Inicialmente foram misturados etanol e DMF em uma razão 80/20% respectivamente, permanecendo sob agitação por 15min em seguida foi adicionado o precursor cerâmico (0,5g) mantendo a solução sob agitação por mais 30min e por fim adicionou-se 1g de PVP mantendo a solução final sob agitação por aproximadamente 1h.

A Tabela 4 discrimina todas as variáveis estudadas durante a síntese para obtenção de fibras de NiFe_2O_4 com o polímero PVC.

Tabela 4 – Parâmetros utilizados na síntese das fibras de NiFe_2O_4 obtidas com PVC

Tipo de precursor utilizado	Concentração molar dos precursores (mmol)		Tempo de preparo da solução antes da fiação	Designação utilizada
	Fe	Ni		
Nitrato de Fe	1	1	FI*	1Fe:1Ni_N_PVC
+ Nitrato de Ni	0,5	0,5	FI*	0,5Fe:0,5Ni_N_PVC
	0,5	0,5	R**	0,5Fe:0,5Ni_N_R_PVC
Nitrato de Fe	0,5	0,5	R**	0,5Fe:0,5Ni_Ac_R_PVC
+ Acetato de Ni				

*FI – A solução foi submetida ao processo de fiação imediatamente após o seu preparo.

** R – A solução permaneceu 6h sob agitação mais 16h sob repouso antes de passar pelo processo de fiação.

Para a produção da ferrita de níquel utilizando o PVC foram preparadas as soluções descritas acima misturando-se inicialmente 10ml de THF com 100 μ l de HCl, permanecendo sob agitação vigorosa por 5 min, em seguida foi adicionado o nitrato de ferro e o nitrato de níquel aguardando sempre um tempo de 15 minutos entre cada adição de precursor para que ocorresse a efetiva dissolução. Por fim, adicionou-se 1g de PVC, obtendo uma solução estável e capaz de ser fiada. A primeira concentração molar testada foi utilizando a razão “ideal” da ferrita, ou seja, 2:1 (Fe/Ni) porém nessas condições houve formação de precipitados na solução inviabilizando o processo de formação das fibras, em seguida a concentração foi diminuída como verificada nas condições apresentadas na Tabela 4.

A fim de analisar a influência de outro tipo de polímero na formação das fibras de ferrita foram preparadas soluções com o polímero PVP e utilizado etanol como solvente para esse polímero, no entanto, em virtude de que após adição dos precursores inorgânicos houve o desenvolvimento de precipitados, fez-se necessário

a adição de DMF para estabilizar as soluções e evitar o desenvolvimento de precipitados.

A Tabela 5 apresenta os teores das variáveis estudadas e as designações utilizadas para a obtenção de fibras de NiFe_2O_4 com o polímero PVP.

Tabela 5 – Parâmetros utilizados na síntese das fibras de NiFe_2O_4 obtidas com PVP

Tipo de precursor utilizado	Proporção Etanol/DMF (%)	Designação utilizada
Nitrato de Fe + Nitrato de Ni	90/10	Fe:Ni_90/10_PVP
		Fe:Ni_90/10_HCl_PVP
	80/20	Fe:Ni_80/20_PVP
		Fe:Ni_80/20_HCl_PVP
	70/30	Fe:Ni_70/30_PVP
		Fe:Ni_70/30_HCl_PVP
	60/40	Fe:Ni_60/40_PVP
		Fe:Ni_60/40_HCl_PVP
	50/50	Fe:Ni_50/50_PVP
		Fe:Ni_50/50_HCl_PVP

No caso da ferrita de níquel partindo do PVP, não houve variação do teor de precursores, já que neste caso foi possível a fiação utilizando a proporção clássica 2:1 (Fe/Ni). Para a produção da ferrita de níquel utilizando o PVP foram preparadas as soluções descritas acima misturando-se inicialmente o etanol e o DMF que permaneceram sob agitação vigorosa por 5 min, em seguida foi adicionado 0,808g de nitrato de ferro e 0,2909g de nitrato de níquel, aguardando sempre um tempo de 15 minutos entre cada adição de precursor para que ocorresse a efetiva dissolução. Por fim, adicionou-se 1g de PVP, obtendo uma solução estável e capaz de ser fiada. Para observar a influência do HCl, foram preparadas duas soluções para cada proporção, uma com e outra sem adição de HCl, em um teor de 100 μl .

A Tabela 6 discrimina todas as variáveis estudadas durante a síntese das fibras de $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$ com o polímero PVC. Para a produção da ferrita Ni/Zn utilizando o PVC foram preparadas as soluções descritas na Tabela 6 misturando-se inicialmente 10ml de THF com 100 μl de HCl, permanecendo sob agitação vigorosa por 5 min, em seguida foi adicionado o nitrato de ferro e o nitrato de níquel aguardando sempre um tempo de 15 minutos entre cada adição de precursor para que ocorresse a efetiva dissolução. Por fim, adicionou-se 1g de PVC, obtendo uma solução estável e capaz de ser fiada.

Tabela 6 – Parâmetros utilizados na síntese das fibras de NiZnFe₂O₄ com PVC

Tipo de precursor utilizado	Concentração molar dos precursores (mmol)			Tempo de preparo da solução antes da fiação	Designação utilizada
	Fe	Ni	Zn		
Nitrato de Fe	1,8	0,5	0,5	FI*	1,8Fe:0,5Ni:0,5Zn_FI_PVC
+	0,9	0,25	0,25	R**	0,9Fe:0,25Ni:0,25Zn_R_PVC
Nitrato de Ni	0,5	0,25	0,25	R**	0,5Fe:0,25Ni:0,25Zn_R_PVC
+	0,5	0,1	0,1	R**	0,5Fe:0,1Ni:0,1Zn_R_PVC
Nitrato de Zn	0,5	0,1	0,1	R**	0,5Fe:0,1Ni:0,1Zn_R_PVC

*FI – A solução foi submetida ao processo de fiação imediatamente após o seu preparo.

** R – A solução permaneceu 6h sob agitação mais 16h sob repouso antes de passar pelo processo de fiação.

Em todos os casos, a denominação FI significa que a solução ao ser preparada ficou por cerca de 30 min. sob agitação vigorosa e em seguida foi fiada, já a que possui denominação “R” significa que a solução ficou por 6 horas sob agitação constante, 16 horas em repouso e em seguida foi submetida ao processo de fiação.

Da mesma forma que as amostras de ferrita de níquel, também foram realizados testes com soluções utilizando o polímero PVP e sendo também necessária a utilização da mistura etanol/DMF para estabilização da solução.

A Tabela 7 discrimina todas as variáveis estudadas durante a síntese das fibras de NiZnFe₂O₄ obtidas com o polímero PVP.

Tabela 7 – Parâmetros utilizados na síntese das fibras de NiZnFe₂O₄ obtidas com PVP

Tipo de precursor utilizado	Proporção Etanol/DMF (%)	Designação utilizada
	90/10	Fe:Ni:Zn_90/10_PVP
		Fe:Ni:Zn_90/10_HCl_PVP
Nitrato de Fe	80/20	Fe:Ni:Zn_80/20_PVP
		Fe:Ni:Zn_80/20_HCl_PVP
+	70/30	Fe:Ni:Zn_70/30_PVP
Nitrato de Ni		Fe:Ni:Zn_70/30_HCl_PVP
+	60/40	Fe:Ni:Zn_60/40_PVP
Nitrato de Zn		Fe:Ni:Zn_60/40_HCl_PVP
	50/50	Fe:Ni:Zn_50/50_PVP
		Fe:Ni:Zn_50/50_HCl_PVP

Para a produção da ferrita de níquel/zinco utilizando o PVP foram preparadas as soluções descritas na Tabela 7 iniciando com 100% de etanol, porém ao adicionar o polímero houve o desenvolvimento de precipitados. Assim, foi

necessária a adição de DMF para evitar a formação de precipitação. Foram preparadas as soluções descritas misturando-se inicialmente o etanol e o DMF que permaneceram sob agitação vigorosa por 5 min, em seguida foi adicionado 0,808g nitrato de ferro, 0,2909g nitrato de níquel e 0,2974g nitrato de zinco, aguardando sempre um tempo de 15 minutos entre cada adição de precursor para que ocorresse a efetiva dissolução. Por fim, adicionou-se 1g de PVP, obtendo uma solução estável e capaz de ser fiada. Para analisar a ação do HCl, foram preparadas duas soluções: uma contendo HCl, em um teor de 100µl, e outra sem adição do ácido.

A Tabela 8 discrimina todas as variáveis de processo estudadas durante a síntese das fibras de Dióxido de Titânio (TiO₂).

Tabela 8 – Parâmetros utilizados na síntese das fibras de TiO₂

Polímero utilizado	Teor de Polímero (%massa)	Concentração molar do precursor TIP (mmol)	Aditivo Utilizado
PVC	10%	4,1	HCl - 100µl
PVP	10%	4,1	Ácido Acético - 50µl

As soluções para obtenção das fibras de dióxido de titânio com o polímero PVC foram obtidas inicialmente pela dissolução do precursor de titânio (TiP) em 10ml do solvente THF sob agitação constante por cerca de 15 min. Em seguida, após observada completa dissolução do precursor na solução foi adicionado o polímero, e por fim 100µl de HCl para garantir uma maior estabilização da solução. Após 30min sob agitação vigorosa a solução final foi submetida ao processo de fiação.

As soluções obtidas com o polímero PVP foram preparadas de forma semelhante as obtidas com PVC, na qual o precursor de titânio foi dissolvido em 10ml de etanol e após cerca de 15min adicionou-se o polímero (10% *m/v*), em seguida adicionou-se 50µl de ácido acético para manter a estabilidade da solução e permaneceu sob agitação por cerca de 30min antes de ser submetida ao processo de fiação. O ácido acético foi adicionado, no lugar do HCl, por se tratar de um ácido mais fraco que ao ser misturado com o precursor de Ti não favorece a precipitação do polímero PVP.

3.2.2 Obtenção das fibras por Fiação por Sopros em Solução

O processo de fiação por sopros em solução foi realizado para as soluções poliméricas contendo o polímero PVC a temperatura ambiente (Figura 7). O sistema utilizado é composto por uma bomba de injeção, uma fonte de pressão (sistema de ar comprimido), uma matriz de fiação e um coletor.

Para a fiação das soluções contendo PVP foi necessária uma modificação do sistema anterior, a fim de manter a integridade das fibras formadas, uma vez que, para obtenção destas fibras é necessário garantir uma rápida volatilização do solvente e garantir a integridade da fibra/compósito formada. Para que isso fosse possível foi adaptado ao sistema um forno tubular para que a formação das fibras já ocorresse no interior do tubo (Figura 8).



Figura 7 - Fotografia do sistema utilizado na técnica de SBS para fiação a temperatura ambiente.

Deste modo, o processo de fiação realizado para todas as amostras contendo o polímero PVP, exceto as amostras de dióxido de titânio, ocorreu segundo esquema apresentado na Figura 8. Com o sistema sendo composto por uma bomba de injeção, uma fonte de pressão (sistema de ar comprimido), uma matriz de fiação, um forno tubular com temperatura ajustada para 300°C e um coletor.

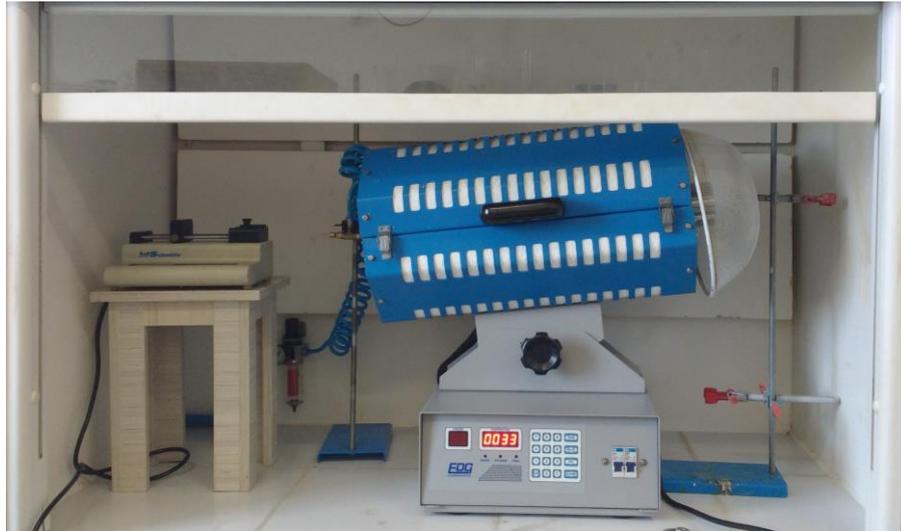


Figura 8 - Fotografia do sistema de SBS adaptado com o forno tubular.

De posse das melhores condições para cada óxido produzido, exceto as amostras de dióxido de titânio que foram todas de PVC fiadas com o sistema apresentado na Figura 7, algumas amostras foram selecionadas para fiação em um sistema parecido com o sistema apresentado na Figura 8 porém com uma modificação no sistema de coleta, que passou a ser realizada dentro de uma câmara aquecida, com temperatura aproximada de 80°C a fim de criar um ambiente mais quente que favorecesse a evaporação mais rápida do solvente. A Figura 9 apresenta o novo sistema de coleta.



Figura 9 - Fotografia do sistema de SBS adaptado com o forno tubular e coletor dentro de câmara aquecida.

A Tabela 9 apresenta o detalhamento dos parâmetros gerais utilizados no processo para obtenção de todas as amostras, aquelas situações em que os parâmetros variaram encontram-se descritos nos procedimentos individuais para cada tipo de fibra.

Tabela 9 – Parâmetros de processo fixos gerais da fiação por sopro em solução

Parâmetros	Valores
Diâmetro interno do bico de saída de ar da matriz	2,2 mm
Diâmetro interno do bico de saída da solução	1,4 mm
Distância de protrusão do bico interno da matriz	1,8 mm
Distância do coletor nas fiações a temperatura ambiente	200 mm

Outros parâmetros de processo, tais como taxa de injeção das solução e pressão do ar foram os mesmos utilizados para obtenção das amostras de ZnO, NiFe₂O₄ e NiZnFe₂O₄ tanto com PVC quanto com PVP: taxa de injeção de 7,2ml/h e pressão do ar de 50 Psi. A única diferença, como já citado anteriormente, é que para fiação das amostras obtidas com PVP foi necessário acoplar um forno ao sistema.

No caso da obtenção das amostras de TiO₂ tais parâmetros, como taxa de injeção, pressão do ar e temperatura de calcinação sofreram algumas variações. Neste caso específico, foi feita uma análise das condições de fiação em virtude da maior estabilidade do sistema a outras variáveis (como concentração, tempo de agitação etc) o que fez com que o autor escolhesse este precursor para esta análise, a fim de poder melhor analisar as variáveis de processo tentando minimizar outras variáveis. Estes parâmetros são melhor descritos na Tabela 10.

Tabela 10 – Parâmetros utilizados na síntese das fibras de TiO₂

Polímero utilizado	Taxa de injeção (ml/h)	Pressão do ar (psi)	Temperatura de Calcinação (°C)	Designação utilizada
PVC	4,4	50	600	Ti_4,4ml/h_50psi_600°C_PVC
			700	Ti_4,4ml/h_50psi_700°C_PVC
		70	600	Ti_4,4ml/h_70psi_600°C_PVC
			700	Ti_4,4ml/h_70psi_700°C_PVC
	10,0	50	600	Ti_10,0ml/h_50psi_600°C_PVC
			700	Ti_10,0ml/h_50psi_700°C_PVC
		70	600	Ti_10,0ml/h_70psi_600°C_PVC

			700	Ti_10,0ml/h_70psi_700°C_PVC
PVP	4,4	50	600	Ti_4,4ml/h_50psi_600°C_PVP
			700	Ti_4,4ml/h_50psi_700°C_PVP
		70	600	Ti_4,4ml/h_70psi_600°C_PVP
			700	Ti_4,4ml/h_70psi_700°C_PVP
	10,0	50	600	Ti_10,0ml/h_50psi_600°C_PVP
			700	Ti_10,0ml/h_50psi_700°C_PVP
		70	600	Ti_10,0ml/h_70psi_600°C_PVP
			700	Ti_10,0ml/h_70psi_700°C_PVP

Após o processo de obtenção das fibras poliméricas contendo o precursor cerâmico finalizado, estas foram submetidas a etapa de calcinação. Todas as fibras passaram pelas mesmas condições de calcinação, sendo esta etapa realizada em forno tipo mufla, com atmosfera de ar, com taxa de 5°C/min e patamar de queima de 2h. As amostras de ZnO, NiFe₂O₄ e NiZnFe₂O₄ foram calcinadas a 600°C, já a amostras de TiO₂ foram calcinadas a 600 e 700°C a fim de avaliar a melhor temperatura de formação de fase desejada.

3.2.3 Caracterizações

Esta etapa foi realizada de forma paralela as outras etapas, já que foi iniciada com a caracterização dos polímeros utilizados na pesquisa. Em seguida envolveu a caracterização das fibras após fiação (sem queima) e das fibras após calcinação/queima. A seguir estão brevemente descritas todas as técnicas utilizadas neste estudo.

- Análise Térmogravimétrica

Os polímeros utilizados foram caracterizados termicamente, através de análise termogravimétrica (TG/DTA), o ensaio foi conduzido em equipamento Shimadzu TA 60h, com razão de aquecimento de 5°/min sob atmosfera de ar, até atingir a temperatura de 1000°C.

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Todas as fibras obtidas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em equipamentos modelo 1430 da marca LEO, modelo SSX-550 da marca Shimadzu e modelo VEJA 3 da marca TESCAN. As amostras foram recobertas por ouro durante aproximadamente 4min e após análise os diâmetros das fibras foram determinados através de um software analisador de imagens (Image J). Para cada amostra o diâmetro representa a média de 100 fibras analisadas aleatoriamente.

- Difração de Raios X (DRX)

Foram feitas análises de DRX nas fibras cerâmicas calcinadas a fim de confirmar a formação da fase desejada. A análise foi conduzida em aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação $K\alpha$ do Cu, tensão de 40KV, corrente de 30 mA.

- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi realizada no Laboratório de Caracterização Estrutural da Universidade Federal de São Carlos, e teve por fim avaliar o tamanho das partículas (e cristalitos) presentes nas fibras produzidas e características morfológicas não possíveis de serem determinadas por microscopia eletrônica de varredura.

- Área Superficial

A determinação da área superficial específica foi realizada em um equipamento Surface Area and Porosity Analyser, da marca Micrometrics, modelo ASAP 2020 através do método de adsorção/dessorção de nitrogênio (BET).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos no desenvolvimento desta pesquisa. Inicialmente tem-se a caracterização dos polímeros utilizados nesta pesquisa e das fibras poliméricas produzidas, em seguida a caracterização das fibras produzidas, com os resultados agrupados conforme o tipo de material. De posse dos resultados obtidos foi realizada uma análise estatística dos dados através do teste “t-Student” e para a distribuição dos diâmetros médios essa análise foi realizada através do teste “Mann-Whitney”.

4.1 Caracterização dos polímeros e das fibras poliméricas

A Figura 10 apresenta as curvas termodiferenciais e termogravimétricas para os polímeros PVC e PVP utilizados nesta pesquisa. As análises termogravimétricas são necessárias para um melhor entendimento da estabilidade térmica dos polímeros e verificação da temperatura mínima ideal de calcinação das fibras produzidas, garantindo assim uma total degradação do polímero ao final da etapa de calcinação.

Analisando a Figura 10(a) observa-se que para o polímero PVC a degradação térmica ocorre em três etapas. A primeira etapa deve-se a degradação do PVC com liberação de HCl e a segunda e terceira a liberação de hidrocarbonetos (Zhu et al., 2008). A primeira com perda de massa (PM) de 63,6% ocorre na faixa de 216-366°C, com temperatura máxima de 270°C, a segunda com perda de massa de 10% entre 366-463°C, com temperatura de máxima taxa de 430°C e a terceira com perda de massa de 26% ocorre na faixa de 463-576°C, com uma temperatura máxima de degradação de 516°C.

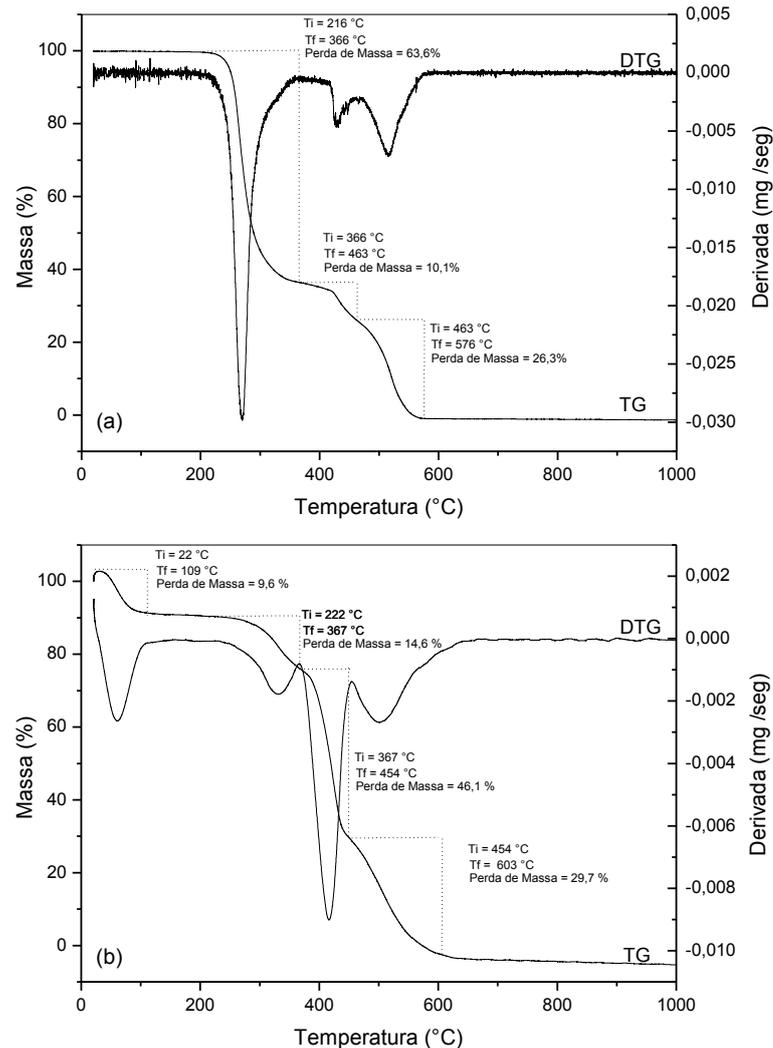


Figura 10 – Curvas termogravimétricas e termodiferenciais dos polímeros: (a) PVC e (b) PVP.

Na Figura 10(b), as curvas indicam que para o PVP, a degradação ocorre em quatro etapas nas faixas de: 22-109°C (PM≈10%), 222-367°C (PM=14%), 367-454°C (PM=46%) e 454-603°C (PM=29%), com temperaturas de degradação máxima das respectivas faixas de 65°C, 331°C, 416°C 506°C. A primeira perda de massa é atribuída a perda de umidade presente na amostra, já que esse polímero é higroscópico. As outras perdas referem-se aos estágios de decomposição do polímero que se inicia por volta de 300°C.

De posse dessa informação é seguro informar que o tratamento térmico realizado a temperaturas superiores a 600°C, para as fibras contendo o precursor cerâmico, assegurará que todos os compostos orgânicos (polímero e solvente) sejam eliminados restando apenas o óxido cerâmico e formando a fase desejada.

Conforme já detalhado em Materiais e Métodos foram realizadas fiações com o PVC e o PVP (concentrações de 5, 10 e 15%). Após o processo de fiação, as fibras foram submetidas ao ensaio de microscopia eletrônica de varredura, a fim de se determinar os melhores resultados para formação, ou não, de fibras nas condições utilizadas. A Figura 11 apresenta as micrografias e os histogramas de distribuição de diâmetro das fibras poliméricas formadas a partir das soluções contendo PVC e THF como solvente.

Analisando as micrografias apresentadas na Figura 11 observa-se que o diâmetro médio das fibras tem uma dependência com a concentração de polímero na solução aumentando seu diâmetro com o aumento do teor de polímero (Rosic et al., 2012). As fibras com 5% de PVC (Figura 11(a)) apresentam um diâmetro médio de $255\pm 172\text{nm}$ e 50% das fibras com diâmetro inferior a 200nm, já as fibras com 15% de polímero (Figura 11(c)) apresentam diâmetro médio de $2,4\pm 1,5\mu\text{m}$ e 50% das fibras com diâmetro inferior a 1 μm . Ambas concentrações contribuíram para uma maior ocorrência de “beads” nessas concentrações que há uma menor taxa de produção de fibras. As fibras obtidas com uma concentração de 10% de PVC (Figura 11(b)) apresentam os melhores resultados, com uma menor ocorrência de defeitos e maior produtividade de fibras. Com essa concentração as fibras apresentam diâmetro médio de $524\pm 243\text{nm}$ e 50% das fibras apresentam diâmetros inferiores a 500nm.

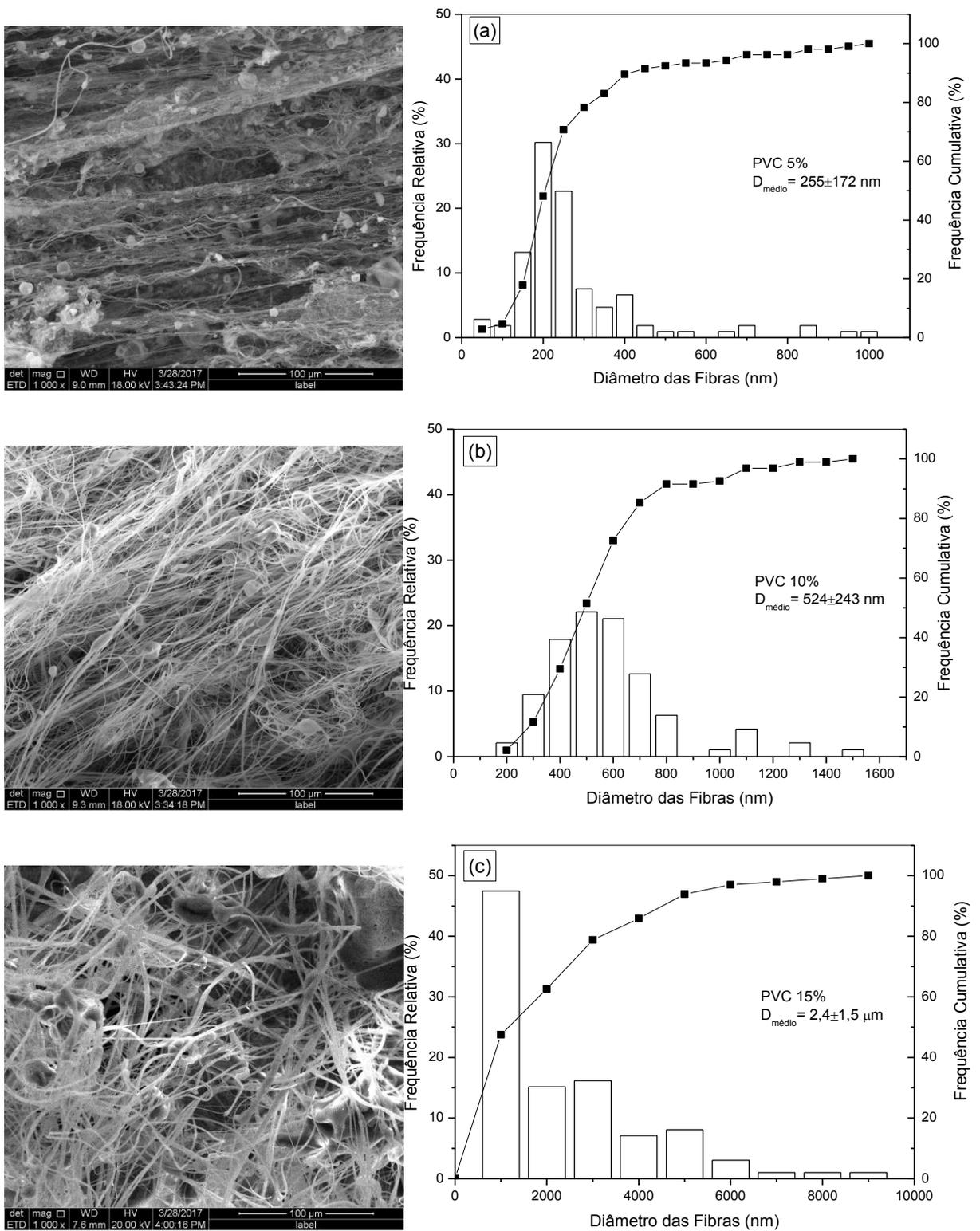


Figura 11 – Micrografias e histogramas das fibras poliméricas verdes de PVC/THF em diferentes concentrações de polímeros (a) 5%, (b) 10% e (c) 15%.

A Figura 12 apresenta as micrografias e os histogramas de distribuição de diâmetro das fibras poliméricas formadas a partir das soluções contendo polímero PVP e o etanol como solvente.

Analisando as fibras de PVP/Etanol com diferentes concentrações de polímero é possível observar que para um teor de 5% de PVP, Figura 12(a), praticamente não é possível a formação de fibras, apesar de que aquelas formadas apresentarem-se finas, com diâmetro médio de 245nm. No entanto, a estrutura é predominantemente composta por “beads”. As fibras produzidas com um teor de 10%, Figura 12(b), possuem uma morfologia uniforme, com formação de fibras praticamente livres de “beads”, com uma densidade de fibras maior que aquelas formadas a partir da solução com 5% de polímero e com diâmetro médio de 370nm. Para um teor de 15% também há formação de fibras sem presença significativa de “beads”, no entanto, as fibras apresentam-se mais grossas, comparadas as demais fibras de PVP, com diâmetro médio de 850nm.

Essas observações estão associadas ao aumento na viscosidade da solução com o aumento no teor de polímero. Em soluções com menor teor de polímero, as moléculas não conseguem manter o entrelaçamento quando da ação do ar comprimido, ocorrendo a formação de “beads”. Entretanto, ao aumentar a concentração de polímero, há um maior entrelaçamento entre as cadeias poliméricas, refletindo em maior viscosidade, e quando há a ação do arraste do ar comprimido as moléculas se alongam mas se mantêm entrelaçadas, formando-se fibras ao final do processo e não “beads” (Oliveira et al., 2013).

Deste modo, para o prosseguimento dos estudos definiu-se como condições de partida para a obtenção das fibras de óxidos cerâmicos as soluções de PVC e PVP com teor de 10% de polímero.

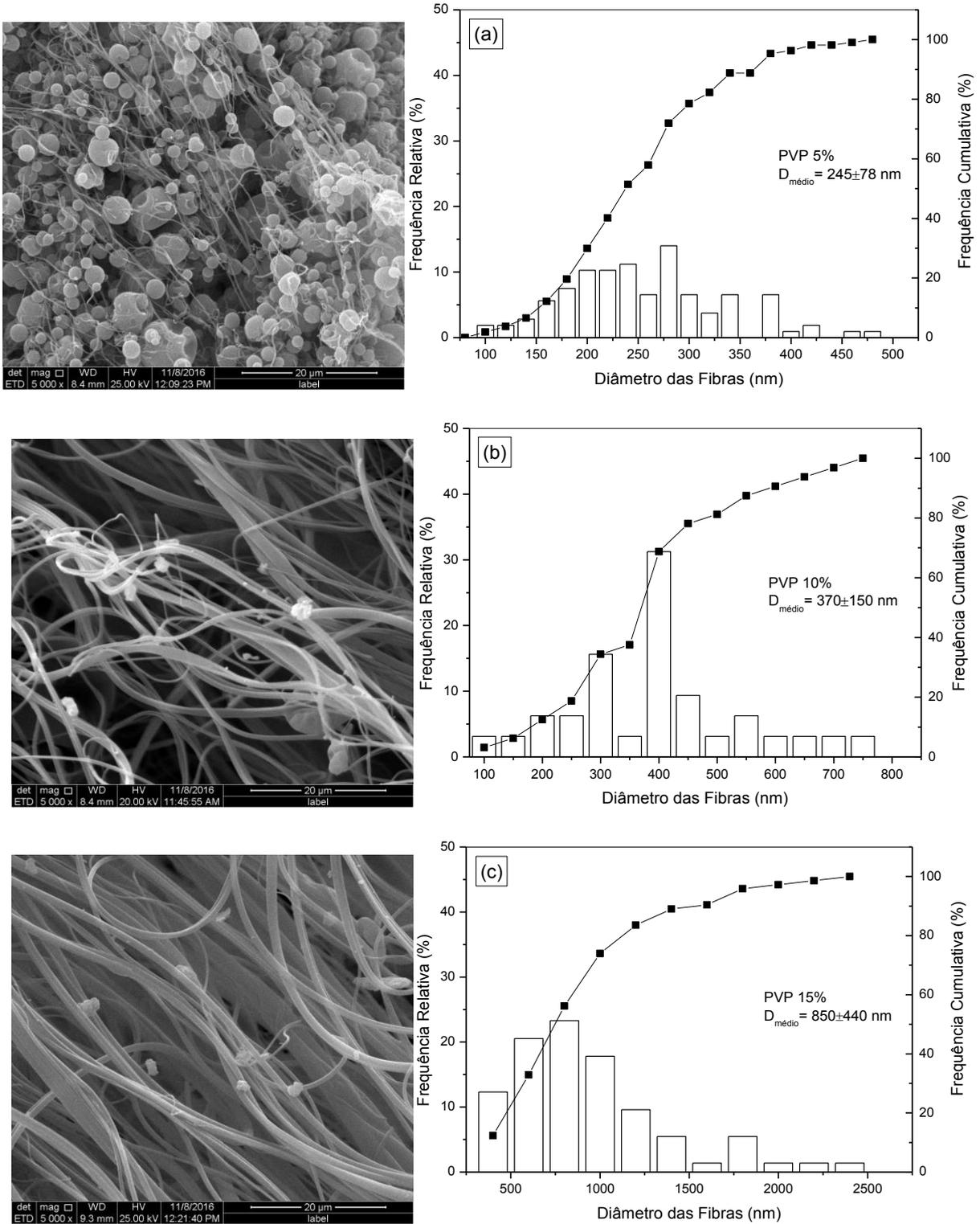


Figura 12 – Micrografias e histogramas das fibras poliméricas verdes de PVP/Etanol em diferentes concentrações de polímero (a)5%, (b)10% e (c)15%.

4.2 Caracterização das fibras cerâmicas

Nesta seção serão apresentados os resultados da caracterização de todas as fibras cerâmicas que foram produzidas, são elas: fibras de ZnO, fibras de NiFe₂O₄, fibras de NiZnFe₂O₄ e fibras de TiO₂.

4.2.1 Fibras de ZnO

As Figuras 13-16 apresentam os resultados das micrografias das amostras calcinadas de óxido de zinco sintetizadas utilizando nitrato de zinco como precursor e o polímero PVC. A Figura 20 apresenta os histogramas dos diâmetros das fibras de óxido de zinco sintetizadas utilizando nitrato e PVC, obtidos com microscopia eletrônica de varredura.

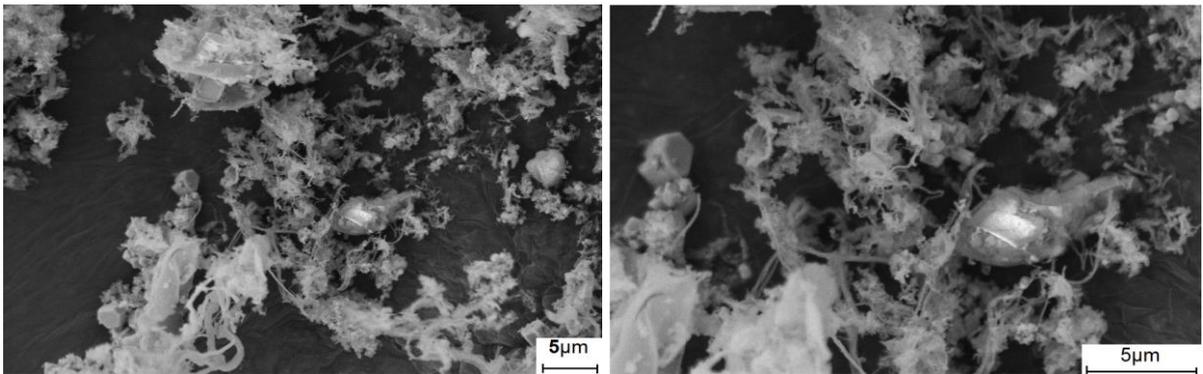


Figura 13 – Micrografias da amostra obtida com PVC após calcinação. Concentração molar do nitrato de Zn de 0,2mmol e fiação imediatamente após preparo da solução.

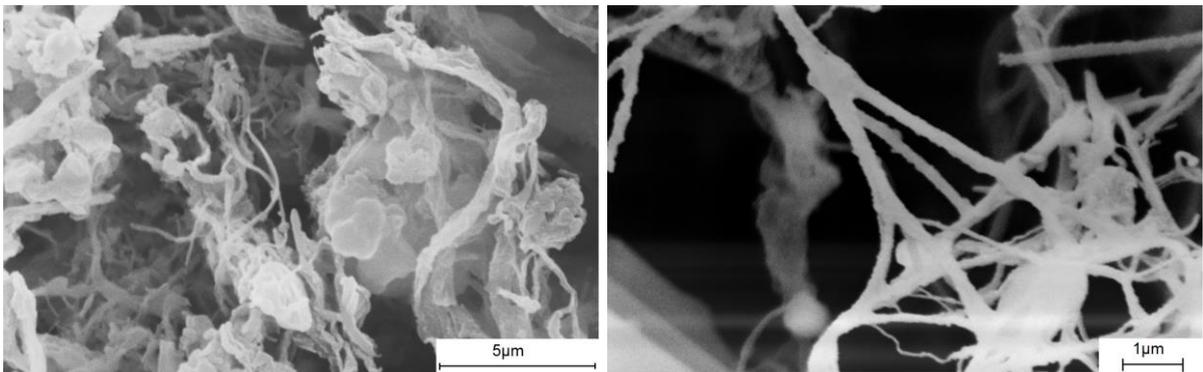


Figura 14 – Micrografias da amostra obtida com PVC após calcinação. Concentração molar do nitrato de Zn de 0,2mmol e fiação da solução após 6h de agitação mais 16h de repouso.

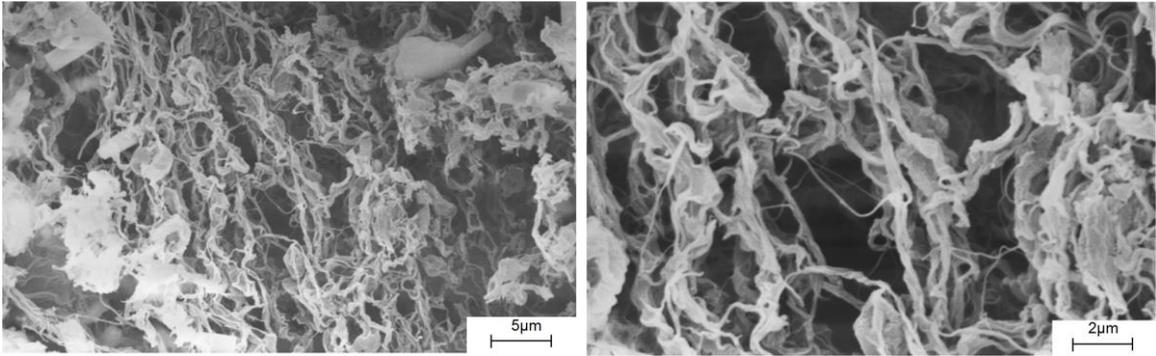


Figura 15 – Micrografias da amostra obtida com PVC após calcinação. Concentração molar do nitrato de Zn de 0,1mmol e fiação imediatamente após preparo da solução.

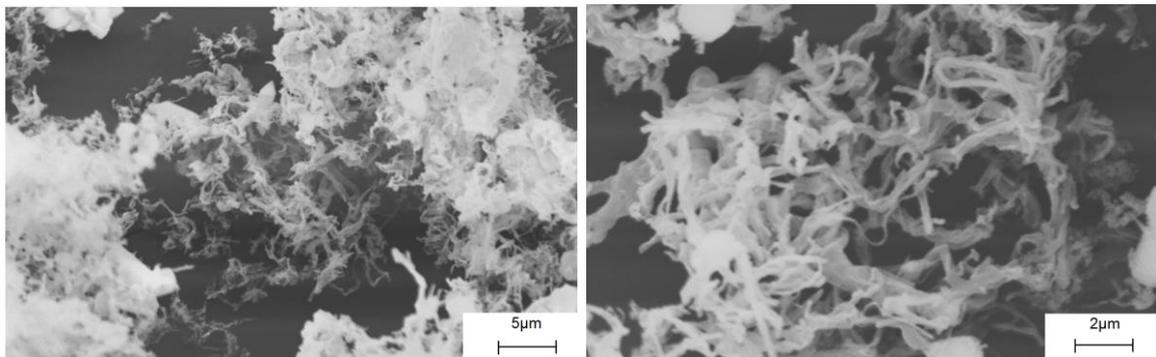


Figura 16 – Micrografias da amostra obtida com PVC após calcinação. Concentração molar do nitrato de Zn de 0,1mmol e fiação da solução após 6h de agitação mais 16h de repouso.

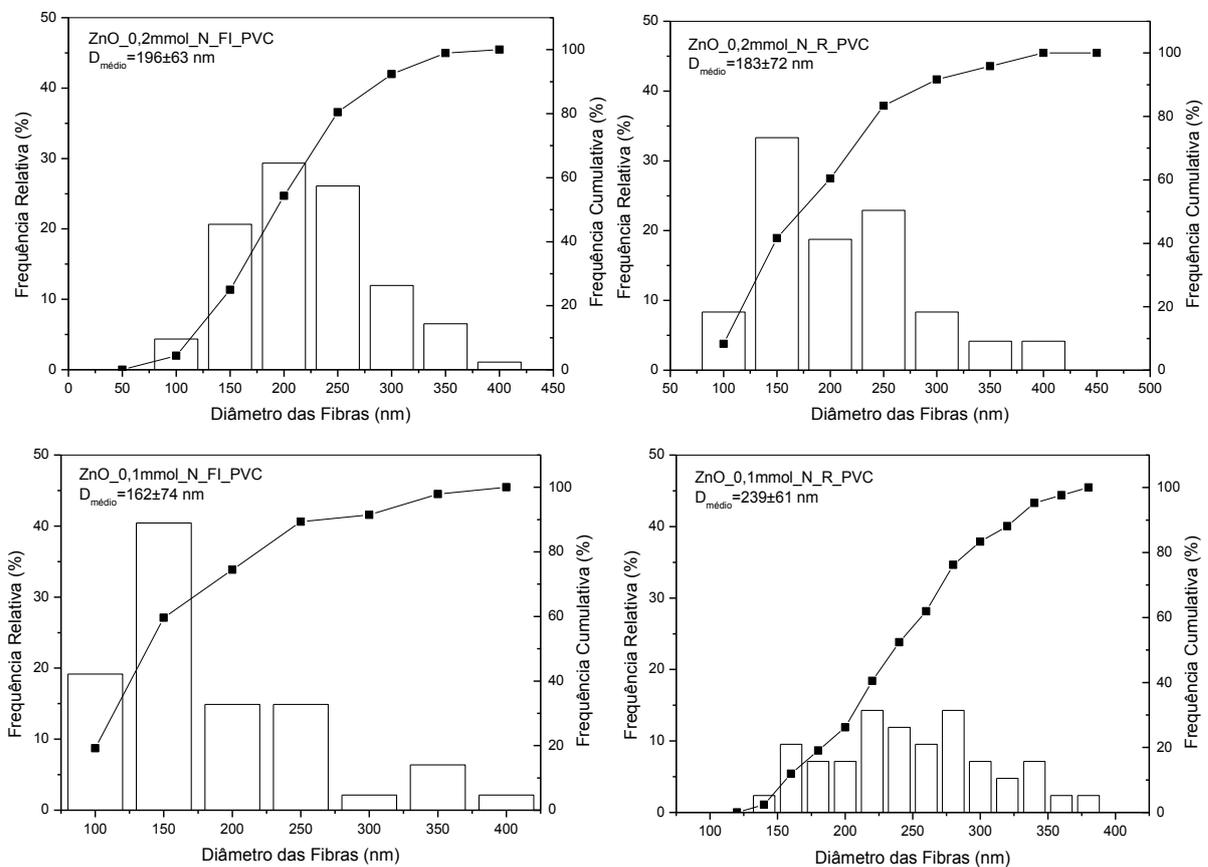


Figura 17 - Histograma dos diâmetros das fibras de ZnO obtidas com nitrato de zinco.

Analisando as micrografias e os histogramas das amostras, pode-se verificar que é possível a obtenção de nanofibras de ZnO utilizando o nitrato de zinco. No entanto, a quantidade de fibras formadas é relativamente baixa, verificando-se um baixo rendimento quando do uso no nitrato como precursor. Ademais, em todas as amostras, mesmo naquelas fiadas após agitação e repouso, é possível observar a presença de muitas partículas de Zn. Essas partículas podem estar relacionadas a uma dissolução incompleta do nitrato no processo ou a precipitações isoladas de precursores de ZnO (fora da fibra) durante o processo de fiação. Isso provavelmente contribuiu para o baixo rendimento, de forma geral, na produção de fibras de ZnO. No entanto, quando comparada a fiação imediata, esta variável levou a uma maior produção de fibras.

Nesse sentido, verifica-se que o tempo de agitação não provoca, nos sistemas analisados, alterações significativas no diâmetro médio das fibras. Nos sistemas com 0,2 mmol se observa diâmetros médios de 196nm e de 183nm, enquanto nos sistemas com 0,1 mmol tem-se diâmetros médios de 162nm e de 239nm. Observa-se, também que não há alteração significativa na distribuição de diâmetros das fibras produzidas, com o aumento do tempo de agitação.

Com relação ao teor de precursor, verifica-se que o uso de soluções mais diluídas não altera, na faixa de concentração analisada, o diâmetro médio das fibras, observando-se diâmetros médios e distribuições de diâmetros semelhantes para as soluções com 0,1 e 0,2 mmol de precursor, no caso do nitrato de zinco.

A Figura 18 apresenta as curvas de DRX das amostras calcinadas de ZnO obtidas com PVC e nitrato de zinco como precursor. Analisando os resultados é possível perceber que após o processo de calcinação todas as amostras apresentam ZnO com estrutura cristalina hexagonal, forma cristalina de wurtzita ZnO (JCPDF 36-1451) (por vezes, denominada fase “zincite”), confirmada através da presença dos picos que descrevem a estrutura cristalina desta fase, identificada nas distâncias interplanares características (2,83Å; 2,59Å; 2,55Å; 2,47Å; 1,91Å; 1,62Å; 1,47Å; 1,40Å; 1,38Å e 1,36Å).

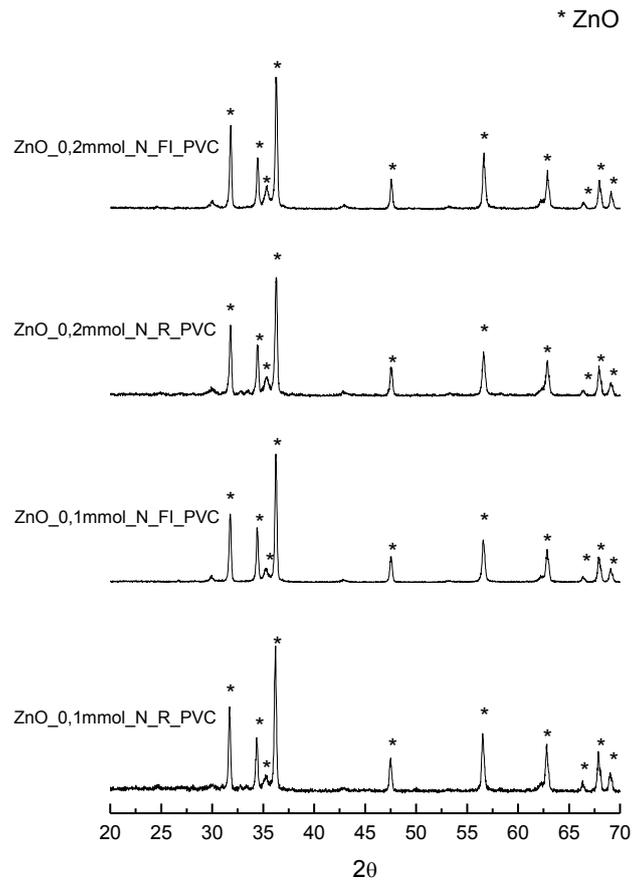


Figura 18 – Curvas de DRX das amostras de ZnO obtidas com nitrato de zinco e PVC.

As Figuras 19-22 apresentam os resultados das micrografias das amostras calcinadas de óxido de zinco sintetizadas utilizando acetato de zinco como precursor e o polímero PVC. A Figura 23 apresenta os histogramas dos diâmetros das fibras de óxido de zinco sintetizadas utilizando acetato e PVC, obtidos com microscopia eletrônica de varredura.

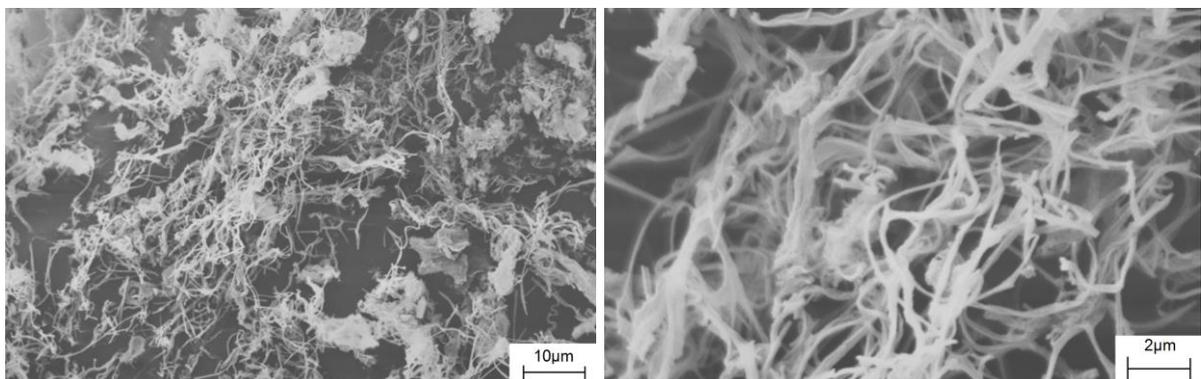


Figura 19 – Micrografias da amostra obtida com PVC após calcinação. Concentração molar de acetato de Zn de 0,2mmol e fiação imediatamente após preparo da solução.

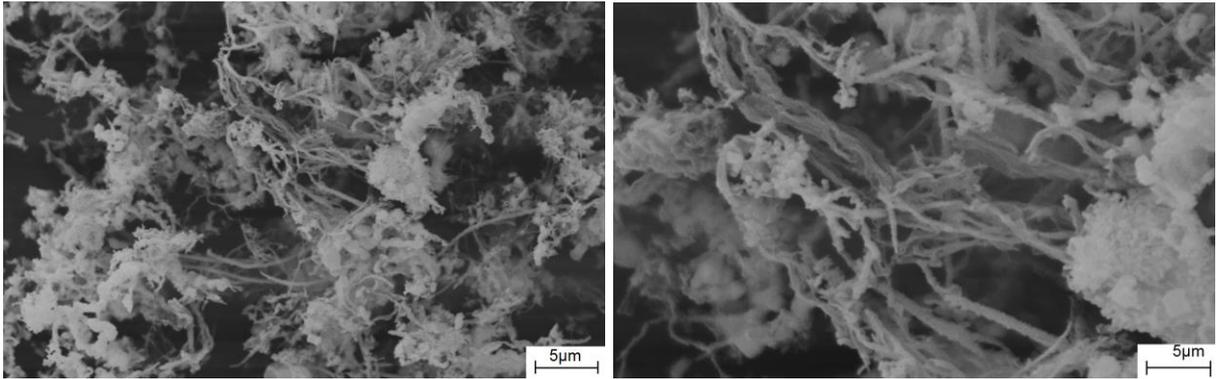


Figura 20 – Micrografias da amostra obtida com PVC após calcinação. Concentração molar de acetato de Zn de 0,2mmol e fiação da solução após 6h de agitação mais 16h de repouso.

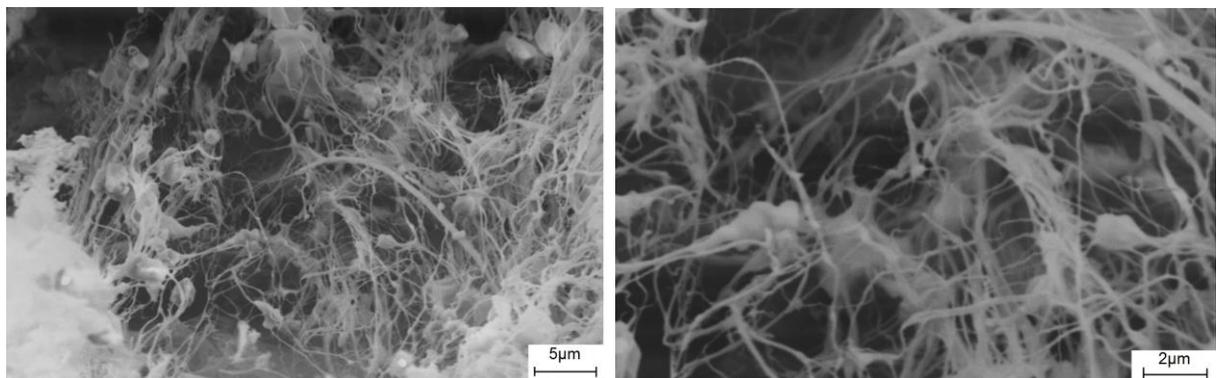


Figura 21 – Micrografias da amostra obtida com PVC após calcinação. Concentração molar de acetato de Zn de 0,1mmol e fiação imediatamente após preparo da solução.

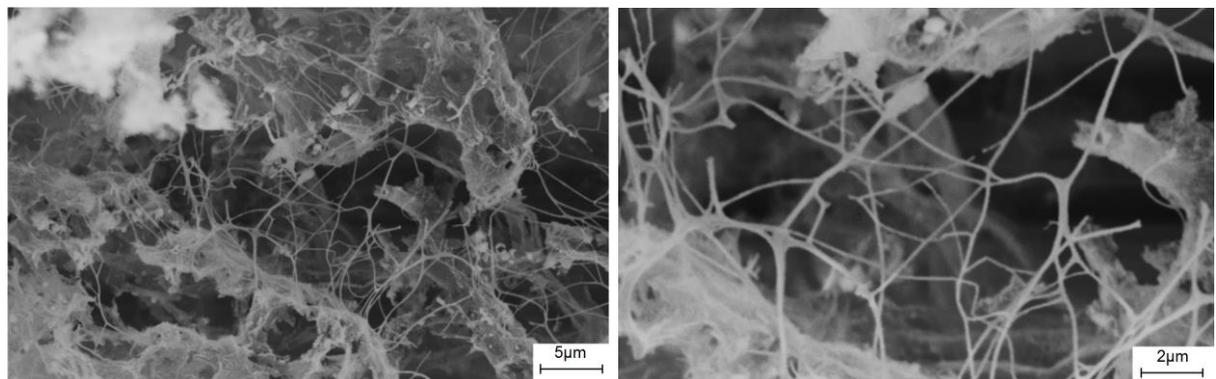


Figura 22 – Micrografias da amostra obtida com PVC após calcinação. Concentração molar de acetato de Zn de 0,1mmol e fiação da solução após 6h de agitação mais 16h de repouso.

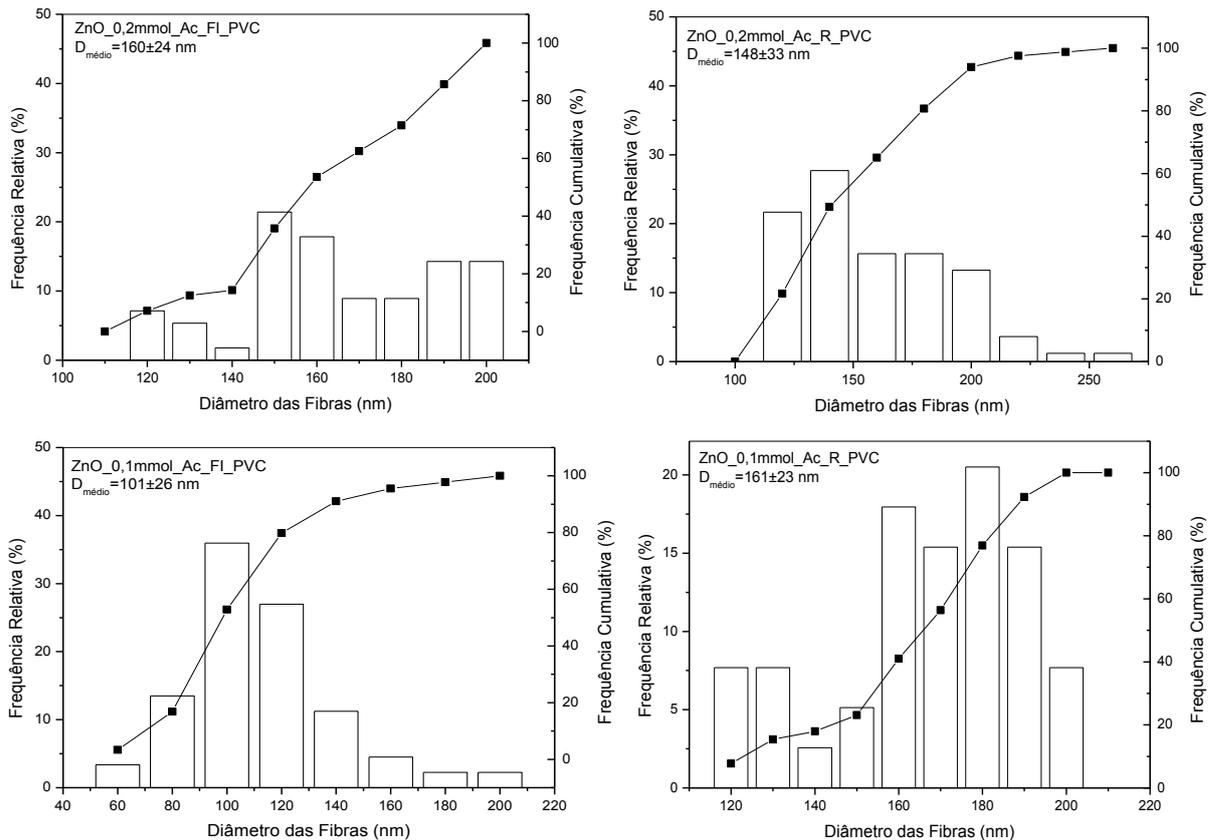


Figura 23 - Histograma representativo dos diâmetros das fibras de ZnO obtidas com acetato de zinco.

Analisando as micrografias e os histogramas das amostras de ZnO, pode-se verificar que também é possível a obtenção de nanofibras de ZnO utilizando o acetato de zinco. No entanto, com uso do acetato a solubilização do sistema ocorreu de forma mais rápida e a quantidade de fibras formadas foi discretamente maior que com o nitrato como precursor. Ademais, em todas as amostras, mesmo naquelas fiadas após agitação e repouso, ainda é possível observar a presença de muitas partículas de ZnO.

Com o aumento do tempo de agitação verifica-se, nos sistemas analisados utilizando acetato como precursor, que não há alterações significativas no diâmetro médio das fibras. Nos sistemas com 0,2 mmol se observa diâmetros médios de 160nm (FI) e de 148nm (R), enquanto nos sistemas com 0,1 mmol tem-se diâmetros médios de 101nm (FI) e de 161nm (R). Observa-se, também que não há alteração significativa na distribuição de diâmetros das fibras produzidas, com o aumento do tempo de agitação. Comparativamente as fibras obtidas utilizando-se nitrato, tem-se que o uso do acetato não provoca alterações significativas no tamanho médio das

fibras, no entanto, aparentemente, há alterações na distribuição de diâmetros, obtendo-se distribuições de diâmetros mais estreitas quando do uso de acetato como agente precursor. As amostras obtidas com acetato de zinco apresentaram uma maior produção, com relação a quantidade de fibras formadas após o processo de fiação, ou seja, antes da queima, quando a fiação ocorreu imediatamente após o preparo da solução.

Isso pode estar relacionado a uma maior homogeneidade na distribuição do ZnO no sistema devido a uma melhor dissolução do precursor e/ou comportamento de precipitação do ZnO durante o processamento, quando oriundo do acetato. Nesse sentido, observa-se uma menor quantidade de partículas de ZnO, comparativamente aos sistemas obtidos a partir do nitrato.

Com relação ao teor de precursor, verifica-se que o uso de soluções mais diluídas, tal como no caso dos sistemas obtidos usando nitratos, não altera, na faixa de concentração analisada, o diâmetro médio das fibras e a distribuição de diâmetros das fibras.

A Figura 24 apresenta as curvas de DRX de todas as amostras calcinadas de ZnO obtidas a partir de acetato de zinco como precursor. Observando as curvas de DRX apresentadas na Figura 24 é possível perceber que todas as amostras apresentam ZnO na forma cristalina (JCPDF 36-1451), com estrutura cristalina hexagonal, forma cristalina de wurtizita, tal como as amostras obtidas com o uso do nitrato de zinco. Essa fase foi confirmada pela presença das reflexões relativas às distâncias interplanares características (2,83Å; 2,59Å; 2,55Å; 2,47Å; 1,91Å; 1,62Å; 1,47Å; 1,40Å; 1,38Å e 1,36Å)

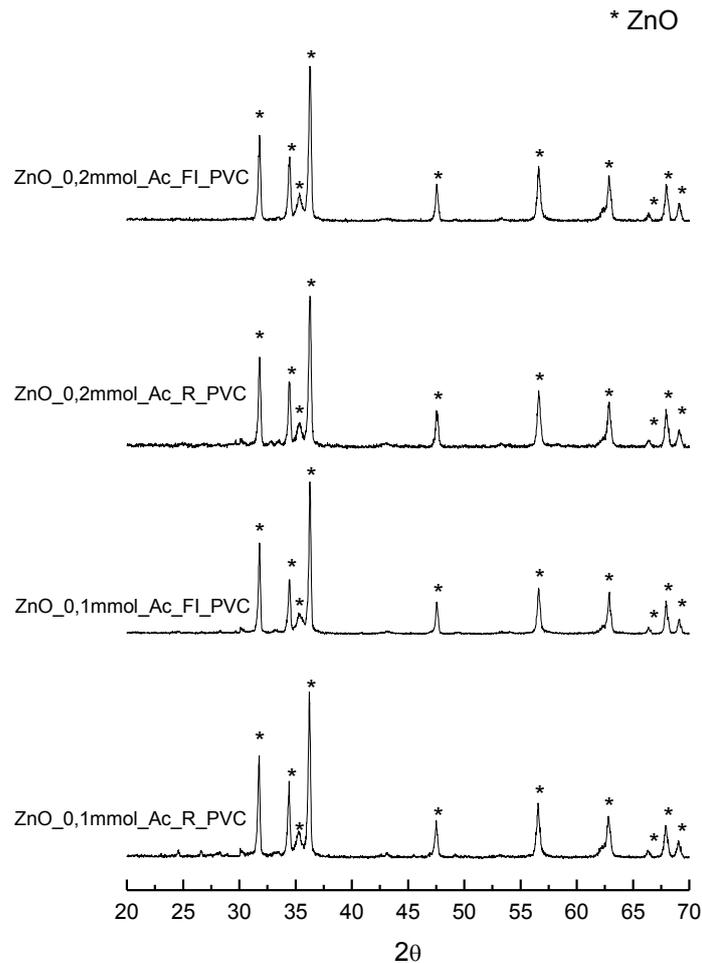


Figura 24 – Curvas de DRX das amostras de ZnO obtidas com acetato de zinco e PVC.

Os resultados dos diâmetros médios obtidos com nitrato e acetato de zinco variaram na faixa de 162-239nm e de 100-161nm, respectivamente, indicando a eficiência da técnica utilizada na obtenção de nanofibras de óxido de zinco. Esses resultados vêm ao acordo de dados reportados na literatura. Bolarinwa et al (2017) obteve fibras de ZnO com diâmetro médio de 260nm, após calcinação a 700°C e utilizando a eletrofiação e Ghafari et al. (2017) obteve fibras na faixa de 75-225nm, variando a temperatura de calcinação entre 80-700°C e também usando eletrofiação. No entanto, os resultados obtidos nesta pesquisa, utilizando PVC como polímero evidenciam a presença de um grande número de aglomerados e partículas presentes nas fibras obtidas. Sugerindo assim, a necessidade de melhorar as condições de síntese desse tipo de fibra cerâmica a fim de se obter fibras com menor teor de defeitos e também com um maior rendimento de produção.

As Figuras 25 e 26 apresentam os resultados de caracterização da amostra de ZnO obtida com PVP, após calcinação, designada de ZnO_2mmol_PVP.

Analisando a Figura 25 (a) pode-se perceber que foi possível obter fibras de ZnO utilizando o PVP como polímero e que a quantidade de fibras obtidas (rendimento após fiação e calcinação) aumenta consideravelmente. Porém, percebe-se que a morfologia das fibras se apresenta um pouco rugosa e com presença ainda de pequenos aglomerados.

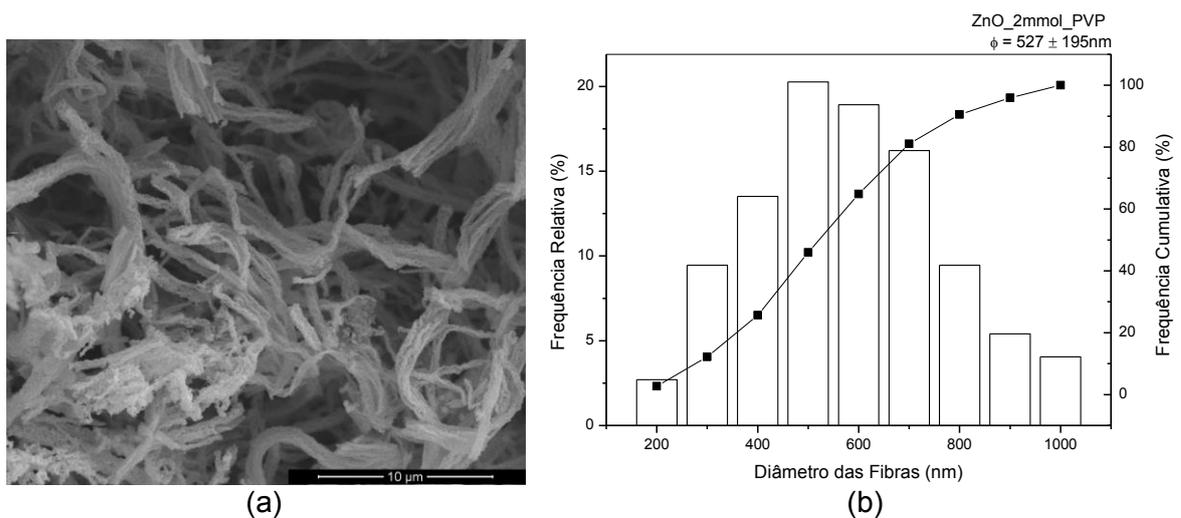


Figura 25 – (a) Microscopia de varredura, (b) histograma e (c) microscopia de transmissão da amostra ZnO_2mmol_PVP, após calcinação.

O diâmetro médio das fibras dessa amostra foi de 527 ± 195 nm e 50% das fibras apresentam diâmetro inferior a 510 nm. Verifica-se aparentemente um aumento no diâmetro médio das fibras já que, neste caso, a concentração de precursor foi maior que nos casos do uso com PVC. Quando o acetato é utilizado

com o PVC só é possível a obtenção de soluções estáveis com concentrações inferiores a 0,2mmol, no entanto, ao ser utilizado com o PVP é possível aumentar significativamente a concentração de acetato na solução, e ainda assim se obter soluções estáveis e que possibilitam a produção de fibras por SBS. O aumento da concentração do precursor é interessante por possibilitar aumentar o rendimento do processo de produção, entretanto se observa que há, aparentemente, um aumento no diâmetro das fibras produzidas.

Na micrografia obtida por MET, Figura 25(c), verifica-se que as fibras são constituídas por partículas nanométricas, neste caso com diâmetro médio de aproximadamente 60nm, e que há a presença de rugosidade superficial em escala nanométrica nas fibras produzidas. A sua constituição nanoestruturada e a rugosidade nanométrica indica que as fibras apresentam elevada área superficial específica. Nesse sentido, as fibras apresentaram área superficial específica BET de $11\text{m}^2/\text{g}$ e um tamanho médio de poros de 11nm. A Figura 26, apresenta a isoterma de adsorção-desorção de nitrogênio dessa amostra, onde é possível verificar que a amostra apresenta uma isoterma aproximada ao tipo IV (GREGG & SING, 1982), com um loop de histerese muito discreto, característica de materiais mesoporosos.

A Figura 27 apresenta o resultado de difração de raios X da amostra ZnO_2mmol_PVP, obtida após calcinação. Observando a Figura 27 pode-se perceber através da curva de DRX que há formação da fase hexagonal do ZnO (JCPDF 36-1451), caracterizada pelas distâncias interplanares: 2,83Å; 2,59Å; 2,47Å; 1,91Å; 1,62Å; 1,47Å; 1,40Å; 1,38Å e 1,36Å. Além disso, comparativamente as amostras anteriores os picos se apresentam mais intensos e definidos, provavelmente devido ao maior teor de material precursor sendo mais sensível sua detecção. A Figura 28 apresenta a imagem da amostra obtida antes e após calcinação. Pode-se verificar a enorme retração sofrida pela amostra, resultando assim em uma pequena quantidade de fibras formadas, porém bem maior do que utilizando as condições anteriormente descritas.

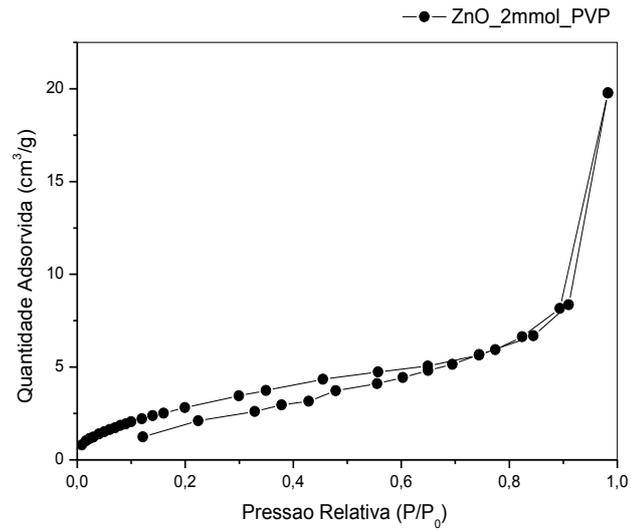


Figura 26 – Isothermas de adsorção e desorção de N₂ da amostra ZnO_2mmol_PVP.

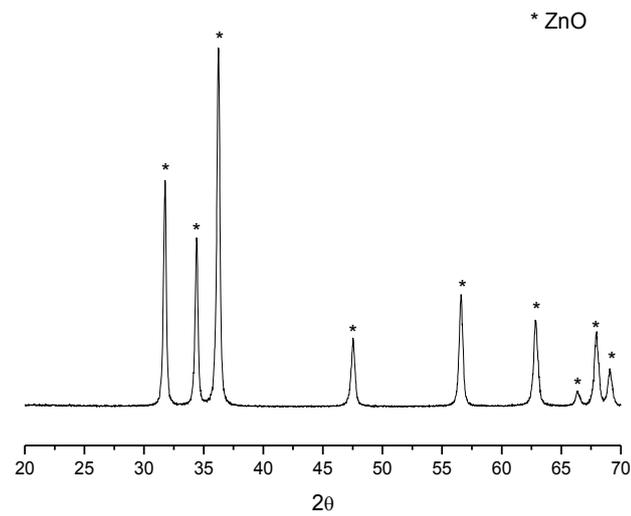


Figura 27 – Curva de DRX da amostra ZnO_2mmol_PVP calcinada a 600°C.

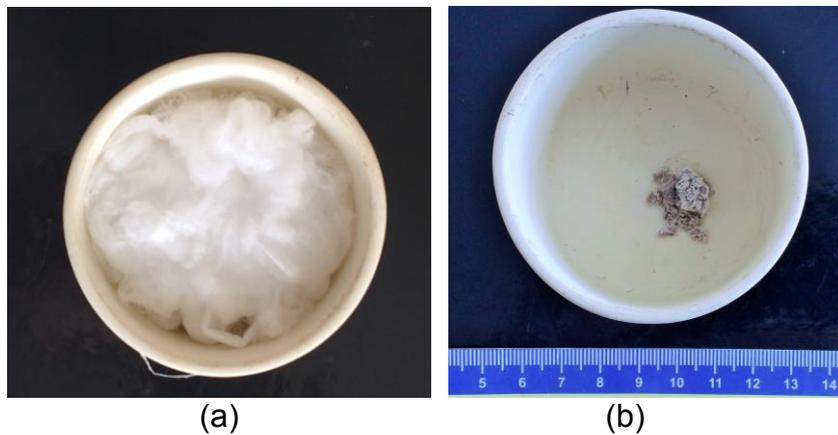


Figura 28 – Imagem da amostra ZnO_2mmol_PVP antes (a) e após (b) calcinação.

4.2.2 Fibras de Ferrita de Níquel (NiFe_2O_4)

As Figuras 29-32 apresentam os resultados das micrografias e a Figura 33 apresenta o histograma com os valores dos diâmetros médios das fibras calcinadas de ferrita de níquel obtidas com o polímero PVC.

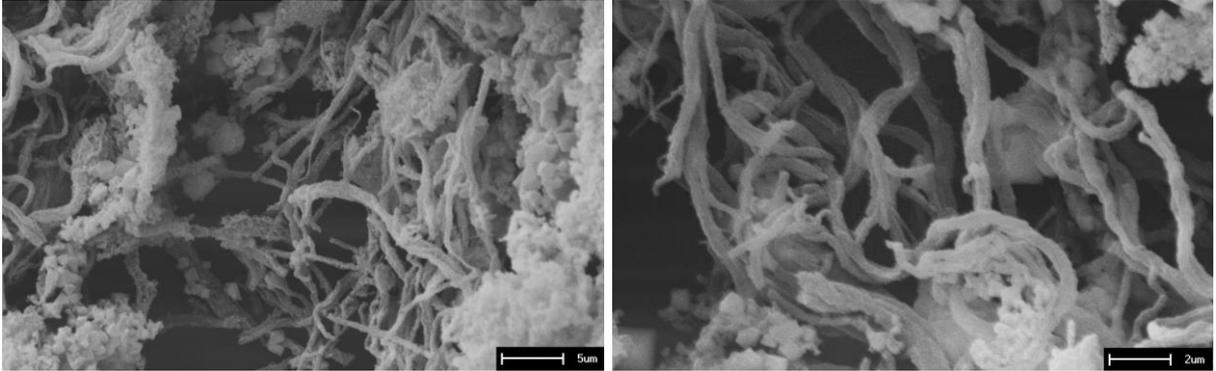


Figura 29 – Micrografias da amostra obtida com PVC após calcinação. Concentração molar dos precursores Fe:Ni de 0,5:0,5mmol, utilizando nitrato de níquel e fiação imediata.

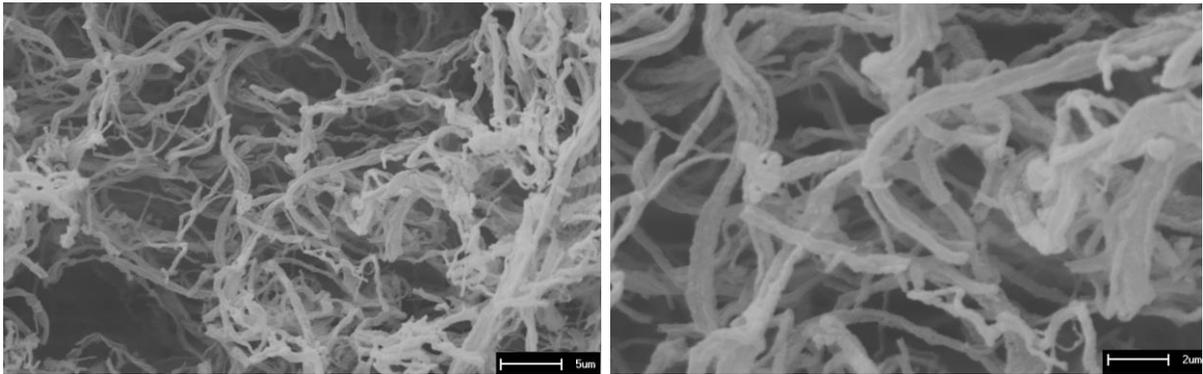


Figura 30 – Micrografias da amostra obtidas com PVC após calcinação. Concentração molar dos precursores Fe:Ni de 0,5:0,5mmol, utilizando nitrato de níquel e 6h de agitação mais 16h de repouso antes do processo de fiação.

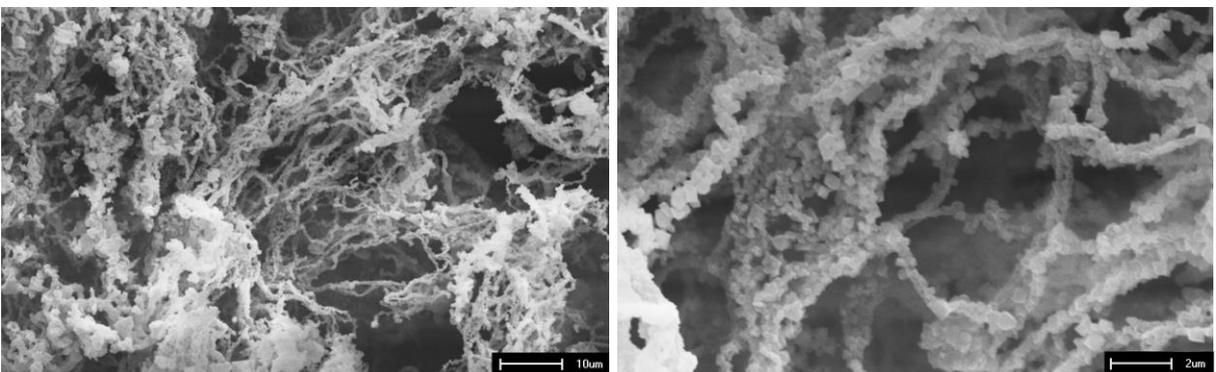


Figura 31 – Micrografias da amostra obtidas com PVC após calcinação. Concentração molar dos precursores Fe:Ni de 1:1 mmol, utilizando nitrato de níquel e fiação imediata.

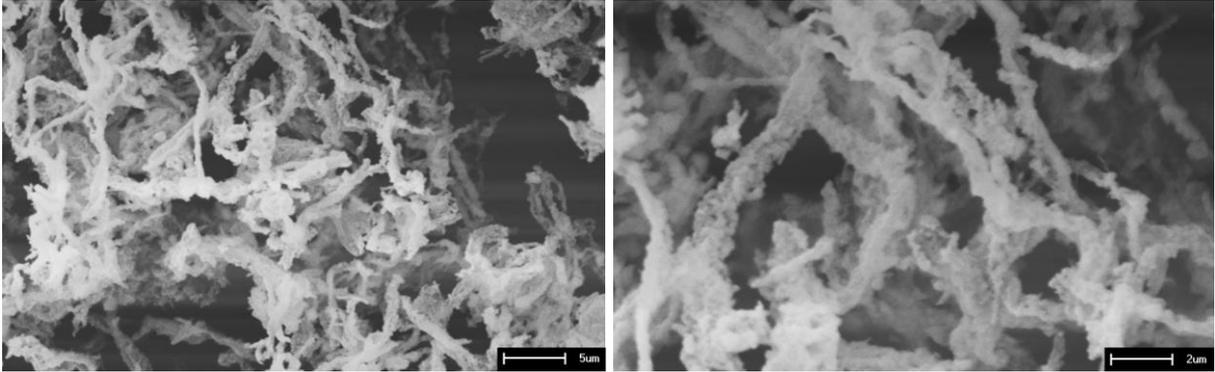


Figura 32 – Micrografias da amostra obtidas com PVC após calcinação. Concentração molar dos precursores Fe:Ni de 0,5:0,5mmol, utilizando acetato de níquel e 6h de agitação mais 16h de repouso antes do processo de fiação.

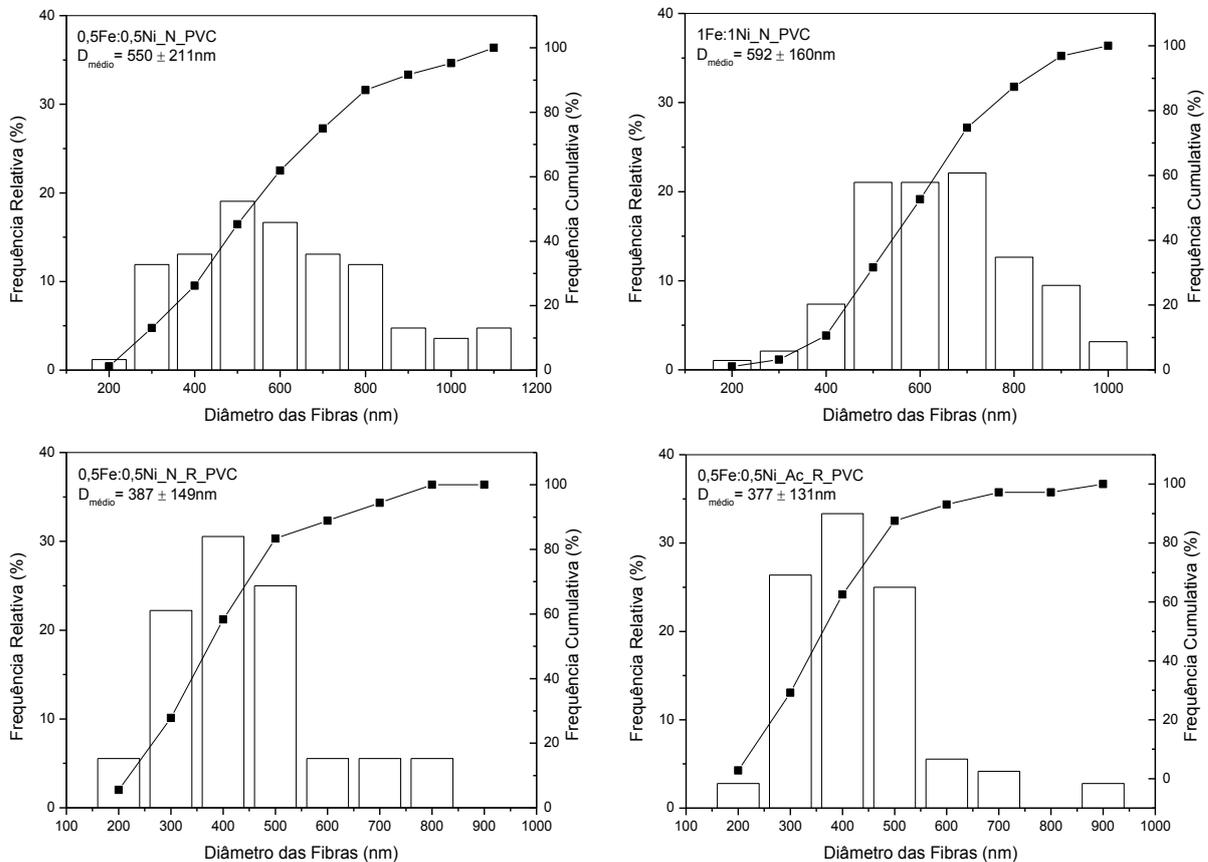


Figura 33 - Histograma representativo dos diâmetros das fibras de NiFe_2O_4 com PVC.

A obtenção das fibras de ferrita de níquel com PVC iniciou-se com uma concentração molar de Fe:Ni de 0,5:0,5 mmol, aumentando a concentração até se obter a concentração máxima em que ainda se mantinha estável a solução (1mmol). Considerando as mesmas condições de síntese e aumentando a concentração molar, percebe-se que praticamente não houve influência na faixa de distribuição

dos diâmetros nem nos valores dos diâmetros médios, que variaram de 550-592nm nas amostras 0,5Fe:0,5Ni_N_PVC e 1Fe:1Ni_N_PVC respectivamente.

Um maior tempo de agitação e repouso antes do processo de fiação observa-se nas micrografias que esse fator levou a obtenção de uma maior quantidade de fibras formadas livres de imperfeições, com morfologia lisa, além de fibras mais finas, com diâmetro médio reduzindo em torno de 30%, passando de 550nm (0,5Fe:0,5Ni_N_PVC) para 387nm (0,5Fe:0,5Ni_N_PVC) e faixa de distribuição mais estreita para esta condição. Assim, esta condição foi escolhida para testar a influência da natureza do precursor sobre o diâmetro das fibras, utilizando o acetato de níquel, já que como o teor de água presente no acetato é menor, espera-se que essa redução favoreça na etapa de evaporação do solvente para formação das fibras.

Observando as fibras obtidas com acetato de níquel, pode-se perceber que a mudança na natureza do precursor não influenciou no diâmetro médio das fibras obtidas. A amostra 0,5Fe:0,5Ni_Ac_R_PVC apresentou diâmetro médio de 377nm e 50% das fibras com diâmetro inferior a 360nm. Isto provavelmente deve estar associado ao fato de que o acetato de níquel apresenta solubilidade significativamente inferior ao nitrato de níquel (Marceau et al., 2010). Desta forma o efeito da solubilidade provavelmente pode ter se sobreposto ao fato do menor teor de água, não influenciando de forma clara na formação das fibras.

A Figura 34 apresenta as curvas de DRX de todas as amostras calcinadas de ferrita de níquel obtidas com PVC. Analisando as curvas de DRX observa-se o mesmo comportamento em todas as amostras obtidas com nitrato de níquel com formação apenas da fase cristalina de ferrita de níquel (JCPDF 86-2267), caracterizada pela presença de picos nas distâncias interplanares de 2,94Å, 2,52Å, 2,41Å, 2,08Å, 1,70Å e 1,60Å. Na amostra obtida com acetato de zinco há a formação de fase secundária hematita, Fe₂O₃ (JCPDS 36-1451), caracterizada pela presença dos picos presentes nas distâncias interplanares de 2,68Å e 1,63Å. Isso se deve, provavelmente, ao fato do acetato de níquel ser de difícil solubilização (e conseqüente homogeneização), comparativamente ao nitrato, podendo ter provocado a formação de regiões ricas em níquel na fibra e conseqüentemente outras com “escassez” de ferro, que propiciaram a formação de óxido de ferro sem a presença do níquel, a hematita. Alguns estudos também evidenciam em seus

difratogramas a obtenção apenas da fase majoritária NiFe_2O_4 de na fabricação de pós, nanopartículas e nanofibras, e de ferrita de níquel a partir do nitrato de níquel (Patil et al., 2014; Sen et al., 2015; Saensuk et al., 2015;)

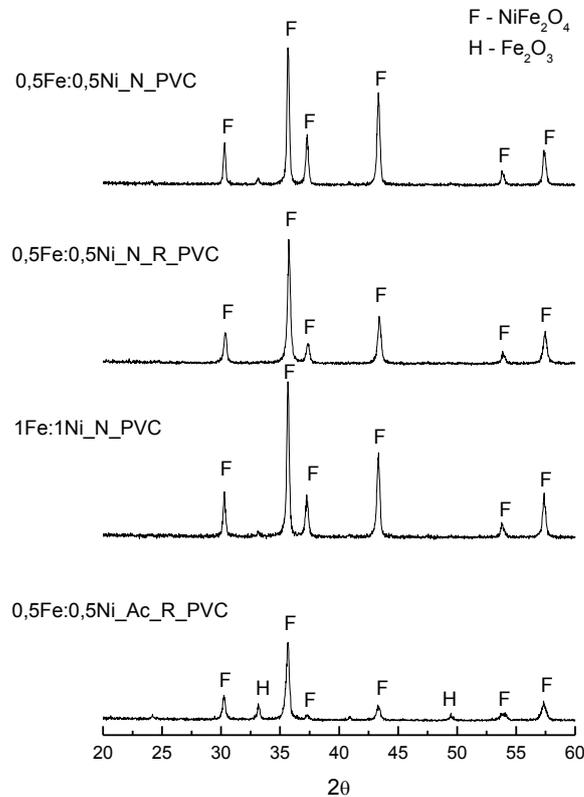


Figura 34 – Curvas de DRX das amostras de NiFe_2O_4 obtidas com PVC.

As Figuras 35-42 apresentam os resultados das micrografias de todas das amostras calcinadas de ferrita de níquel, obtidas com o polímero PVP. A Figura 43 apresenta os histogramas dos diâmetros das fibras e os valores dos diâmetros médios. Durante o processo de fiação foi verificado que as soluções contendo 10% de DMF, apesar de estáveis, não possibilitam a produção de fibras, sob as condições analisadas e o arranjo experimental utilizado nesta pesquisa.

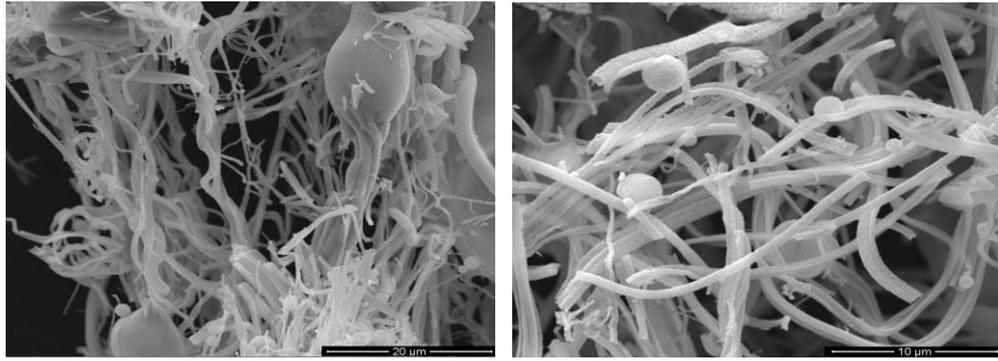


Figura 35 – Micrografias da amostra de ferrita de níquel com razão etanol/DMF de 80/20, sem HCl e obtidas com PVP, após calcinação.

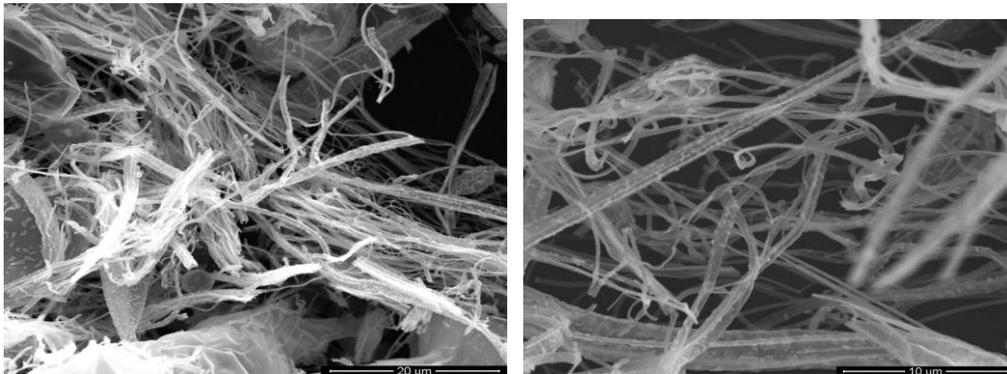


Figura 36 – Micrografias da amostra de ferrita de níquel com razão etanol/DMF de 80/20, 100µl de HCl e obtidas com PVP, após calcinação.

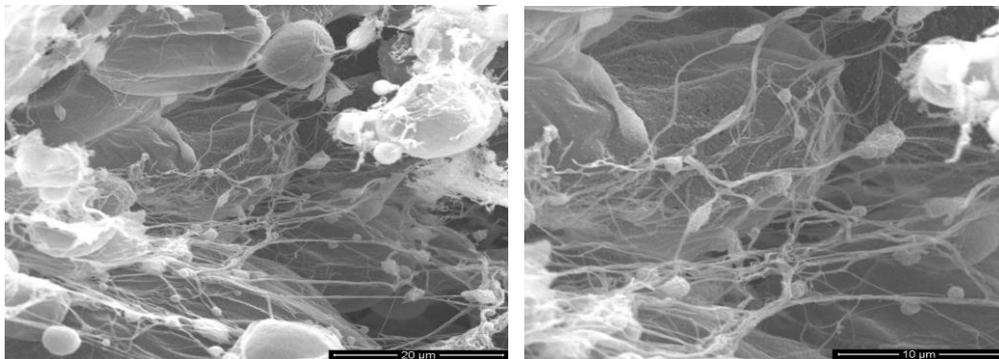


Figura 37 – Micrografias da amostra de ferrita de níquel com razão etanol/DMF de 70/30, sem HCl e obtidas com PVP, após calcinação.

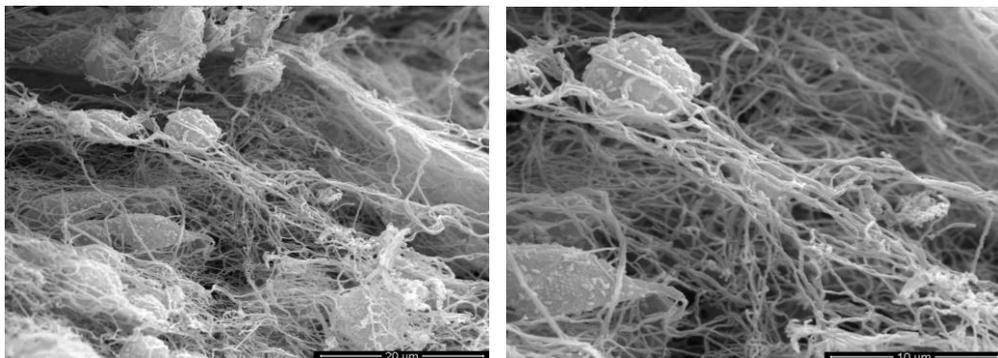


Figura 38 – Micrografias da amostra de ferrita de níquel com razão etanol/DMF de 70/30, 100µl de HCl e obtidas com PVP, após calcinação.

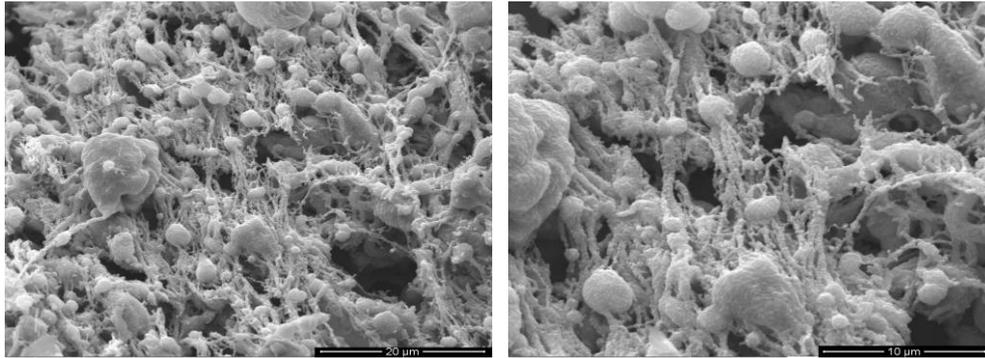


Figura 39 – Micrografias da amostra de ferrita de níquel com razão etanol/DMF de 60/40, sem HCl e obtidas com PVP, após calcinação.

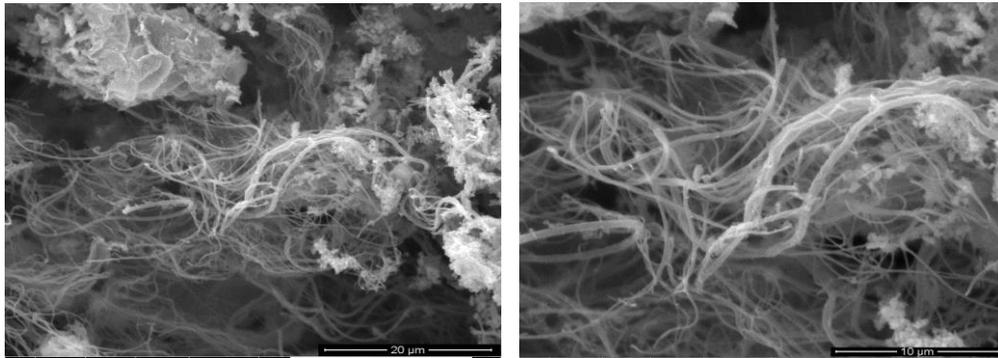


Figura 40 – Micrografias da amostra de ferrita de níquel com razão etanol/DMF de 60/40, 100µl de HCl e obtidas com PVP, após calcinação.

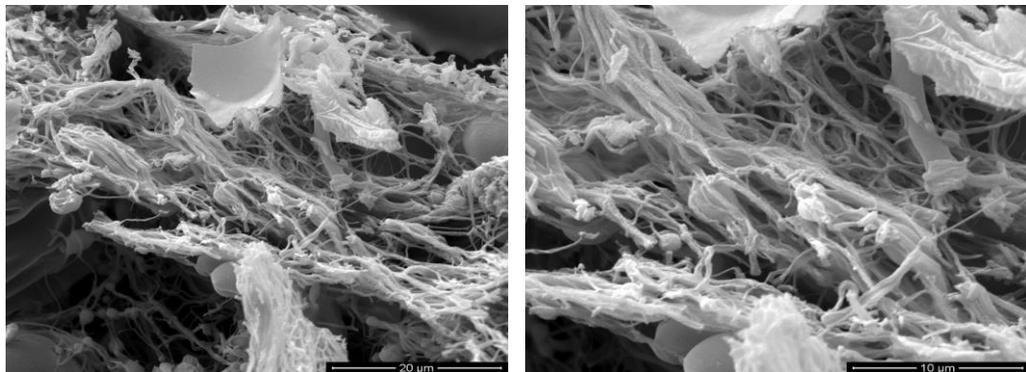


Figura 41 – Micrografias da amostra de ferrita de níquel com razão etanol/DMF de 50/50, sem HCl e obtidas com PVP, após calcinação.

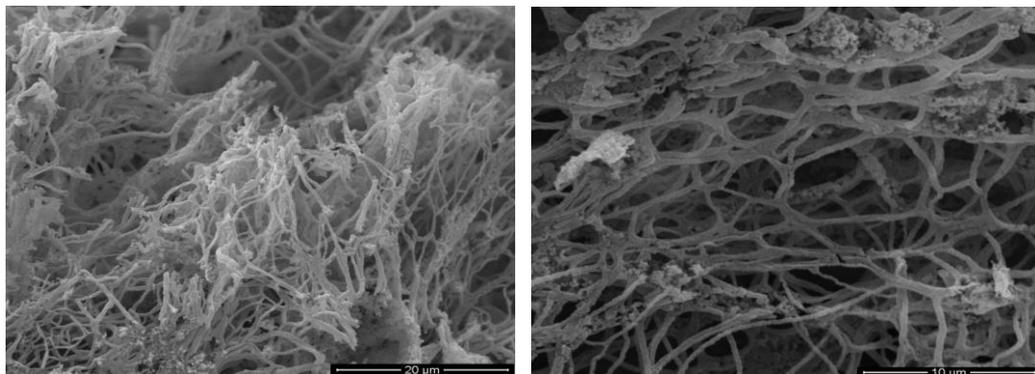


Figura 42 – Micrografias da amostra de ferrita de níquel com razão etanol/DMF de 50/50, 100µl de HCl e obtidas com PVP, após calcinação.

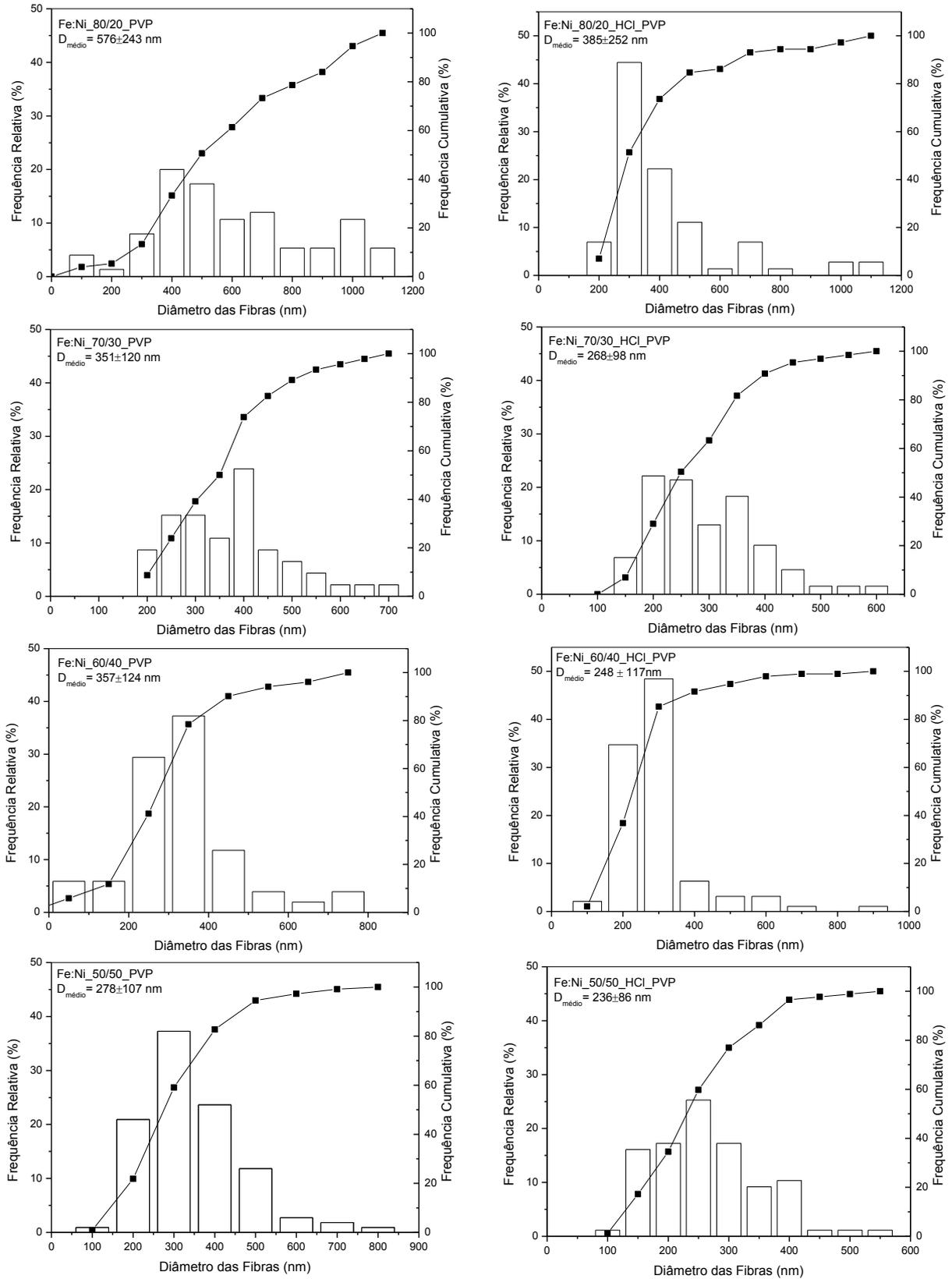


Figura 43 - Histogramas representativos dos diâmetros das fibras de NiFe_2O_4 com o polímero PVP.

Inicialmente, deve-se destacar que o uso do PVP possibilitou trabalhar com maiores concentrações de precursores nas soluções, tal como ocorrido quando da produção das fibras de ZnO. Deste modo, foi possível aumentar a quantidade de nitrato de ferro, de modo a se obter nas soluções uma proporção Fe:Ni de 2:1. Essa proporção foi objetivada quando do uso do PVC para a produção das ferritas NiFe_2O_4 , no entanto, em virtude de limitações na estabilidade do sistema PVC/THF não foi possível obter. Essa proporção só foi alcançada no sistema PVC/THF em concentrações muito baixa de precursores, que inviabilizavam a produção das fibras de NiFe_2O_4 .

A Tabela 11 apresenta de forma resumida os valores dos diâmetros médios e dos resultados dos testes estatísticos realizados nas amostras de ferrita de níquel obtidas com PVP.

Tabela 11 – Diâmetros e análise estatística das fibras de NiFe_2O_4 obtidas com PVP.

Nome da amostra segundo o teor de Etanol/DMF	Diâmetro médio (nm)		Resultado de p para o Teste /t/	Resultado de p para o Teste “Mainn-Whitney Test”
	Sem HCl	Com HCl		
Fe:Ni_80/20_PVP	576 ± 243	385 ± 252	p<0,0001	p<0,0009
Fe:Ni_70/30_PVP	351 ± 120	296 ± 98	p<0,0001	p<0,0003
Fe:Ni_60/40_PVP	357 ± 124	248 ± 117	p<0,0001	p<0,0002
Fe:Ni_50/50_PVP	278 ± 107	236 ± 86	p<0,006	p<0,01

Analisando os resultados das micrografias das amostras de NiFe_2O_4 obtidas com o PVP pode-se observar que em todos os casos foi possível a obtenção de fibras de ferrita de níquel, porém, observa-se uma maior formação de fibras livres de defeitos naquelas amostras na qual utilizou-se o ácido HCl. Além disso, nas amostras sem adição de HCl observa-se uma grande quantidade de “beads” e placas formadas entre as fibras, atribuindo-se provavelmente a uma má dissolução dos precursores durante a etapa de solubilização. Provavelmente, a ação do ácido possibilitou a protonação do PVP, aumentando o momento dipolar do conjunto O-C-N, através da protonação do nitrogênio presente na cadeia de PVP pode induzir a uma maior repulsão entre as cadeias de PVP e conseqüentemente melhorar a sua dispersão. Portanto, uma melhor solubilização do sistema deve favorecer a obtenção de uma viscosidade mais adequada ao processo de fiação reduzindo assim a probabilidade de defeitos. O diâmetro médio das fibras com HCl foi discretamente

menor que para aquelas amostras sem HCl. Sendo observado influência estatisticamente significativa da adição do ácido sobre a distribuição dos diâmetros.

Observando os dados apresentados na Tabela 11 e considerando o efeito do teor de DMF, verifica-se que há uma redução do diâmetro médio das fibras com o aumento do teor de DMF adicionado na solução final. O diâmetro médio das fibras diminuiu de 576nm para 278nm ($p < 0,0004$) nas fibras obtidas com solução sem HCl e de 385nm para 236nm ($p < 0,0001$) nas soluções com HCl, quando o teor de DMF aumenta de 20% para 50%.

As fibras obtidas com 50%etanol e 50%DMF apresentam-se mais homogêneas, mais finas e mais livres de defeitos, como aglomerados e “beads”. Provavelmente, há uma variação na viscosidade das soluções com a variação do teor de DMF, já que o DMF é definido como sendo um solvente polar aprótico com alta constante dielétrica (36,71) e momento dipolar (3,8D) e tende a exibir um comportamento polieletrólítico devido a dissociação das suas cargas positivas e negativas em solução. Esse fator tende a provocar um leve aumento da viscosidade das soluções favorecendo a obtenção de uma solução com viscosidade mais adequada ao processo de fiação (Erdem et al., 2015).

Com relação ao rendimento volumétrico de fibras obtidas, a amostra com 20% de DMF com HCl é a que apresenta o maior rendimento, refletido em uma maior quantidade de fibras formadas após fiação e calcinação. Comparativamente as amostras obtidas utilizando PVC, tem-se que o rendimento utilizando o PVP, como veículo formador das fibras é superior, em todas as condições analisadas, o que provavelmente está relacionado a possibilidade de se trabalhar com soluções de PVP com maiores concentrações de precursores inorgânicos.

A Figura 44 apresenta as curvas de DRX das amostras calcinadas de ferrita de níquel obtidas com o polímero PVP. Observa-se o mesmo comportamento em todas as amostras, com formação de fase espinélio de ferrita de níquel (JCPDF 86-2267), caracterizada por picos nas distâncias 2,94Å, 2,52Å, 2,41Å, 2,08Å, 1,70Å e 1,60Å. No entanto, verifica-se que há presença, em todas as amostras, de reflexões relativas a fase hematita, Fe_2O_3 (JCPDS 72-0469), nas distâncias 2,68Å e 1,83Å.

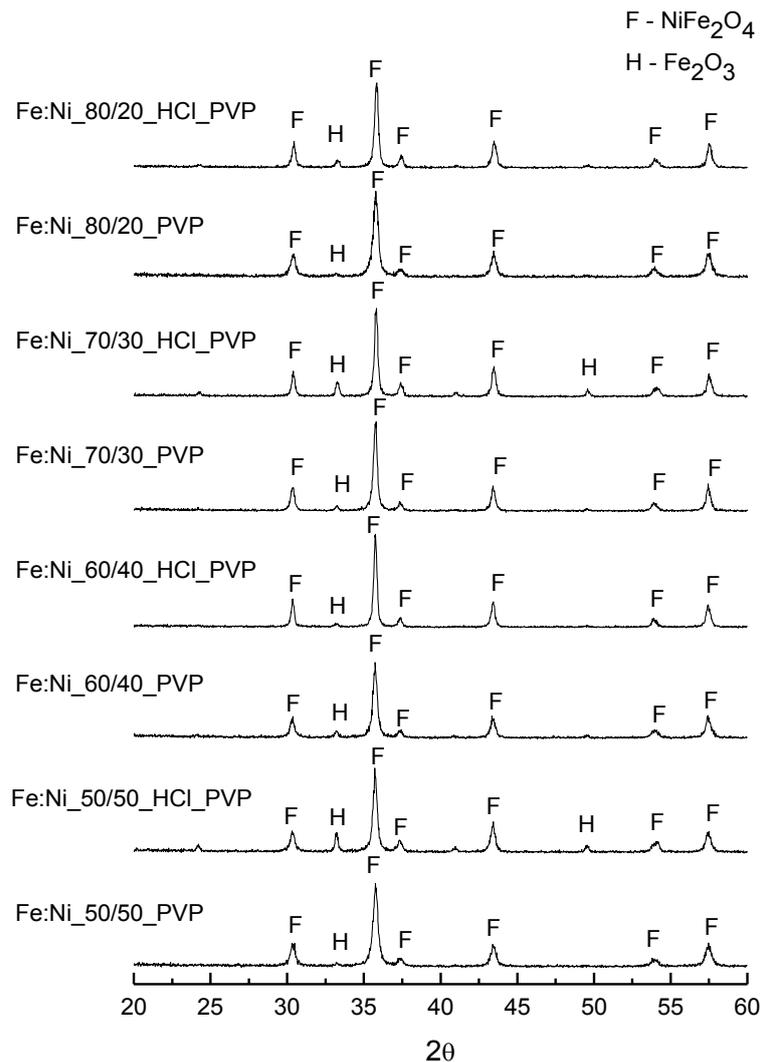


Figura 44 – Curvas de DRX das amostras de NiFe_2O_4 obtidas com PVP.

A amostra Fe:Ni_80/20_HCl_PVP não representou a condição que propicia a obtenção de fibras mais finas, porém nesta condição se obtém o maior rendimento volumétrico após calcinação das fibras e também é a condição que utiliza a menor quantidade de DMF, o que é fundamental para uma química mais verde. Assim, esta condição foi escolhida para realizar uma nova fiação, com uma modificação no sistema de coleta, que passou a ser realizada dentro de uma câmara aquecida, com temperatura aproximada de 80°C , a fim de criar um ambiente mais quente que acelere a evaporação do solvente, de modo a favorecer o aumento na quantidade das fibras e a diminuição nos defeitos presentes nas fibras produzidas.

Desta forma, foi possível a coleta de um elevado volume de material, sendo obtido após calcinação, um chumaço com tamanho da ordem de centímetros. A Figura 45 ilustra o chumaço obtido. Esta amostra foi então submetida a

caracterização por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, DRX e BET. As Figuras 46 e 47 apresentam os resultados de caracterização da amostra de NiFe_2O_4 obtida com PVP após calcinação, fiada na caixa, designada de Fe:Ni_80/20_HCl_PVP_COLETOR AQUECIDO.

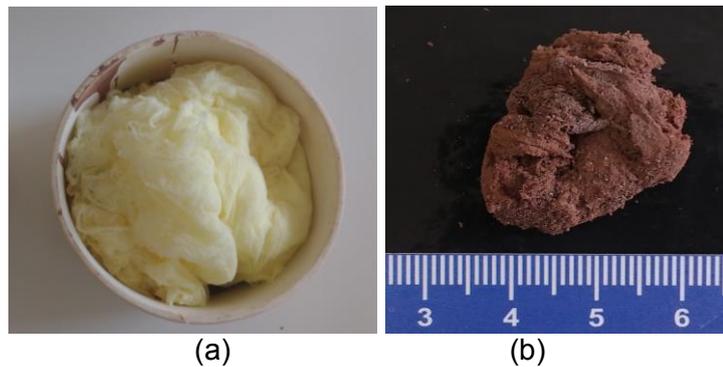


Figura 45 – Imagem da amostra Fe:Ni_80/20_HCl_PVP_COLETOR AQUECIDO antes (a) e após (b) calcinação.

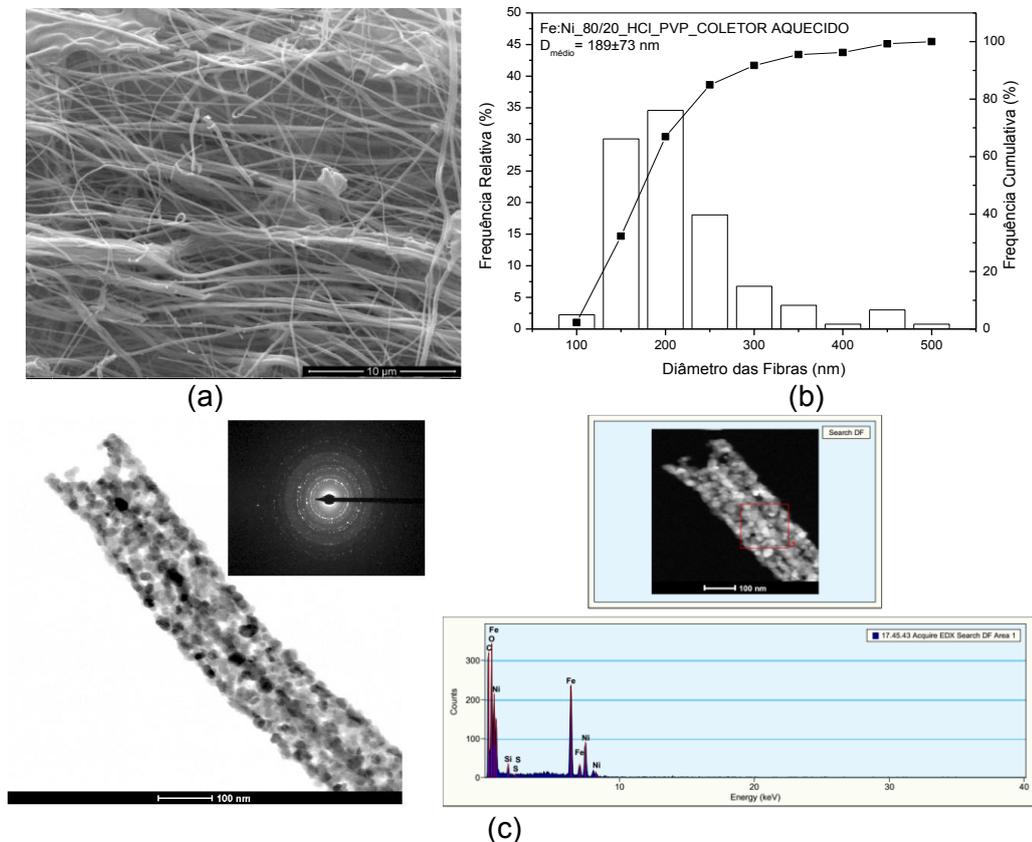


Figura 46 – Imagens de (a) microscopia de varredura, (b) histograma e (c) microscopia de transmissão da amostra Fe:Ni_80/20_HCl_PVP_COLETOR AQUECIDO, após calcinação.

Analisando os resultados da Figura 45(a) e (b) observa-se a formação de uma quantidade bem maior de fibras, além disso, as fibras apresentam uma morfologia mais lisa, cilíndrica e livre de defeitos quando comparada a mesma amostra fiada com o coletor a temperatura ambiente. Estas fibras apresentaram diâmetro médio de 189nm e 50% das fibras com diâmetro inferior a 185nm. Comparada a condição de fiação sem a câmara de aquecimento (amostra Fe:Ni_80/20_HCl_PVP) pode-se dizer que esta condição levou a formação de fibras mais finas, promovendo uma redução do diâmetro médio de 385nm para 189nm além de uma diminuição na faixa de distribuição. Podendo-se observar que o uso da câmara de aquecimento favorece a obtenção de fibras mais finas e com menor quantidade de defeitos.

Com relação as micrografias obtidas por MET, verifica-se que as fibras se apresentam formadas por partículas individuais com crescimento de grão em forma poligonal, característico da fase ferrita (Nam et al., 2009), estas partículas apresentam diâmetro médio de aproximadamente 23nm e a análise de EDS indicou que as fibras apresentam em sua composição além de Fe, Ni e O um leve teor de Si, provavelmente proveniente de alguma contaminação durante o processo de obtenção das fibras.

As Figuras 47 (a) e (b) apresentam os resultados de difração de raios X e a isoterma de adsorção e desorção, respectivamente, da amostra Fe:Ni_80/20_HCl_PVP_COLETOR AQUECIDO, obtida após calcinação. Observando a Figura 45(a) pode-se perceber através da curva de DRX que, tal como anteriormente, há a formação de fase espinélio de ferrita de níquel (JCPDF 86-2267), (reflexões relativas as distâncias 2,94Å, 2,52Å, 2,41Å, 2,08Å, 1,70Å e 1,60Å), bem como de reflexões relativas a uma fase secundária, hematita, Fe₂O₃ (JCPDS 36-1451), (2,83Å; 2,59Å; 2,47Å; 1,91Å; 1,62Å; 1,47Å; 1,40Å; 1,38Å e 1,36Å) A Figura 47(b) apresenta a isoterma de adsorção-desorção de nitrogênio, sendo possível perceber que essa amostra apresenta uma semelhança com a isoterma tipo III, ou seja, características de sólidos mesoporos (GREGG & SING, 1982), mas sem o desenvolvimento de adsorção capilar nos mesoporos, o que caracteriza a isoterma tipo IV. Essa amostra apresenta elevada área superficial específica BET de 31m²/g e um tamanho médio de poros de 8nm.

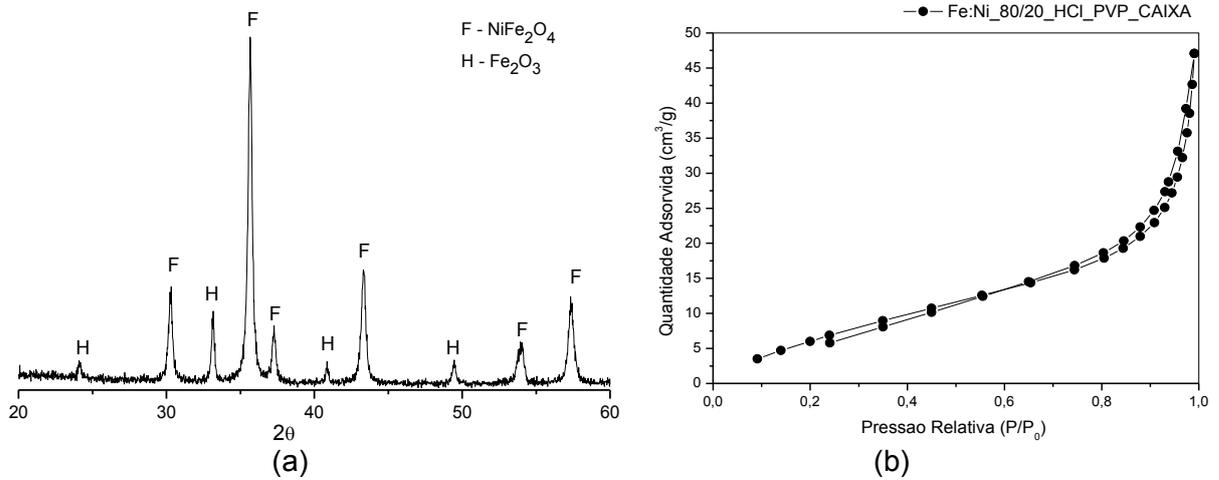


Figura 47 – (a) Curva de DRX e (b) Isotermas de adsorção e desorção de N_2 da amostra Fe:Ni_80/20_HCl_PVP_COLETOR AQUECIDO.

4.2.3 Fibras de Ferrita de Ni/Zn ($\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$)

As Figuras 48-51 apresentam os resultados das micrografias das amostras calcinadas de ferrita Ni/Zn obtidas utilizando o polímero PVC como veículo formador das fibras e o THF como solvente. A Figura 52 apresenta os histogramas dos diâmetros e os valores dos diâmetros médios das fibras.

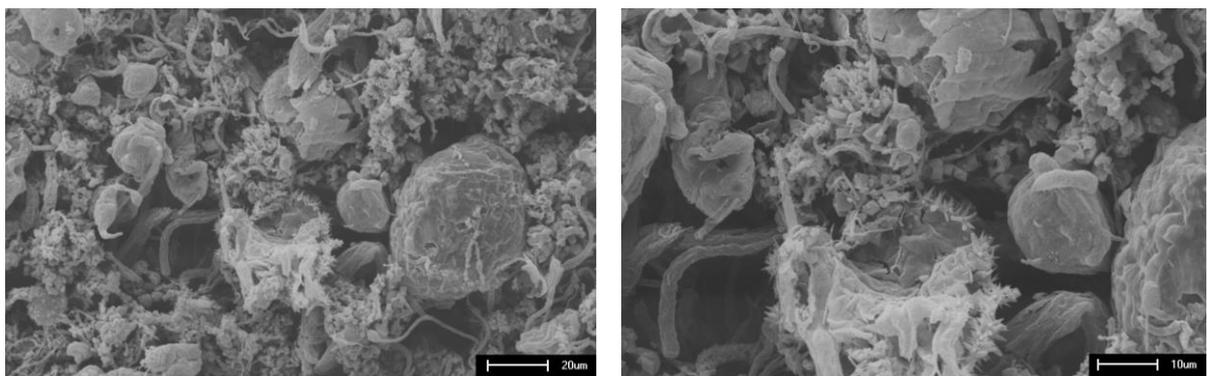


Figura 48 – Micrografias da amostra de $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$ com concentração molar dos precursores de 1,8Fe:0,5Ni:0,5Zn mmol, Tempo de preparo da solução antes da fiação de FI e 100 μl de HCl e obtidas com PVC, após calcinação.

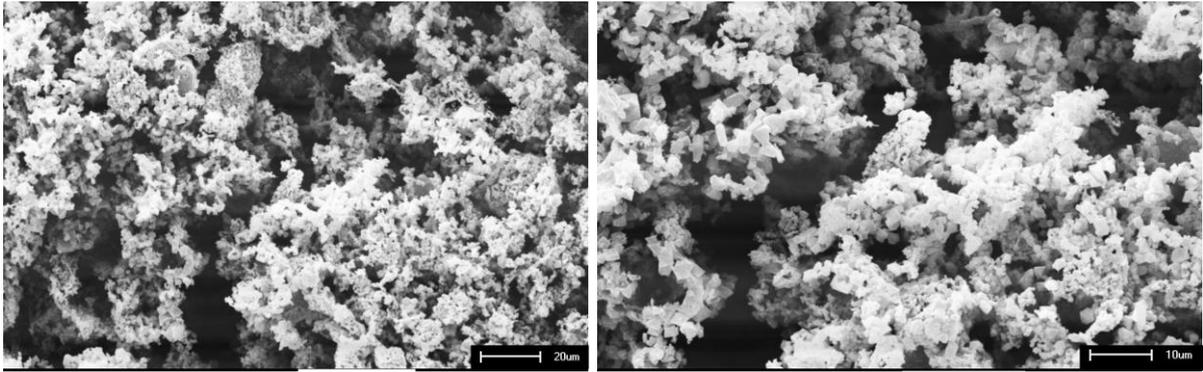


Figura 49 – Micrografias da amostra de $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$ com concentração molar dos precursores de 0,9Fe:0,25Ni:0,25Zn mmol, Tempo de preparo da solução antes da fiação de 6h+16h e 100 μl de HCl e obtidas com PVC, após calcinação.

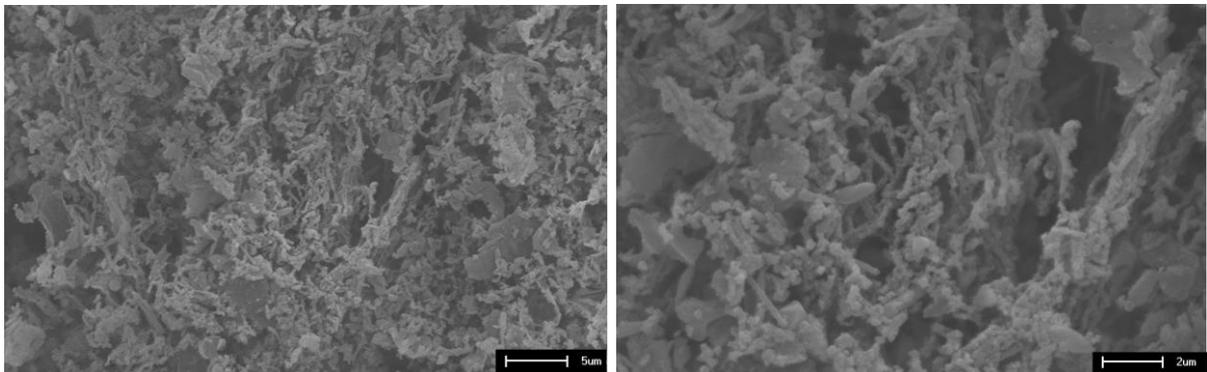


Figura 50 – Micrografias da amostra de $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$ com concentração molar dos precursores de 0,5Fe:0,25Ni:0,25Zn mmol, Tempo de preparo da solução antes da fiação de 6h+16h e 100 μl de HCl e obtidas com PVC, após calcinação.

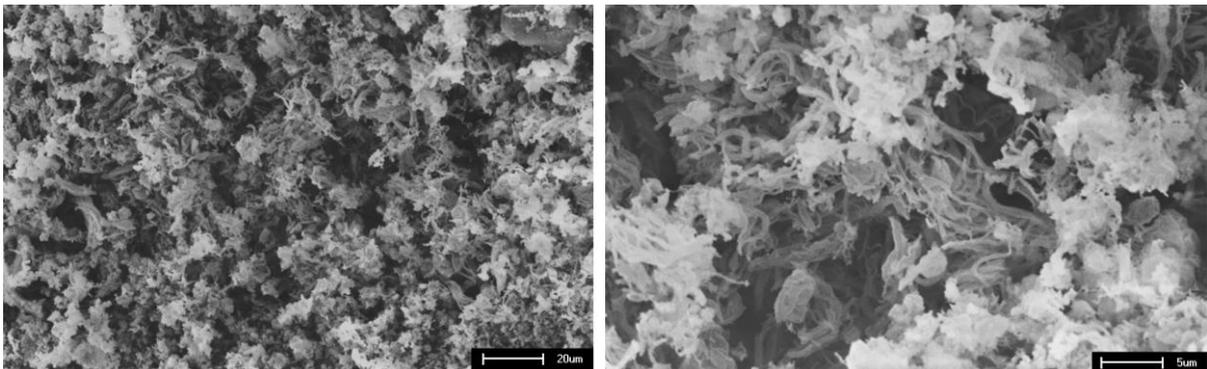


Figura 51 – Micrografias da amostra de $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$ com concentração molar dos precursores de 0,5Fe:0,1Ni:0,1Zn mmol, Tempo de preparo da solução antes da fiação de 6h+16h e 100 μl de HCl e obtidas com PVC, após calcinação.

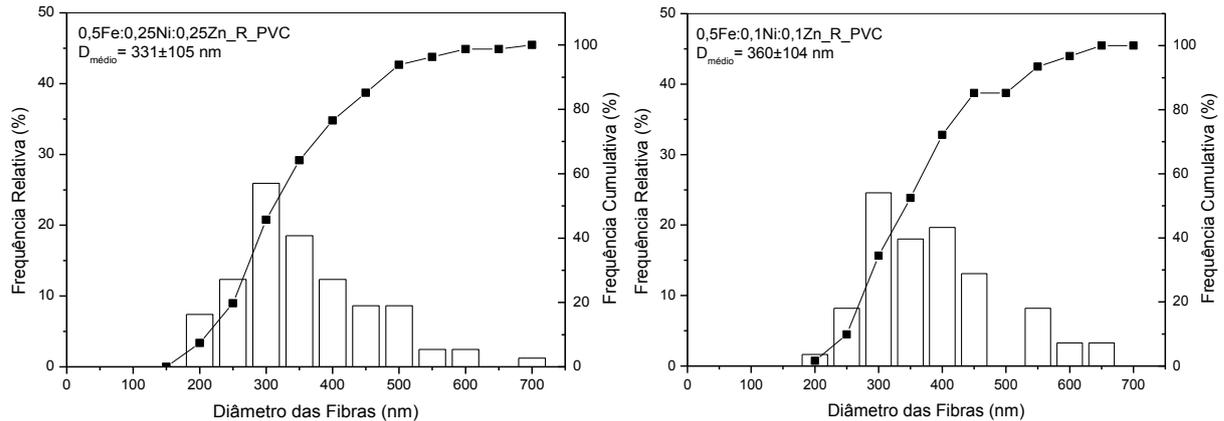


Figura 52 – Histograma das amostras de $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$ obtidas com PVC.

Observando as imagens das micrografias das amostras obtidas, pode-se perceber que nas duas primeiras amostras na qual se utilizou concentrações mais altas dos precursores não é possível a formação de fibras. Uma diminuição da concentração associada a um maior tempo de preparo da solução promove uma melhor dissolução dos precursores favorecendo assim a obtenção das fibras de ferrita Ni/Zn com o polímero PVC.

Nas soluções mais diluídas, amostras $0,5\text{Fe}:0,25\text{Ni}:0,25\text{Zn_R_PVC}$ e $0,5\text{Fe}:0,1\text{Ni}:0,1\text{Zn_R_PVC}$, verifica-se a formação de fibras, com base nas micrografias. Essas fibras apresentam diâmetros médios e distribuição de diâmetros semelhantes, de forma discreta, sendo os diâmetros médios de $331\pm 105\text{nm}$ e de $360\pm 104\text{nm}$ e tendo 50% dos diâmetros abaixo de 315nm e de 350nm para as amostras $0,5\text{Fe}:0,25\text{Ni}:0,25\text{Zn_R_PVC}$ e $0,5\text{Fe}:0,1\text{Ni}:0,1\text{Zn_R_PVC}$.

A Figura 53 apresenta as curvas de DRX das amostras de $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$ calcinadas obtidas com PVC. Todas as curvas de DRX apresentam picos característicos da fase ferrita Ni/Zn (JCPDS 52-0278) em todas as amostras e da fase hematita (JCPDS 36-1451), caracterizados pelas distâncias $2,95\text{\AA}$, $2,52\text{\AA}$, $2,42\text{\AA}$, $2,09\text{\AA}$, $1,69\text{\AA}$ e $1,61\text{\AA}$, com maior incidência nas amostras $0,9\text{Fe}:0,25\text{Ni}:0,25\text{Zn_FI_PVC}$ e $0,5\text{Fe}:0,1\text{Ni}:0,1\text{Zn_FI_PVC}$. Provavelmente, isso se deve ao fato de que nestas amostras há uma maior razão $\text{Fe}/(\text{Ni}:\text{Zn})$ e esse excesso de ferro livre pode favorecer a formação de mais fase hematita. A menor quantidade de hematita é encontrada na amostra $0,5\text{Fe}:0,25\text{Ni}:0,25\text{Zn_FI_PVC}$, na qual, há uma menor razão $\text{Fe}/(\text{Ni}:\text{Zn})$.

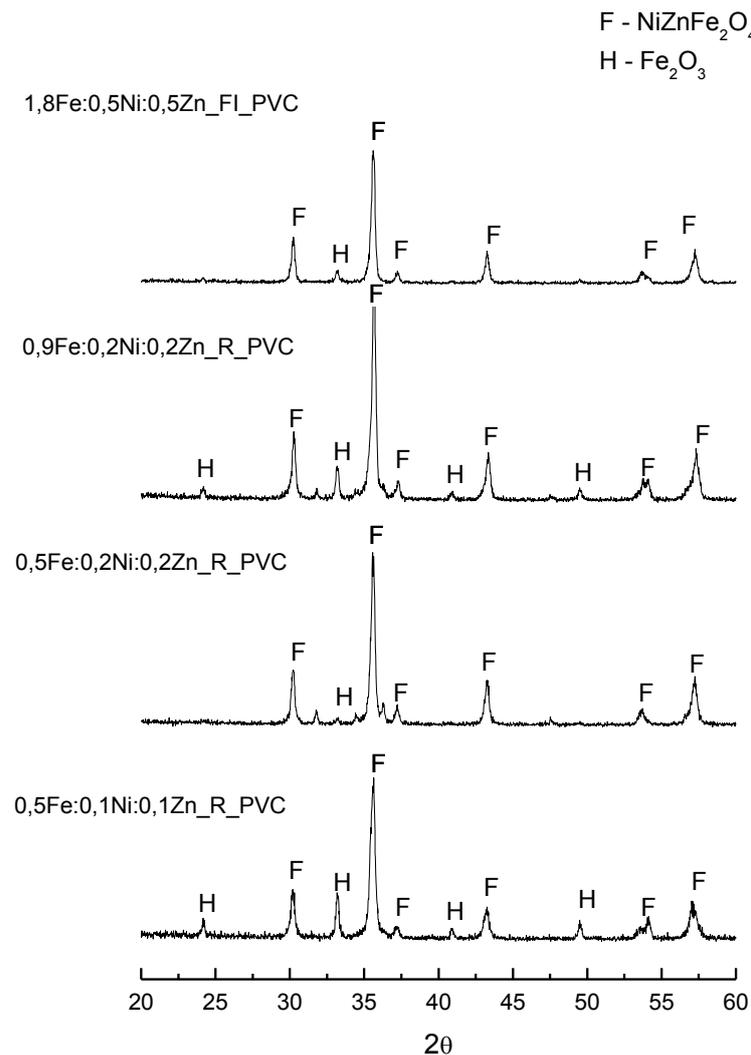


Figura 53 – Curvas de DRX das amostras de $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$ obtidas com nitratos e com PVC.

Apesar do sucesso na produção de fibras de ferrita de espinélio Ni/Zn utilizando PVC, o rendimento (em massa e volumétrico) de sua produção é baixa, tal como observado nas outras fibras que foram produzidas utilizando PVC, o que aparenta está relacionado a necessidade de utilizar baixas concentrações de precursores inorgânicos para se obter soluções estáveis quando se utiliza THF como solvente. Ademais, este solvente, utilizado para o processamento com PVC, apresenta características maléficas a saúde, devido a estes fatores é interessante a produção das fibras num outro sistema polímero/solvente.

Nesse sentido, as Figuras 54-61 apresentam os resultados das micrografias das amostras calcinadas de ferrita níquel/zinco obtidas com o polímero PVP. A Figura 62 apresenta o histograma dos diâmetros das amostras de $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$ e os valores dos diâmetros médios obtidos.

Da mesma forma que para a ferrita de níquel, não foi possível obtenção de fibras com 100% etanol e 90/10% de etanol/DMF. Com 100% etanol não há dissolução dos precursores inorgânicos no sistema e com adição de 10% de DMF há dissolução do sistema, porém a viscosidade da solução ainda não é a suficiente para que ocorra a produção das fibras.

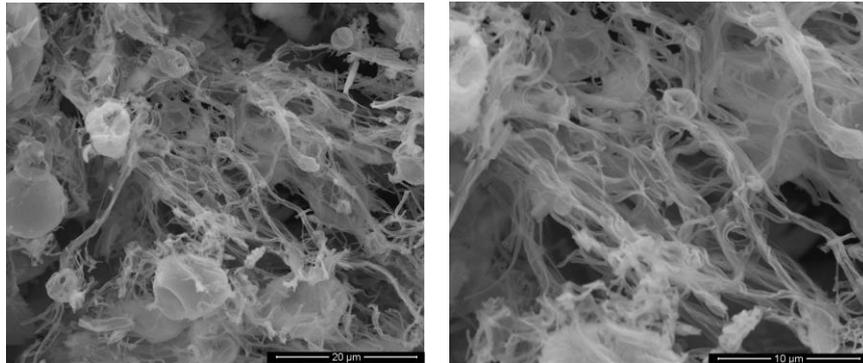


Figura 54 – Micrografias da amostra de $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$ com razão etanol/DMF de 80/20, sem HCl e obtidas com PVP, após calcinação.

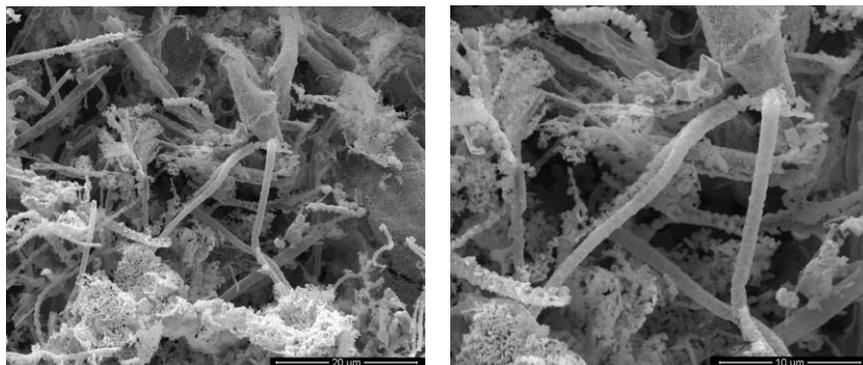


Figura 55 – Micrografias da amostra de $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$ com razão etanol/DMF de 80/20, 100µl de HCl e obtidas com PVP, após calcinação.

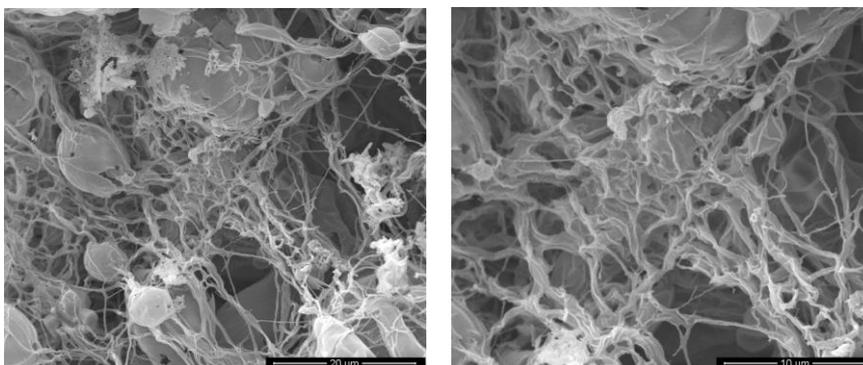


Figura 56 – Micrografias da amostra de $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$ com razão etanol/DMF de 70/30, sem HCl e obtidas com PVP, após calcinação.

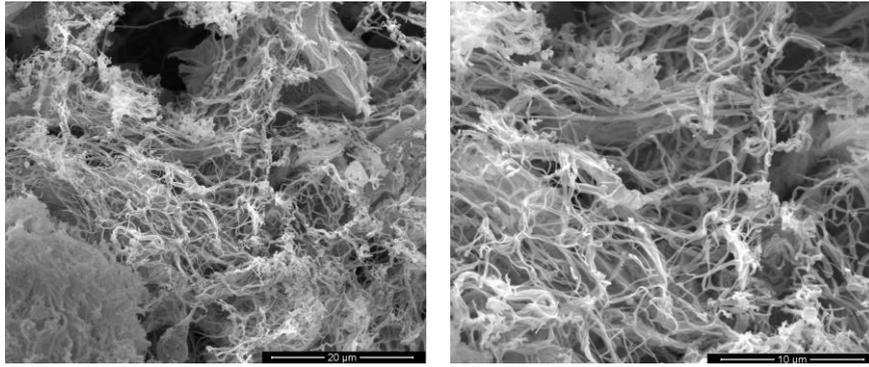


Figura 57 – Micrografias da amostra com razão etanol/DMF de 70/30, 100µl de HCl e obtidas com PVP, após calcinação.

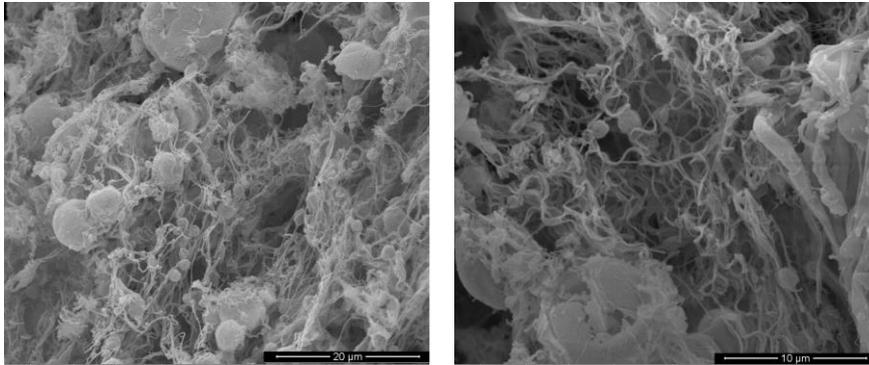


Figura 58 – Micrografias da amostra com razão etanol/DMF de 60/40, sem HCl e obtidas com PVP, após calcinação.

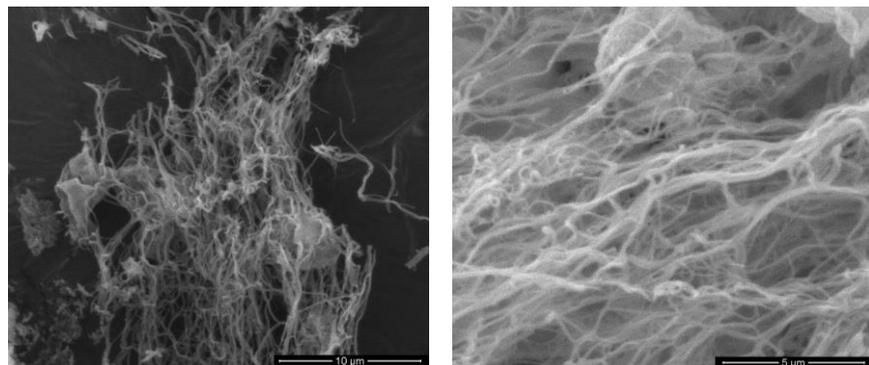


Figura 59 – Micrografias da amostra razão etanol/DMF de 60/40, 100µl de HCl e obtidas com PVP, após calcinação.

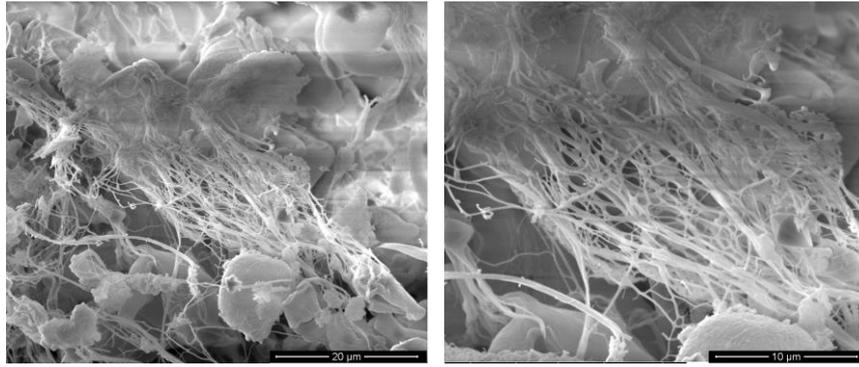


Figura 60 – Micrografias da amostra com razão etanol/DMF de 50/50, sem HCl e obtidas com PVP, após calcinação.

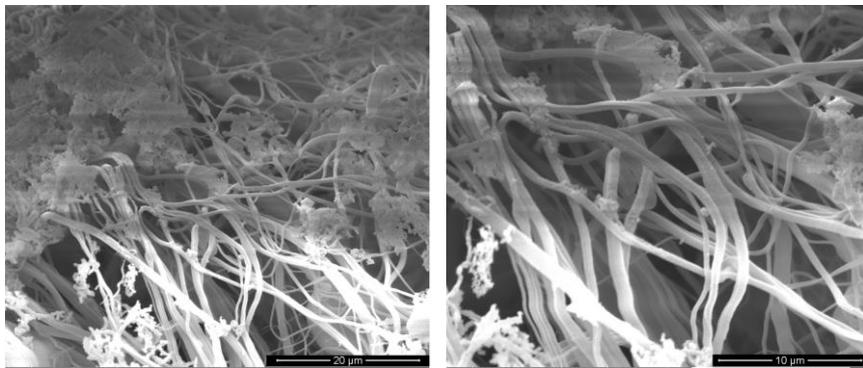


Figura 61 – Micrografias da amostra com razão etanol/DMF de 50/50, 100µl de HCl e obtidas com PVP, após calcinação.

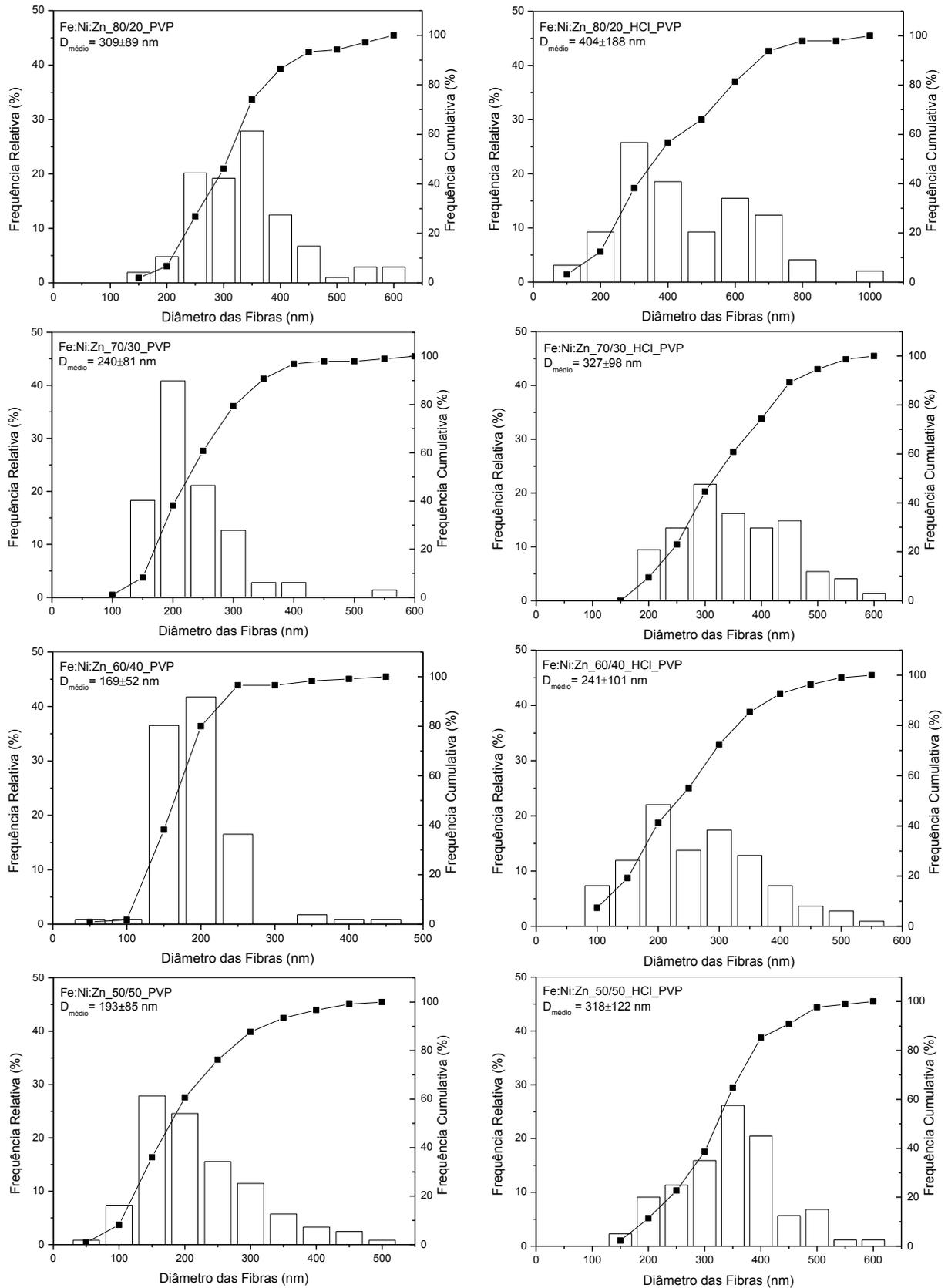


Figura 62 – Histograma das amostras de $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$ obtidas com nitrato de ferro, níquel e zinco como precursores e polímero PVP.

Analisando os resultados das micrografias das amostras, observa-se que foi possível a formação de fibras de ferrita níquel/zinco a partir da adição de 20% do solvente DMF independente da presença ou não do ácido HCl. A Tabela 12 apresenta de forma resumida os valores dos diâmetros médios das amostras de ferrita Ni/Zn obtidas com PVP.

Tabela 12 – Diâmetro e análise estatística das fibras de NiZnFe₂O₄ obtidas com PVP.

Nome da amostra segundo o teor de Etanol/DMF	Diâmetro médio (nm)		Resultado de p para o Teste /t/	Resultado de p para o Teste “Mainn-Whitney Test”
	Sem HCl	Com HCl		
Fe:Ni:Zn_80/20_PVP	309 ± 89	404 ± 188	p<0,0001	p<0,002
Fe:Ni:Zn_70/30_PVP	240 ± 81	327 ± 98	p<0,0002	p<0,0007
Fe:Ni:Zn_60/40_PVP	169 ± 52	241 ± 101	p<0,0003	p<0,0009
Fe:Ni:Zn_50/50_PVP	193 ± 85	318 ± 122	p<0,0009	p<0,0001

De maneira geral, considerando o efeito do teor de DMF, verifica-se que houve uma redução do diâmetro médio das fibras com o aumento do teor de DMF adicionado na solução final tanto nas soluções sem HCl quanto nas soluções com HCl. O diâmetro médio das fibras diminuiu de 309nm para 193nm (p<0,0009) nas fibras obtidas com solução sem HCl e de 404nm para 318nm (p<0,0002) nas soluções com HCl quando o teor de DMF aumentou de 20% para 50%. Dessa forma, foi possível observar que, além da obtenção de fibras mais finas, à medida que o teor de DMF foi aumentando a morfologia das fibras tornaram-se mais livres de defeitos. Essa diferença na proporção das misturas de solventes proporcionou resultados morfológicos distintos. Observa-se também uma discreta melhora na morfologia daquelas amostras na qual utilizou-se o ácido HCl, ou seja, obtenção de fibras mais livres de imperfeições, da mesma forma que nas fibras de ferrita de níquel. Nesse sentido, o HCl pode ter permitido uma melhor atuação do solvente no sentido de favorecer as interação polímero-polímero, melhorando a solubilidade (Mehrdad et al., 2013).

Porém, diferentemente das fibras de NiFe₂O₄, as fibras de NiZnFe₂O₄ mais finas foram obtidas naquelas amostras sem a presença de HCl na solução final (resultados analisados segundo o teste “t Student”), neste caso a presença do ácido elevou o diâmetro médio das fibras. Além disso, observando os histogramas podemos perceber que a presença do ácido tende, neste caso, a provocar um

alargamento da distribuição dos diâmetros (resultados analisados segundo “Mann-Whitney Test”).

As fibras obtidas com um teor de 40% de DMF, são as que se mostram mais homogêneas, mais finas e mais livres de defeitos, tais como aglomerados e “beads”. Anteriormente, observou-se que a adição de DMF possibilitou a estabilização do sistema contento o precursor fonte de Fe e de Ni para a ferrita de Ni. Esse comportamento é observado novamente, quando da produção da ferrita NiZn, no entanto, aparentemente, quando da adição do Zn se faz necessário uma quantidade um pouco maior de DMF para se obter uma solução que propicie fibras com melhor qualidade e com menor quantidade de defeitos. Isso pode estar relacionado a capacidade de estabilização dos íons que o DMF possui na solução, e que com a adição do Zn requer mais capacidade de estabilização da solução; bem como da já mencionada influência do DMF na viscosidade da solução, de modo a favorecer o desenvolvimento de fibras quando da fiação, tal como indicado na literatura (Erdem et al., 2015).

Com relação a quantidade de fibras obtidas, da mesma forma que para a ferrita de níquel, a amostra com 20% de DMF com HCl foi a que gerou um maior rendimento volumétrico de fibras formadas, embora está não tenha sido a melhor condição para obtenção de fibras mais finas e livres de defeitos. O volume de fibras produzidas utilizando o PVP, como veículo formador das fibras, foi bem superior a quantidade de fibras obtidas com a utilização do PVC.

A Figura 63 apresenta os difratogramas amostras calcinadas de ferrita níquel/zinco obtidas com o polímero PVP. As curvas de DRX das amostras apresentam os picos característicos da fase ferrita Ni/Zn (JCPDS 52-0278) e da fase hematita (JCPDS 72-0469) em todas as amostras, caracterizados pelas distâncias 2,95Å, 2,52Å, 2,42Å, 2,09Å, 1,69Å e 1,61Å, no caso da ferrita e de 2,7Å e 2,46Å no caso da hematita.

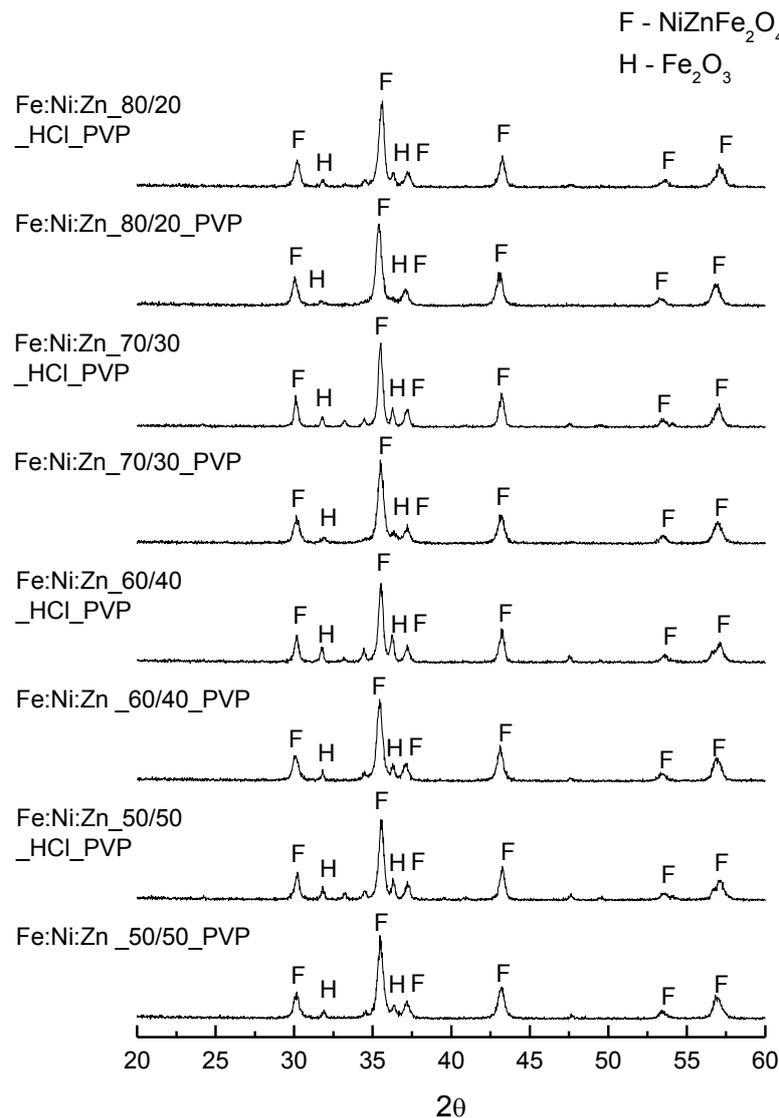


Figura 63 – Curvas de DRX das amostras de $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$ obtidas com PVP.

Como já mencionado, a amostra $\text{Fe:Ni:Zn}_{80/20_HCl_PVP}$ não representou a melhor condição para obtenção de fibras mais finas e mais livres de defeitos, porém foi nesta condição onde se obteve um maior rendimento volumétrico de fibras. Neste caso, da mesma forma que para a ferrita de níquel, foi escolhida esta condição para realizar uma nova fiação utilizando um sistema de coleta dentro de uma câmara aquecida, com temperatura de aproximadamente 80°C . Esta amostra foi então submetida a caracterização por microscopia varredura e de transmissão, DRX e BET.

A Figura 64 ilustra o chumaço obtido antes (a) e após (b) calcinação. Esta amostra foi então submetida a caracterização por microscopia eletrônica de

varredura e de transmissão, DRX e BET. As Figuras 65 e 66 apresentam os resultados de caracterização da amostra de $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$ obtida com PVP após calcinação, coletada em câmara aquecida, designada de Fe:Ni:Zn_80/20_HCl_PVP_COLETOR AQUECIDO. Desta forma, foi possível a coleta de um elevado volume de material, sendo obtido após calcinação, um chumaço com tamanho da ordem de centímetros, porém bem menos estável.

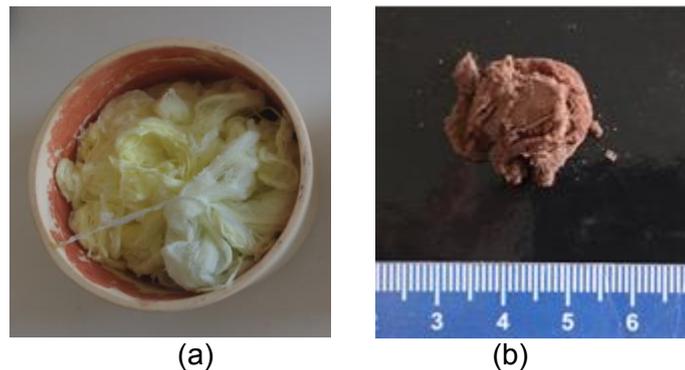


Figura 64 – Imagem da amostra Fe:Ni:Zn_80/20_HCl_PVP_COLETOR AQUECIDO antes (a) e após (b) calcinação.

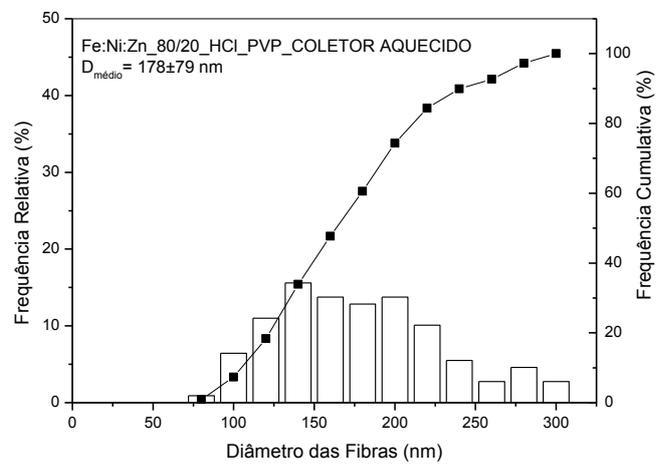
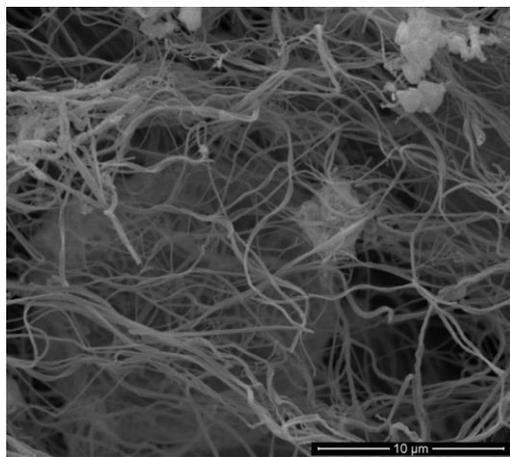


Figura 65 – (a) Microscopia de varredura e (b) histograma da amostra Fe:Ni:Zn_80/20_HCl_PVP_COLETOR AQUECIDO, após calcinação.

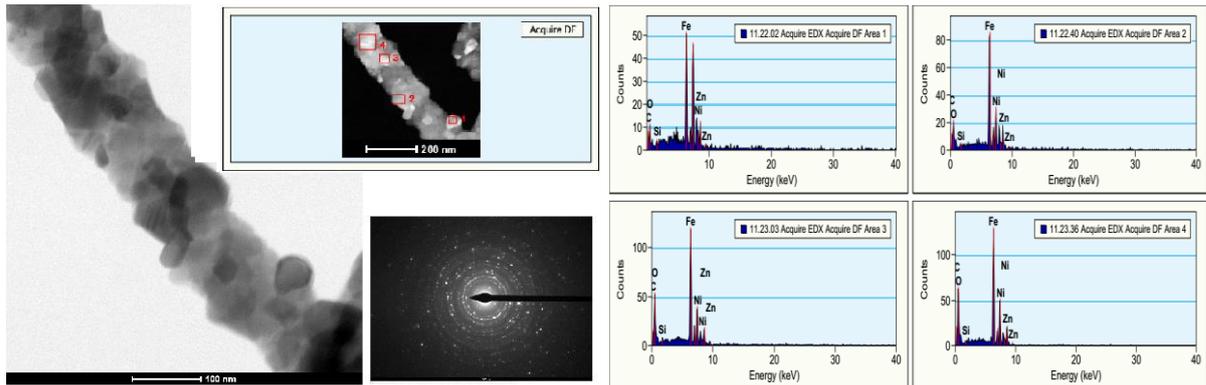


Figura 66 – Microscopia de transmissão da amostra Fe:Ni:Zn_80/20_HCl_PVP_COLETOR AQUECIDO, após calcinação.

Analisando os resultados das Figura 65(a) e (b) observa-se a formação de uma quantidade bem maior de fibras comparadas as amostras coletadas com o coletor a temperatura ambiente. Além disso, as fibras também apresentaram uma morfologia mais lisa, cilíndrica e livre de defeitos. Estas fibras apresentaram diâmetro médio de 178nm e 50% das fibras com diâmetro inferior a 165nm. O sistema coletor com aquecimento favorece a evaporação do solvente de forma mais rápida e conseqüentemente essa condição leva a formação de fibras mais finas e livres de defeitos.

Com relação as micrografias obtidas com MET, observa-se que as fibras se apresentam formadas por partículas nanométricas com tamanho médio de aproximadamente 44nm. A análise de EDS indicou que as fibras apresentam em sua composição além de Fe e Ni e um pequeno teor de Si, provavelmente proveniente de alguma contaminação durante o processo de obtenção das fibras.

As Figuras 67 (a) e (b) apresentam os resultados de difração de raios X e a curva de histerese, respectivamente, da amostra Fe:Ni:Zn_80/20_HCl_PVP_COLETOR_AQUECIDO, obtida após calcinação. Observa-se que há formação da fase desejada, caracterizada pelas distâncias interplanares características (2,96Å; 2,59Å; 2,47Å; 2,1Å; 1,90Å; 1,71Å e 1,61Å) que indicam a estrutura cristalina da ferrita níquel/zinco (JCPDF 52-0278) além da formação de fase secundária hematita (JCPDF 36-1451) caracterizada por picos localizados nas distâncias de 2,82Å; 2,71Å; 2,60Å e 2,48Å.

Na Figura 67(b), que apresenta a isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio, é possível perceber que essa amostra apresenta uma semelhança com a isoterma tipo VI com histerese H1, ou seja, caracterizada por dois ramos da

isoterma, quase paralelos. Geralmente é associada a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme (GREGG & SING, 1982) além disso as fibras apresentaram elevada área específica superficial BET de $36\text{m}^2/\text{g}$ e um tamanho médio de poros de 15nm .

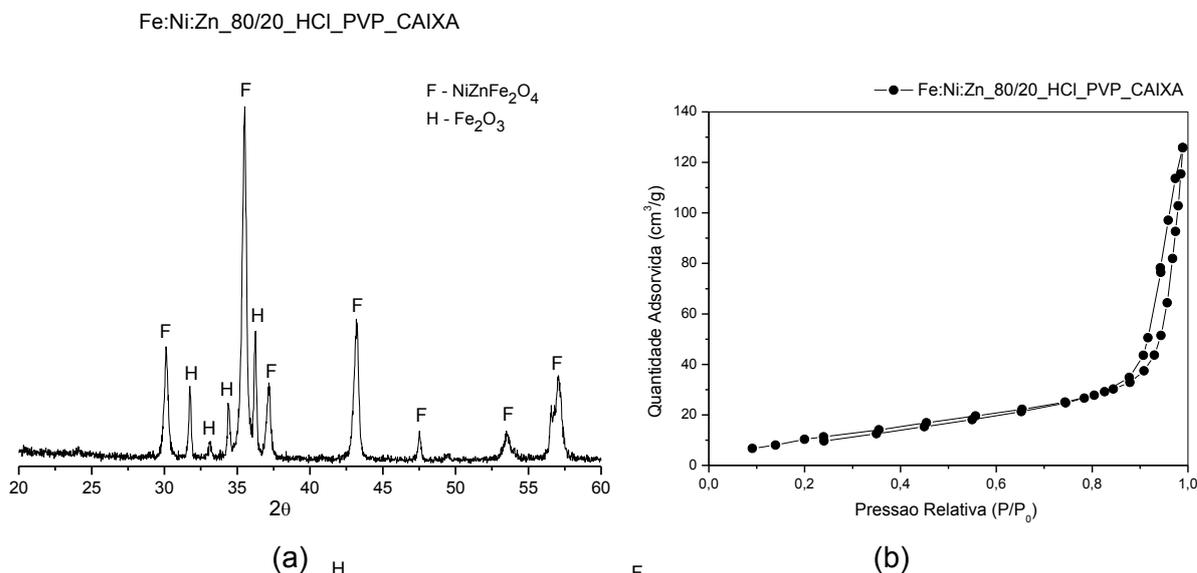


Figura 67 – (a) Curva de DRX e (b) Isotermas de adsorção e desorção de N_2 da amostra Fe:Ni:Zn_80/20_HCl_PVP_COLETOR AQUECIDO.

De maneira geral, o tipo de polímero utilizado na obtenção de fibras de espinélio, tem maior influência nas fibras obtidas com PVC sendo necessário uma menor quantidade de precursor e longos tempos para a apropriada dissolução dos precursores para se obter fibras mais finas que as obtidas utilizando PVP. Isso está provavelmente relacionado ao solvente utilizado para processar o PVC, o THF, que favorece um ambiente básico na solução favorecendo a precipitação de hidróxidos e dificultando a dissolução dos reagentes.

4.2.4 Fibras de Dióxido de Titânio (TiO_2)

Durante a síntese das fibras de TiO_2 , conforme apresentado na seção Materiais e Métodos, foram avaliadas duas taxas de injeção (4,4 e 10ml/h), variando-se a pressão do ar (50 e 70psi) e a temperatura de calcinação (600° e 700°C) em ambos os casos. As Figuras 68-75 apresentam os resultados das micrografias para as fibras calcinadas de TiO_2 obtidas a partir do polímero PVC fiadas utilizando as condições de síntese descritas na Tabela 8. A Figura 76 apresenta os histogramas

dos diâmetros e os valores dos diâmetros médios das fibras de TiO_2 obtidas com o PVC para a taxa de injeção de 4,4ml/h e 10ml/h.

No caso do dióxido de titânio, a adição de HCl nas soluções faz-se necessária para manter a estabilidade da solução, já que a hidrólise de alcóxidos de titânio é efetuada na presença de um catalisador ácido que permite o controle da velocidade e duração da reação de hidrólise. Os catalisadores ácidos ou básicos podem influenciar a taxa de hidrólise e de condensação, e assim a estrutura dos produtos obtidos. Os ácidos servem para protonar grupos alcóxidos aumentando a cinética de reação para produzir grupos de partida (Brinker & Scherer, 1990), aumentando essa velocidade de hidrólise (Nakamura & Vaz, 2011) e favorecendo o crescimento dos cristais de titânio.

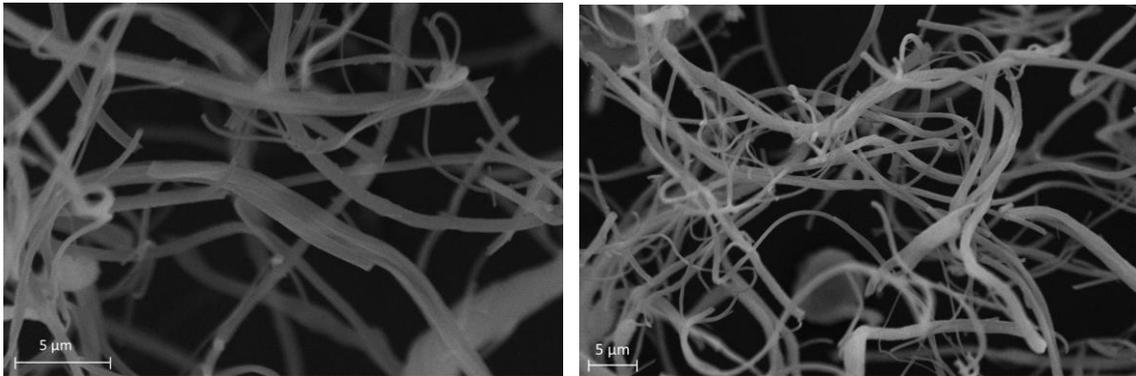


Figura 68 – Micrografias das fibras de TiO_2 obtidas com PVC, fiadas a taxa de 4,4ml/h, pressão de 50psi e após calcinação a 600°C.

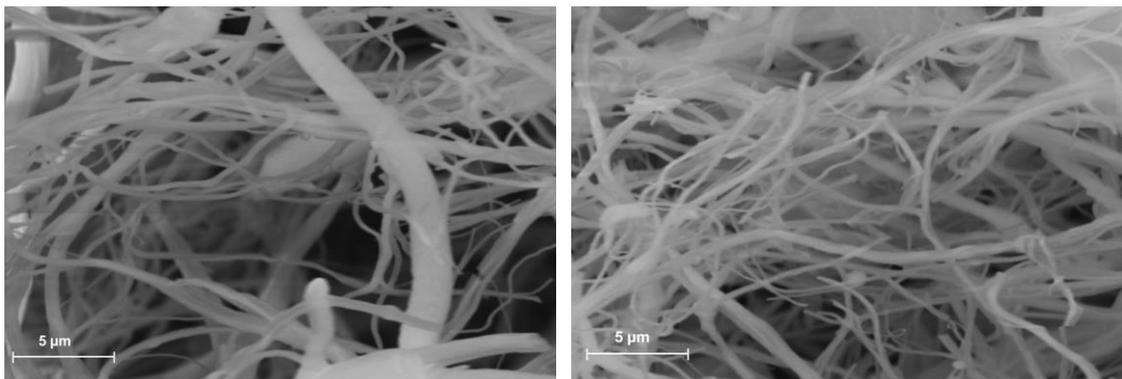


Figura 69 – Micrografias das fibras de TiO_2 obtidas com PVC, fiadas a taxa de 4,4ml/h, pressão de 50psi e após calcinação a 700°C.

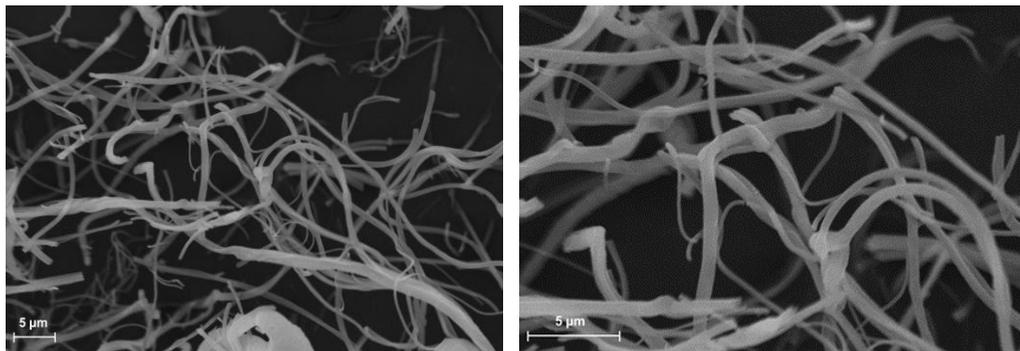


Figura 70 – Micrografias das fibras de TiO_2 obtidas com PVC, fiadas a uma taxa de 4,4ml/h, pressão de 70psi após calcinação a 600°C.

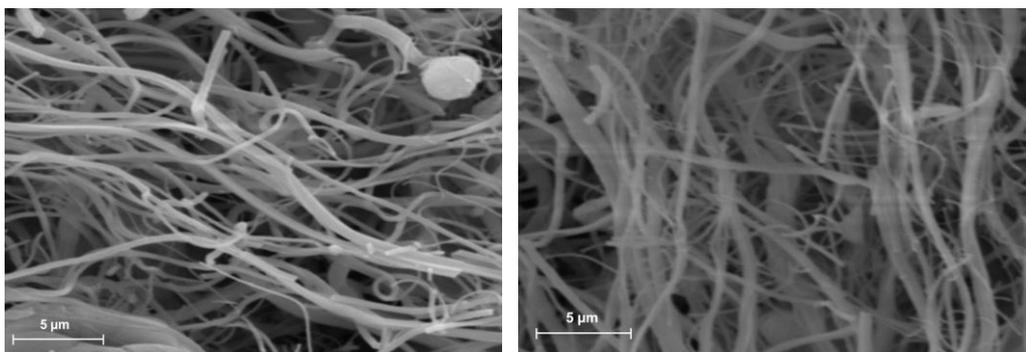


Figura 71 – Micrografias das fibras de TiO_2 obtidas com PVC, fiadas a uma taxa de 4,4ml/h, pressão de 70psi após calcinação a 700°C.

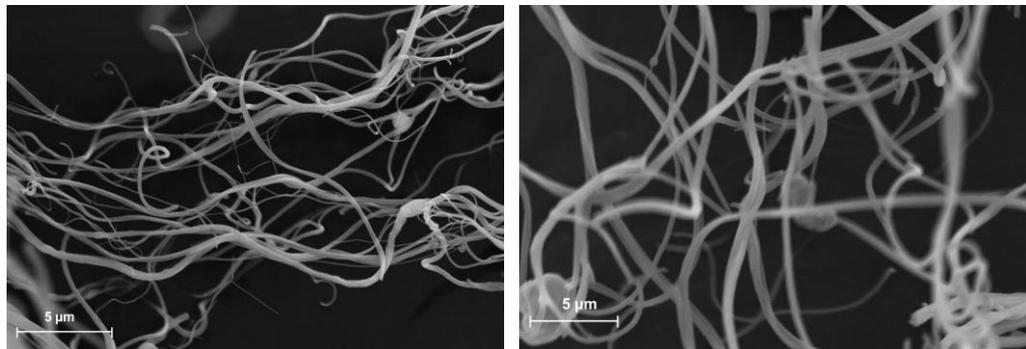


Figura 72 – Micrografias das fibras de TiO_2 obtidas com PVC, fiadas a uma taxa de 10ml/h, pressão de 50psi e após calcinação a 600°C.

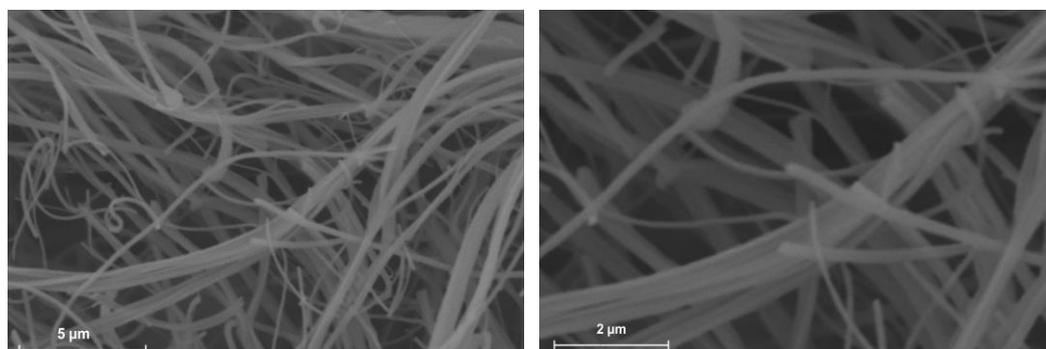


Figura 73 – Micrografias das fibras de TiO_2 obtidas com PVC, fiadas a uma taxa de 10ml/h, pressão de 50psi e após calcinação a 700°C.

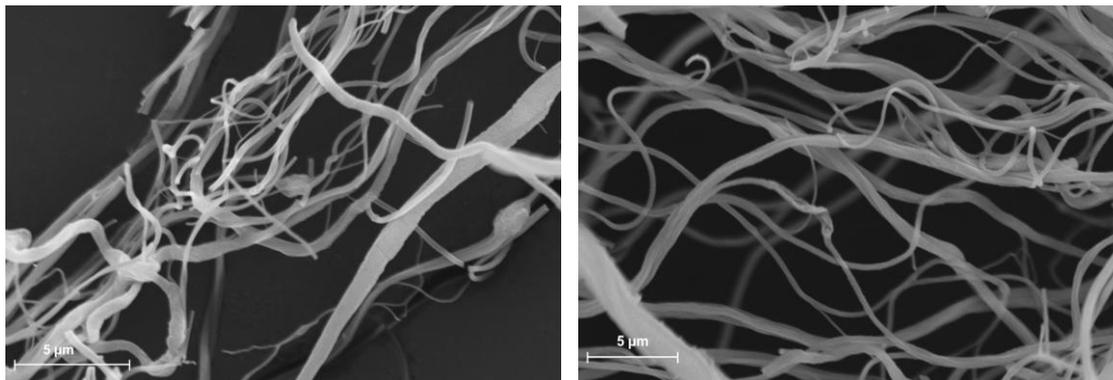


Figura 74 – Micrografias das fibras de TiO₂ obtidas com PVC, fiadas a uma taxa de 10ml/h, pressão de 70psi e após calcinação a 600°C.

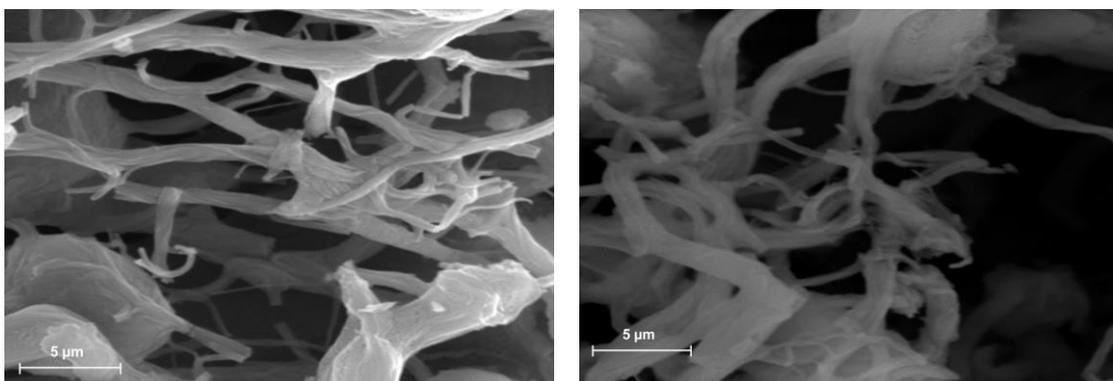


Figura 75 – Micrografias das fibras de TiO₂ obtidas com PVC, fiadas a uma taxa de 10ml/h, pressão de 70psi e após calcinação a 700°C.

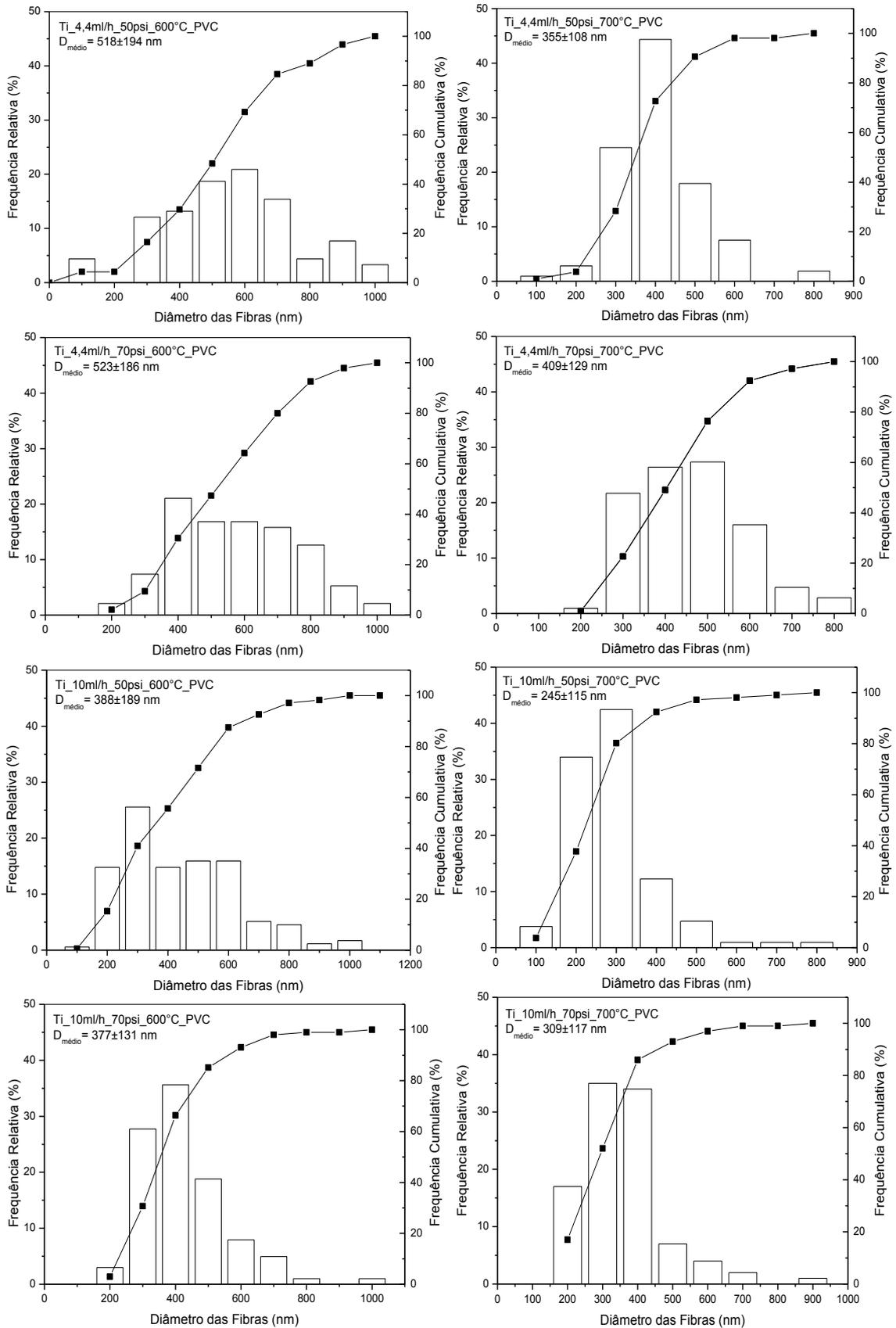


Figura 76 – Histograma das amostras de óxido de titânio com PVC para as taxas de 4,4ml/h e 10ml/h após calcinação.

A Tabela 13 apresenta de forma resumida os valores dos diâmetros médios e dos resultados dos testes estatísticos realizados nas amostras de dióxido de titânio obtidas com PVC.

Tabela 13 – Diâmetros e análise estatística das fibras de TiO₂ obtidas com PVC.

Nome da amostra segundo o teor de Etanol/DMF	Diâmetro médio (nm)		Resultado de p para o Teste <i>t</i> /	Resultado de p para o Teste “Mainn-Whitney Test”
	600°C	700°C		
Ti_4,4ml/h_50psi_PVC	518 ± 194	355 ± 108	p<0,0002	p<0,0004
Ti_4,4ml/h_70psi_PVC	523 ± 186	409 ± 129	p<0,0009	p<0,0008
Ti_10,0ml/h_50psi_PVC	388 ± 189	245 ± 115	p<0,0001	p<0,0003
Ti_10,0ml/h_70psi_PVC	377 ± 131	309 ± 117	p<0,0001	p<0,0002

Analisando as micrografias das amostras de TiO₂ obtidas com PVC é possível perceber que em todas as condições foi possível a obtenção de fibras que se apresentaram alongadas e praticamente livres de “beads”. Os resultados dos diâmetros médios e dos histogramas, observa-se que para a mesma temperatura de calcinação e taxa de injeção não há variação no diâmetro médio com o aumento da pressão do ar. Para uma taxa de 4,4ml/h e 600°C o diâmetro passou de 518 para 523nm ($p < 0,0002$) a 600°C e de 355 para 409nm ($p < 0,001$) a 700°C. Para uma taxa de 10ml/h e 600°C o diâmetro reduziu de 388 para 377nm ($p < 0,05$) a 600°C e de 245 para 309nm ($p < 0,0001$) a 700°C.

O aumento da temperatura de calcinação de 600°C para 700°C levou a obtenção de fibras mais finas como pode ser constatado nos dados dos diâmetros, fazendo com que essa variável apresente uma influência significativa sobre a redução do diâmetro médio das fibras. Além disso, verifica-se uma tendência a obtenção de uma faixa de distribuição dos diâmetros mais estreita.

O aumento da pressão de fiação não influenciou de forma estatisticamente significativa os valores do diâmetro médio, não havendo variação significativa. Por exemplo, comparando as amostras fiadas a alta taxa de fiação (10ml/h) pode-se observar que o diâmetro médio passou de 388nm para 377nm ($p < 0,0002$).

O aumento da taxa de injeção de 4,4ml/h para 10ml/h também influenciou significativamente na diminuição do diâmetro das fibras obtidas. Para uma mesma pressão de ar e temperatura de calcinação observa-se que os valores passaram de

518 para 388nm ($p < 0,0001$), de 523 para 377nm ($p < 0,0001$), de 355 para 245nm ($p < 0,0001$) e de 409 para 309nm ($p < 0,0002$). Estes valores são comparáveis com os diâmetros médios de fibras de TiO_2 obtidas utilizando taxas bem menores, porém, com outros polímeros tais como PVP (Albetran et al., 2015), PVA (Nimkar et al., 2015) e PVAc (Ray & Lalman, 2016) utilizando outra técnica, a eletrofiação. Desse modo, é claro que o uso dessa técnica nos proporciona a possibilidade de utilização de maiores taxas de fiação com a obtenção de fibras com diâmetros semelhantes a outras técnicas.

Assim percebe-se que para o PVC o aumento da taxa de injeção associado a uma maior temperatura de calcinação levou a obtenção de fibras mais finas e livres de defeitos e imperfeições, ou seja, as condições de síntese utilizadas na amostra “Ti_10,0ml/h_50psi_700°C”. Diante disso, essa amostra foi escolhida para caracterização por MET e BET.

A Figura 77 apresenta as curvas de DRX das amostras de dióxido de titânio obtidas com o polímero PVC após calcinação. Analisando as curvas de DRX observa-se que houve formação em todas as amostras da fase cristalina anatase- TiO_2 (JCPDF 21-1272), caracterizada pela presença de picos localizados nas distâncias de 3,51Å, 2,41Å, 2,36Å, 2,32Å, 1,89Å, 1,69Å, 1,66Å, 1,48Å e 1,36Å. Com o aumento da temperatura de calcinação, observa-se que não houve alteração nas fases cristalinas, não ocorrendo o desenvolvimento da fase rutilo.

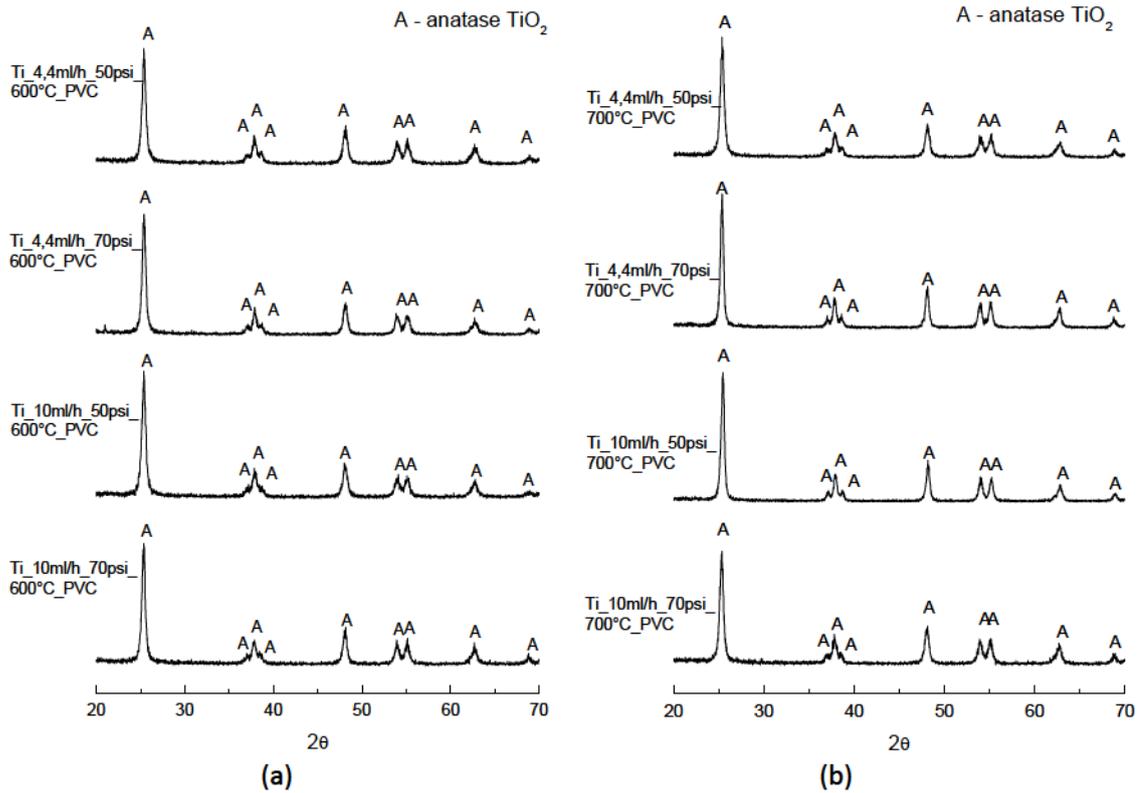


Figura 77 – Curvas de DRX das amostras de óxido de titânio obtidas com o polímero PVC calcinadas a temperatura de (a) 600°C e (b) 700°C.

As Figuras 78-85 apresentam os resultados das micrografias para as fibras calcinadas de TiO_2 obtidas a partir do polímero PVP sob diferentes condições de síntese utilizadas e já descritas na Tabela 8. A Figura 86 apresenta os histogramas dos diâmetros e os valores dos diâmetros médios das fibras de TiO_2 obtidas com o PVP para a taxa de injeção de 4,4ml/h e 10ml/h.

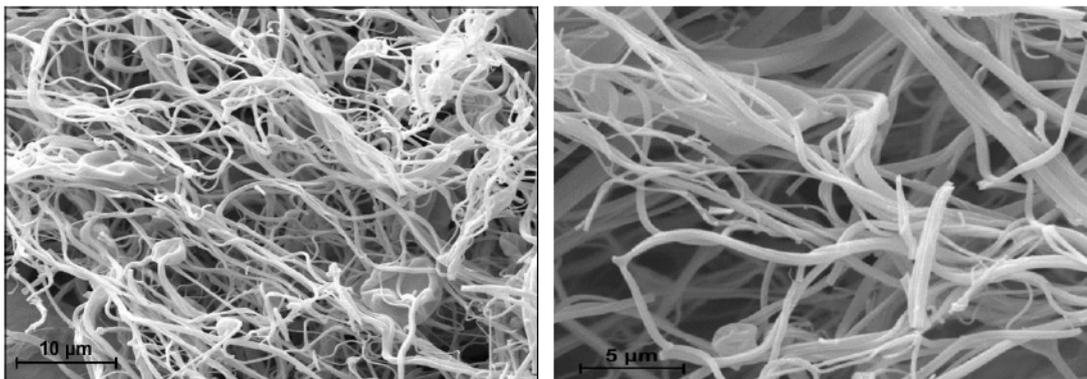


Figura 78 – Micrografias das fibras de TiO_2 obtidas com PVP, fiadas a taxa de 4,4ml/h, pressão de 50psi e após calcinação a 600°C.

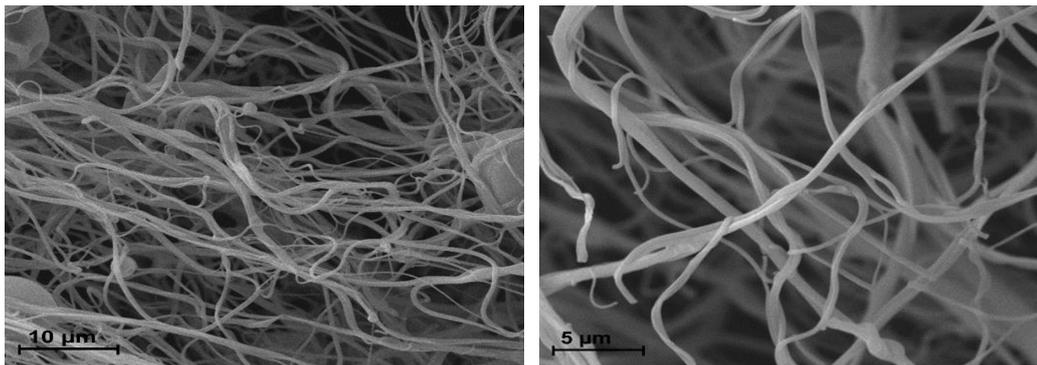


Figura 79 – Micrografias das fibras de TiO_2 obtidas com PVP, fiadas a taxa de 4,4ml/h, pressão de 50psi e após calcinação a 700°C.

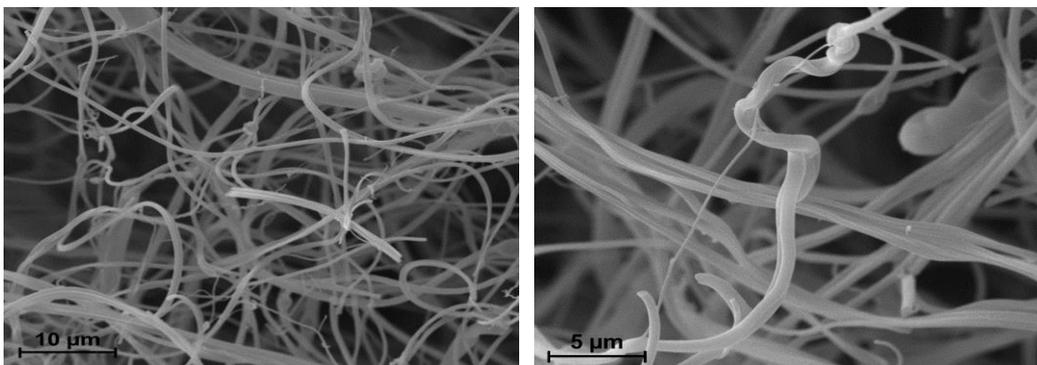


Figura 80 – Micrografias das fibras de TiO_2 obtidas com PVP, fiadas a uma taxa de 4,4ml/h, pressão de 70psi após calcinação a 600°C.

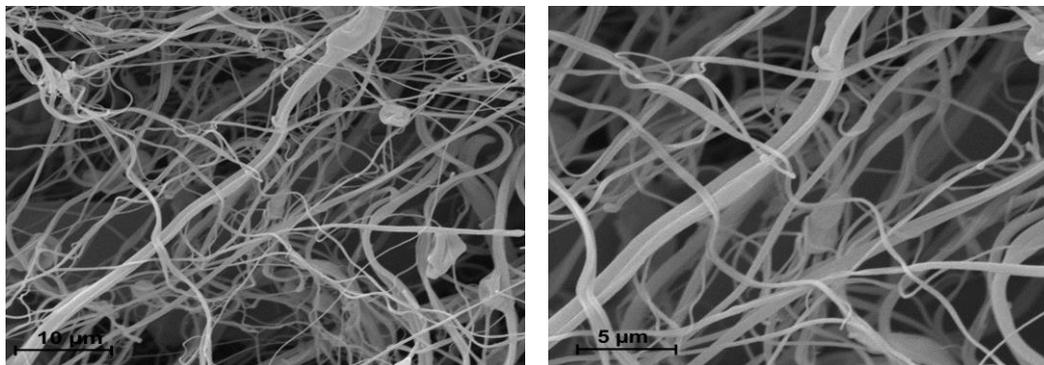


Figura 81 – Micrografias das fibras de TiO_2 obtidas com PVP, fiadas a uma taxa de 4,4ml/h, pressão de 70psi após calcinação a 700°C.

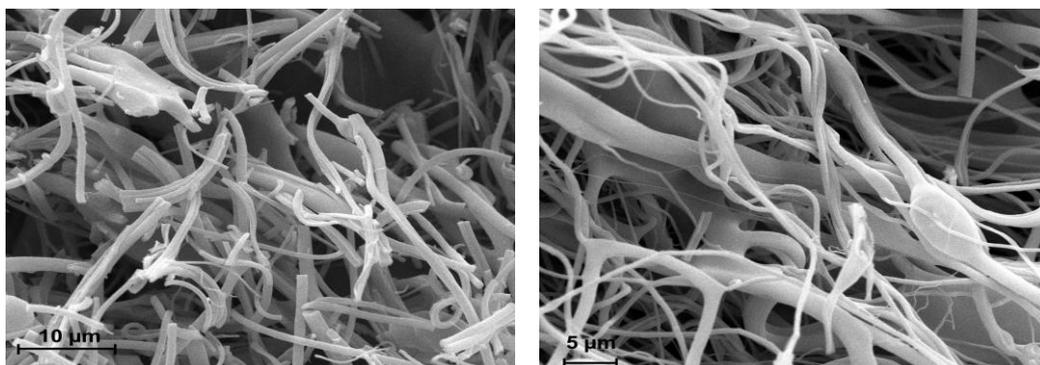


Figura 82 – Micrografias das fibras de TiO_2 btidas com PVP, fiadas a uma taxa de 10ml/h, pressão de 50psi e após calcinação a 600°C.

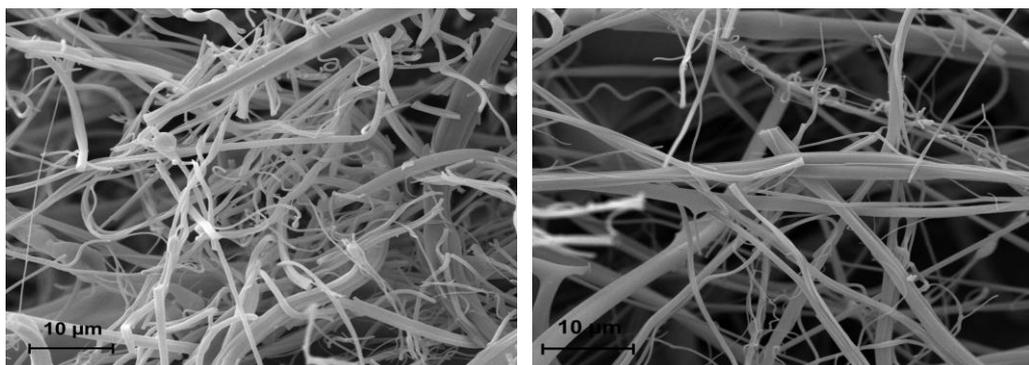


Figura 83 – Micrografias das fibras de TiO_2 obtidas com PVP, fiadas a uma taxa de 10ml/h, pressão de 50psi e após calcinação a 700°C .

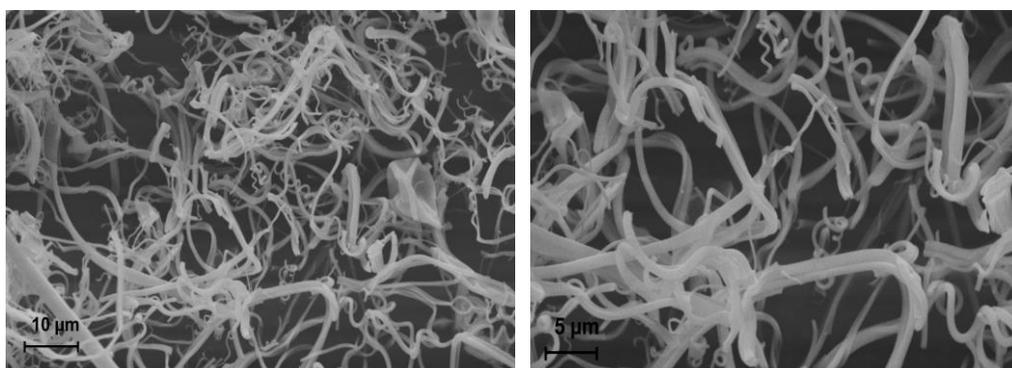


Figura 84 – Micrografias das fibras de TiO_2 obtidas com PVP, fiadas a uma taxa de 10ml/h, pressão de 70psi e após calcinação a 600°C .

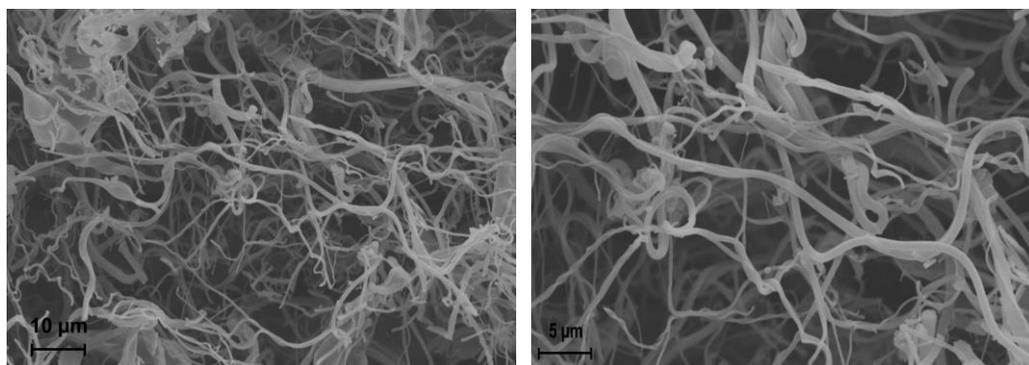


Figura 85 – Micrografias das fibras de TiO_2 obtidas com PVP, fiadas a uma taxa de 10ml/h, pressão de 70psi e após calcinação a 700°C .

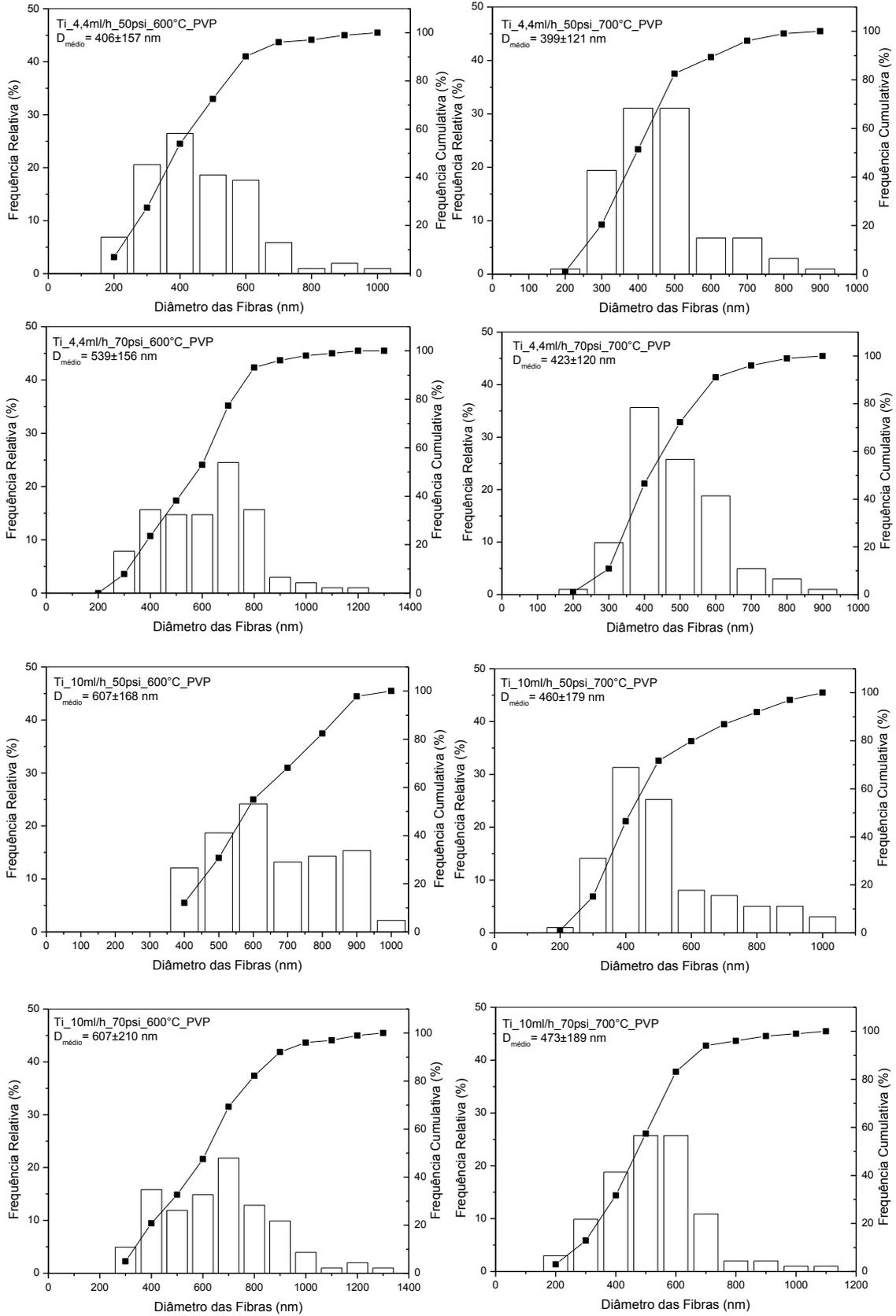


Figura 86 – Histograma das amostras de óxido de titânio com PVP para as taxas de 4,4ml/h e 10ml/h após calcinação.

A Tabela 14 apresenta de forma resumida os valores dos diâmetros médios e dos resultados dos testes estatísticos realizados nas amostras de dióxido de titânio obtidas com PVP. A Figura 70 apresenta as curvas de DRX das amostras de óxido de titânio obtidas com o polímero PVP após calcinação.

Tabela 14 – Diâmetros e análise estatística das fibras de TiO₂ obtidas com PVP.

Nome da amostra segundo o teor de Etanol/DMF	Diâmetro médio (nm)		Resultado de p para o Teste /t/	Resultado de p para o Teste “Mainn-Whitney Test”
	600°C	700°C		
Ti_4,4ml/h_50psi_PVP	406 ± 157	399 ± 121	p<0,9	p<0,8
Ti_4,4ml/h_70psi_PVP	539 ± 156	423 ± 120	p<0,0007	p<0,0006
Ti_10,0ml/h_50psi_PVP	607 ± 168	460 ± 179	p<0,0002	p<0,0004
Ti_10,0ml/h_70psi_PVP	607 ± 210	473 ± 189	p<0,0008	p<0,0002

Analisando as micrografias juntamente com os seus respectivos histogramas, pode-se verificar que o aumento da temperatura de calcinação de 600°C para 700°C levou a formação de fibras mais finas de forma mais evidente para as amostras fiadas em alta taxa e alta pressão (70psi), a baixa pressão não houve influência significativa. Além disso, não verifica-se influência significativa (Mainn-Whitney Test) sobre mudanças na distribuição dos diâmetros.

Considerando uma mesma temperatura, observa-se que o aumento da pressão não influenciou de forma significativa na variação dos diâmetros das fibras. O valor do diâmetro médio para a amostra Ti_4,4ml/h_50psi_600°C foi de 406±157nm com 50% das nanofibras com diâmetros inferiores a 400nm e para a amostra Ti_4,4ml/h_70psi_600°C de 539±156nm com 50% dos diâmetros com valores inferiores a 580nm (p<0,0003). No caso da calcinação a uma temperatura mais elevada (700°C), observa-se o mesmo comportamento, porém para a distribuição de valores o resultado do teste “T Student” não se mostrou confiável (p<0,1663). Neste caso, os valores dos diâmetros médios foram de 399±121nm para a amostra Ti_4,4ml/h_50psi_700°C e de 423±120nm para a amostra Ti_4,4ml/h_70psi_700°C, além disso ambas apresentaram 50% dos diâmetros com valores inferiores a 420nm.

Com relação a variação na taxa de injeção (4,4 ou 10 ml/h) observa-se um aumento do diâmetro. As melhores fibras obtidas foram consideradas aquelas fiadas

a pressão de 50psi e calcinadas a 700°C, esta apresentou uma maior produção associada a uma menor quantidade de defeitos e um menor diâmetro médio. Para uma temperatura de 600°C, a mesma pressão, o diâmetro passou de 406nm para 607 ($p < 0,0003$) e de 539nm para 607nm ($p < 0,0131$) já para a temperatura de 700°C, a mesma pressão, o diâmetro passou de 399nm para 460 ($p < 0,1299$) e de 423nm para 473nm ($p < 0,0334$).

De maneira geral, pode-se observar que assim como nas amostras obtidas com o PVC, foi possível a formação de nanofibras de dióxido de titânio em todas as amostras obtidas com este polímero. As nanofibras apresentaram morfologia cilíndrica, não alinhadas. A quantidade de fibras produzidas com PVP foi um pouco menor que aquelas obtidas com PVC. O primeiro polímero utilizado como veículo para formação das fibras de TiO_2 , o PVC ($50,360 \text{ g.mol}^{-1}$), tem uma massa molar bem menor que a do PVP ($1,3 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$) utilizado. Considerando ambos amorfos e a maior densidade do PVP, o sistema após fiação tende a ficar mais compactado e conseqüentemente as fibras após queima ficarem mais “juntas”, o que pode influenciar na densidade aparente das fibras produzidas, no volume das fibras e conseqüentemente no aumento no diâmetro das fibras formadas por aglutinação de várias fibras.

A Figura 87 apresenta as curvas de DRX das amostras de óxido de titânio obtidas com o polímero PVP após calcinação. Analisando as curvas de DRX das fibras de PVP/ TiO_2 observa-se que, diferentemente das fibras obtidas com o PVC, houve formação em todas as amostras de duas fases cristalinas: anatase- TiO_2 (JCPDF 21-1272) e rutilo- TiO_2 (JCPDF 21-1276) caracterizadas pela presença de picos nas distâncias de 3,51 Å, 2,36 Å e 1,88 Å referentes ao anatase e 3,23 Å, 2,47 Å, 2,17 Å, 2,05 Å, 1,68 Å, 1,62 Å, 1,47 Å, 1,44 Å e 1,36 Å, referentes ao rutilo. Com relação a variação da taxa de injeção e da pressão do gás, não houve influência na formação das fases.

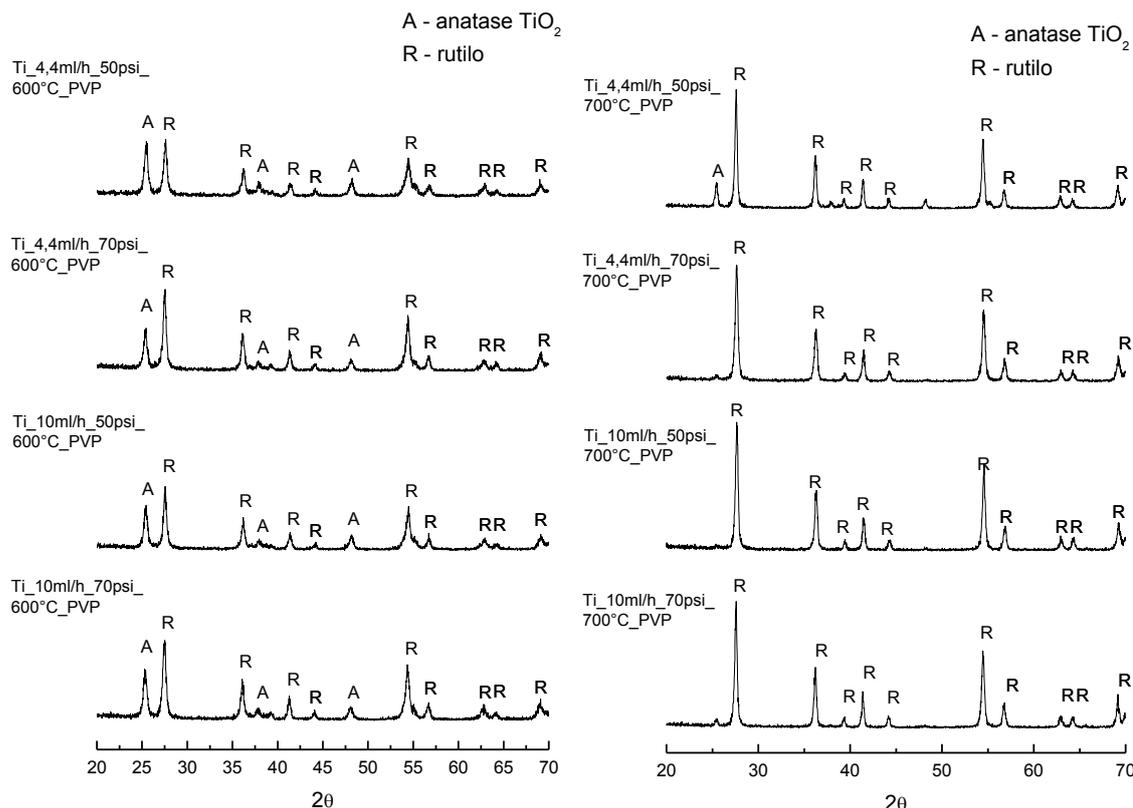


Figura 87 – Curvas de DRX das amostras de óxido de titânio obtidas com o polímero PVP calcinadas a temperatura de (a) 600°C e (b) 700°C.

A utilização do PVC ($50,360 \text{ g.mol}^{-1}$) levou a formação de fibras um pouco mais finas que o PVP ($1,3 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$). Um polímero com alta massa molar é menos solúvel, gastando mais tempo para se dissolver quando comparado a um polímero com uma menor massa molar. A massa molar de um polímero também influencia diretamente a viscosidade da solução e a viscosidade da solução está associada com o grau de emaranhamentos das cadeias poliméricas do polímero em solução (WANNATONG et al., 2004). Um sistema com uma viscosidade muito maior pode levar a formação de fibras mais grossas, como verificado neste estudo, nas fibras obtidas com PVP. Além disso a quantidade de fibras formadas após fiação e calcinação, ou seja, o rendimento volumétrico, foi bem maior com as fibras obtidas com PVP. Além disso, as fibras formadas utilizando PVP apresentaram formação da fase rutilo. O rutilo é bem mais denso que o anatase (cerca de 12%), isso vai implicar em menor volume de material após queima.

Outro fator determinante foi a temperatura de calcinação, pôde-se observar uma pequena variação na intensidade dos picos que ocorrem com o aumento da

temperatura de calcinação das amostras. Neste caso, para uma calcinação de 700°C percebe-se uma atenuação dos picos característicos da fase anatase causada pela transformação desta fase na fase rutilo nas nanofibras de TiO₂ (Ray et al., 2016). A Tabela 15 apresenta os valores da cristalinidade e a quantificação das fases para as amostras de titânio fiadas com PVP.

Tabela 15 – Valores de cristalinidade e quantificação das fases das amostras de dióxido de titânio fiadas com o PVP.

Amostra	Cristalinidade (%)	Quantificação da fase (%)	
		Anatase	Rutilo
Ti_4,4ml/h_50psi_600°C_PVP	78,15	32,91	45,23
Ti_4,4ml/h_70psi_600°C_PVP	78,11	39,28	38,82
Ti_10,0ml/h_50psi_600°C_PVP	86,36	34,80	51,56
Ti_10,0ml/h_70psi_600°C_PVP	83,64	31,30	52,34
Ti_4,4ml/h_50psi_700°C_PVP	89,82	23,68	66,14
Ti_4,4ml/h_70psi_700°C_PVP	93,16	-	93,16
Ti_10,0ml/h_50psi_700°C_PVP	92,02	-	92,02
Ti_10,0ml/h_70psi_700°C_PVP	91,95	-	91,95

Como pode-se observar na Tabela 15, a cristalinidade das amostras calcinadas a 700°C foi maior que as amostras calcinadas a 600°C. Praticamente todo anatase se transformou em rutilo com o aumento da temperatura da calcinação. Todas as amostras fiadas e calcinadas a 600°C apresentaram valores de cristalinidade e quantidade de fase anatase e rutilo semelhantes. Já nas calcinações realizadas a 700°C apenas a amostra fiada a uma baixa taxa e pressão apresentou fase anatase (23,8%) e rutilo (66,14%), nas demais amostras observa-se a presença apenas da fase rutilo.

As amostras Ti_10,0ml/h_50psi_700°C_PVC e Ti_4,4ml/h_70psi_700°C_PVP foram escolhidas para caracterização por microscopia eletrônica de transmissão e BET. As Figuras 88 e 89 ilustram o chumaço das amostras obtidas com PVC e PVP, respectivamente, antes (a) e após (b) calcinação. Observando as Figuras 88 e 89 pode-se perceber que a quantidade de fibras formadas com PVC é superior aquelas com PVP mesmo antes do processo de calcinação. Após a calcinação as amostras apresentam uma quantidade satisfatória de fibra cerâmica formada. As Figuras 90 e 91 apresentam os resultados de caracterização por MET e BET após calcinação.

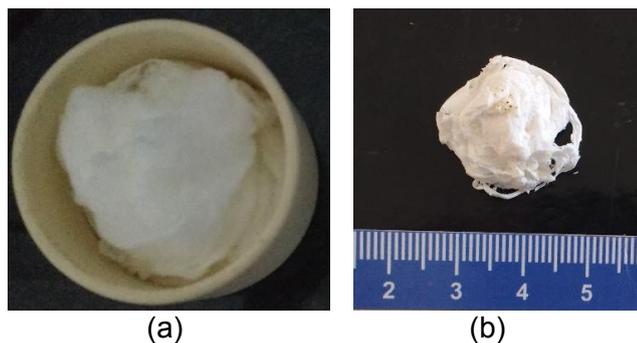


Figura 88 – Imagem da amostra Ti_10,0ml/h_50psi_700°C_PVC antes (a) e após (b) calcinação.

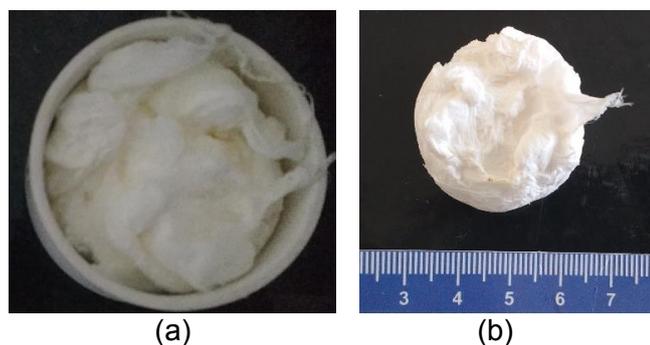


Figura 89 – Imagem da amostra Ti_4,4ml/h_70psi_700°C_PVP antes (a) e após (b) calcinação.

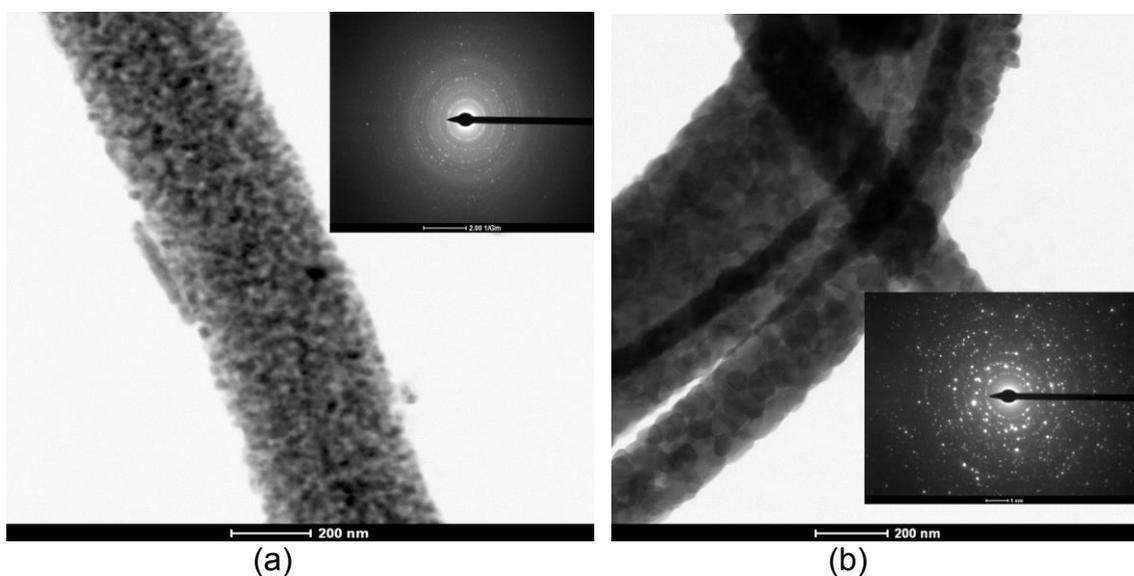


Figura 90 – Microscopia de varredura transmissão da amostra (a) Ti_10,0ml/h_50psi_700°C_PVC e (b) Ti_4,4ml/h_70psi_700°C_PVP, após calcinação.

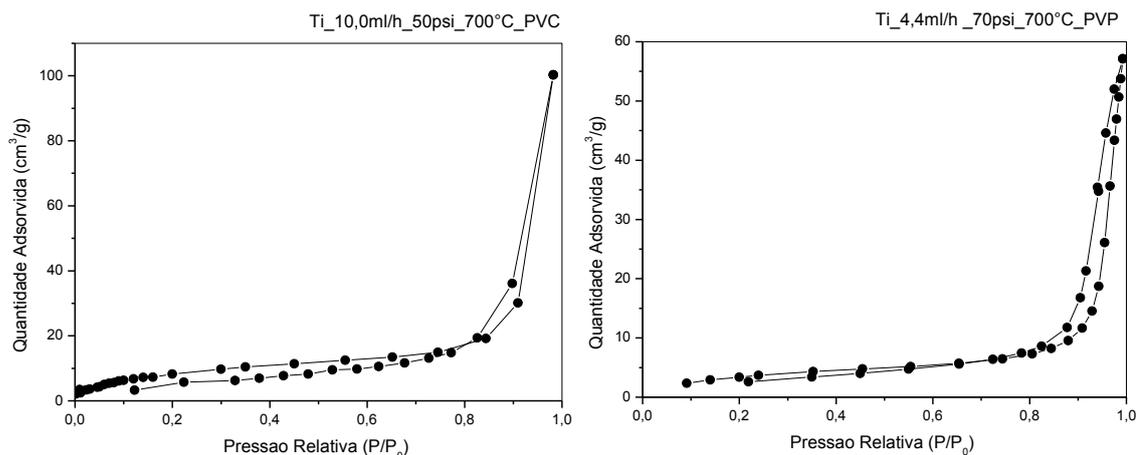


Figura 91 – Isothermas de adsorção e desorção de N₂ das amostras Ti_10,0ml/h_50psi_700°C_PVC e Ti_4,4ml/h_70psi_700°C_PVP, após calcinação.

Os resultados de MET mostram que as fibras se apresentam formadas por partículas nanométricas com tamanho médio de aproximadamente 29nm para a amostra obtida com PVC e de 55nm para a amostra obtida com PVP. Nas Figuras 91 (a) e (b) que apresentam as isothermas de adsorção-desorção de nitrogênio, é possível perceber que ambas apresentam uma semelhança com a isoterma tipo IV com histerese H3, ou seja, está associada com a condensação capilar que ocorre em sólidos mesoporos. A histerese natural ocorrida para essas frações é ocasionada pelo formato interno e condensação do gás nos mesoporos, em partículas esferoidais de tamanho uniforme, compactas ou aglomeradas (BURGESS et al., 1989). Além disso as fibras de PVC e PVP apresentaram, respectivamente, uma área específica superficial BET de 30m²/g e 14m²/g e um tamanho médio de poros de 21nm e 22nm. Observa-se uma elevada diminuição da área superficial específica quando do uso do PVP, este processo está relacionado ao processo de densificação e desenvolvimento da fase rutilo quando da utilização do polímero PVP.

5 CONCLUSÕES

Com base no estudo desenvolvido, utilizando a técnica de fiação por sopro em solução (SBS), é possível concluir que:

- os precursores (nitrato ou acetato) influenciam nas características das fibras de ZnO quando da sua produção utilizando SBS, sendo o acetato de zinco o precursor mais promissor para o processamento utilizado, possibilitando a formação de uma maior quantidade de fibras, mais homogêneas e mais finas do que aquelas obtidas com nitrato;

- o tipo de polímero utilizado tem maior influência nas fibras produzidas de ferrita de espinélio obtidas com PVC, sendo necessário sempre uma menor quantidade de precursor e longos tempos para a apropriada dissolução dos precursores, obtendo-se fibras mais finas que as obtidas utilizando PVP.

- o processamento de ferritas de espinélio com PVP só é possível ao adicionar DMF ao etanol, usado como solvente. No caso das fibras de ferritas de espinélio obtidas com o polímero PVP, este polímero levou a obtenção de uma maior quantidade de fibras formadas, além disso, estas apresentaram-se mais homogêneas e livres de defeitos quando comparadas ao PVC.

- o aumento do teor de DMF a solução levou a obtenção de fibras de ferritas de espinélio com menor diâmetro, porém o rendimento máximo foi alcançado quando do uso de 20% de DMF a solução;

- o uso de uma câmara aquecida na coleta das fibras influenciou de forma significativa a obtenção de uma maior quantidade de fibras e estas se apresentaram mais finas e livres de defeitos;

- o tipo de sistema de fiação PVC/THF ou PVP/etanol influencia nas características das fibras de TiO₂, o uso do sistema PVP/etanol favorece a formação de fase rutilo, enquanto no outro sistema forma-se apenas anatase como fase cristalina. Não se observou influência da pressão nas características das fibras produzidas, já a taxa de injeção favoreceu a obtenção de fibras mais finas quando do uso do PVC e de fibras um pouco mais grossas quando do uso do PVP. A temperatura de calcinação de 700°C favoreceu a obtenção de fibras mais finas e no caso do uso do PVP a formação de praticamente apenas fase rutilo;

- é possível a obtenção de fibras submicrométricas e nanométricas de ZnO, NiFe₂O₄, NiZnFe₂O₄ e TiO₂ de forma bem sucedida utilizando a técnica de fiação por sopro em solução (SBS), como proposto.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Analisar a influência do teor de HCl na obtenção de fibras de espinélio de ferritas.
- Realizar análise estatística da influência dos parâmetros de processamento no diâmetro das fibras de titânio (tipo de matriz de fiação, tipo de gás, pressão do ar).
- Estudar a influência do nitrato e acetato de zinco na obtenção das fibras de ZnO.
- Estudar as propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas e óticas das fibras.
- Realizar aplicações para as fibras obtidas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDAL-HAY, A.; BARAKAT, N.A.M.; LIM, J.K. Novel Technique for Polymeric Nanofibers Preparation: Air Jet Spinning. *Science of Advanced Materials*, v.4 (12), pp. 1268-1275, 2012.

ABDAL-HAY, A., SHEIKH, F.A., LIM, J.K. Air jet spinning of hydroxyapatite/poly (lactic acid) hybrid nanocomposite membrane mats for bone tissue engineering. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 102, pp. 635–643, 2013.

ABDAL-HAY, A.; HAMDY, A.S.; LIM, J.H. Facile preparation of titanium dioxide micro/nanofibers and tubular structures by air jet spinning. *Ceramics International*, v. 40 (10), part A, pp. 15403-15409, 2014.

ABDAL-HAY, A.; HAMDY, A.S.; KHALIL, A.K.; LIM, J.H. A novel simple one-step air jet spinning approach for deposition of poly(vinyl acetate)/hydroxyapatite composite nanofibers on Ti implants. *Materials Science and Engineering C*, v. 49, pp. 681–690, 2015.

ALBETTRAN, H.; DONG, Y.; LOW, I.M. Characterization and optimization of electrospun TiO₂/PVP nanofibers using Taguchi design of experiment method. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 3 (29), pp. 292–300, 2015.

ALKOY, E.M.; DAGDEVIREN, C.; PAPILA, M. Processing conditions and aging effect on the morphology of PZT electrospun nanofibers, and dielectric properties of the resulting 3–3 PZT/polymer composite. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(11), pp. 2566–2570, 2009.

ALVES, A.K. Obtenção de micro e nanofibras de TiO₂ por Eletrospinning: Caracterização de propriedades e atividade fotocatalítica. Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, metalúrgica e Materiais-PPGEM. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

ALVES, A.K.; BERUTTI, F.A.; CLEMENS, F.J.; GRAULE, T.; BERGMANN, C.P. Photocatalytic activity of titania fibers obtained by electrospinning, *Materials Research Bulletin* 44(2), pp. 312-317, 2009.

AMNA, T.; HASSAN, M. S.; SHIN, W.S.; BA, H.V.; LEE, H.K.; KHIL, M.S.; HWANG, I.H. TiO₂ nanorods via one-step electrospinning technique: A novel nanomatrix for mouse myoblasts adhesion and propagation. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 101, pp. 424–429, 2013.

ANGELOVA, R.A. Air-jet spinning. *Advances in Yarn Spinning Technology*. Book, pp. 315-344, 2010.

BENSAHA, R.; BENSOUYAD, H. Synthesis, Characterization and Properties of Zirconium Oxide (ZrO₂)-Doped Titanium Oxide (TiO₂) Thin Films Obtained via Sol-Gel Process. *Heat Treatment – Conventional and Novel Applications*, 2012.

BERNARDI, M.I.B.; LEE, E.J.H.; LISBOA-FILHO, P.N.; LEITE, E.R.; LONGO, E.; VARELA, J.A. TiO₂ Thin film growth using the MOCVD method. *Materials Research*, 4 (3), pp. 223-6, 2001.

BERUTTI, F.A.; ALVES, A.K.; CLEMENS, F.J.; GRAULE, T.; BERGMANN, C.P. Electrospinning and characterisation of ceria doped yttria fibres. *Advances in Applied Ceramics* 109(1), pp. 62-64, 2010.

BEZERRA, D.C.; FERNANDES, P.C.; SILVA, T.R.G.; ARAÚJO, E.M.; COSTA, A.C.F.M. Synthesis of NiFe₂O₄ ferrite and its incorporation in nylon 6: Part 1: structural characterization by xrd and sem of ferrite powders and its composites. *Polímeros* 20 (5), pp. 389-394, 2010.

BILBAO-SAINZ, C.; CHIOU, B.; VALENZUELA-MEDINA, D.; DU, W.X.; GREGORSKI, K.S.; WILLIAMS, T.G.; WOOD, D.F.; GLENN, G.M.; ORTS, W.J. Solution blow spun poly(lactic acid)/hydroxypropyl methylcellulose nanofibers with antimicrobial properties. *European Polymer Journal* (54), pp.1–10, 2014.

BRYDSON, J. A. *Plastics Materials*. Oxford (6): Butterworth-Heinemann, 1999.

BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W. *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Ed. Academic Press, Inc., San Diego, CA 908 pages, hard cover, 1990.

BOHNERT, K.; GABUS, P.; KOSTOVIC, J. Optical fiber sensors for the electric power industry. *Optics and Lasers in Engineering*, 43 (3-5), pp. 511–526, 2005.

BOLARINWA, H.S.; ONUU, M.U.; FASASI, A.Y.; ALAYANDE, S.O.; ANIMASAHUN, L.O.; ABDULSALAMI, I.O.; FADODUN, O.G. EGUNJOBI, I.A. Determination of optical parameters of zinc oxide nanofibre deposited by electrospinning technique. DOI: <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.jtusci.2017.01.004>, 2017.

BURGESS, C.G.V.; EVERETT, D.H.; NUTTALL, S. Adsorption hysteresis in porous materials. *Pure and Applied Chemistry*, 61, pp. 1845-1852, 1989.

CANEVAROLO Jr, S. V. *Ciência dos polímeros: um teste básico para tecnólogos e engenheiros*. São Paulo: Artliber Editora, 2002.

CHENG, B.; TAO, X.; SHI, L.; YAN, G.; ZHUANG, X. Fabrication of ZrO₂ ceramic fiber mats by solution blowing process. *Ceramics International* (40), pp. 15013–15018, 2014.

CHU, L.; SU, J.; AHMAD, W.; LIU, N.; LI, L.; GAO, Y. Facile, rapid and in-situ synthesis of ZnO nanoparticle films on Zn wires for fiber dye-sensitized solar cells. *Materials Research Bulletin* 66, pp. 244–248, 2015.

COSTA, A.C.F.M.; VIANA, K.M.S.; MIOLA, E.J.; ANTONIO, S.G.; PAIVA-SANTOS, C.O.; KIMINAMI, R.H.G.A. Análise estrutural e morfológica de ferrita NiFe₂O₄ dopada com cromo. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 6.1, pp. 06-10, 2011.

COSTA, D.L.; LEITE, R.S.; NEVES, G.A.; SANTANA, L.N.L.; MEDEIROS, E.S.; MENEZES, R.R. Synthesis of TiO₂ and ZnO nano and submicrometric fibers by solution blow spinning. *Materials Letters*, 183, pp. 109–113, 2016.

DNPM, Departamento nacional de Pesquisas Minerais. Sumário Mineral, 2014.

DOROSH, O. & KISIEL, Z. Electric Dipole Moments of Acetone and of Acetic Acid Measured in Supersonic Expansion. *CTA PHYSICA POLONICA*, 112, 2007.

ERDEM, R.; USTA, I.; AKALIN, M.; ATAK, O.; YUKSEK, M. A. The Impact of Solvent Type and Mixing Ratios of Solvents on the Properties of Polyurethane based Electrospun Nanofibers. *Applied Surface Science*, 334 (15), pp. 227-230, 2015.

FARIAS, R.M.C.; MENEZES, R.R.; OLIVEIRA, J.E.; MEDEIROS, E.S. Production of submicrometric fibers of mullite by solution blow spinning (SBS). *Materials Letters* (149), pp. 47–49, 2015a.

FARIAS, R.M.C.; MENEZES, R.R.; MEDEIROS, E.S.; OLIVEIRA, J.E. Fibras e nanofibras de mullita: Uma breve revisão. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* (10), 1, pp. 01–11, 2015b.

GABAL, M.A.; BAYOUMY, W.A.; SAEED, A.; AL ANGARI, Y.M. Structural and electromagnetic characterization of Cr-substituted Ni–Zn ferrites synthesized via Egg-white route. *Journal of Molecular Structure*, 1097, pp. 45–51, 2015.

GEORGE, M.; JOHN, A.M.; NAIR, S.S.; JOY, P.A.; ANANTHARAMAN, M.R. Finite size effects on the structural and magnetic properties of sol–gel synthesized NiFe₂O₄ powders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 302 (1), pp. 190–195, 2006.

GHAFAARI, E.; FENG, Y.; LIU, Y.; FERGUSON, I.; LU, N. Investigating process-structure relations of ZnO nanofiber via electrospinning method. *Composites Part B*, DOI: 10.1016/j.compositesb.2017.02.026, 2017.

GONZALEZ-ABREGO, M.; HERNANDEZ-GRANADOS, A.; GUERRERO-BERMEA, C.; MARTINEZ DE LA CRUZ, A.; GARCIA-GUTIERREZ, D.; SEPULVEDA-GUZMAN, S.; CRUZ-SILVA, R. Mesoporous Titania Nanofibers by Solution Blow Spinning. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 81, pp. 468–474, 2016.

GUARITA, M.B. Modelagem e simulação de equipamentos para remoção de voláteis de polietileno. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.

GRATTAN, K.T.V.; MEGGITT, B.T. *Optical Fiber Sensor Technology*, Kluwer Academic Publisher, Boston, 2000.

GREGG S. J.; SING K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2nd ed. Academic Press, London, 1982.

HAJALILOU, A.; HASHIM, M.; EBRAHIMI-KAHRIZSANGI, R.; MOHAMED KAMARI, H.; SARAMI, N. Synthesis and structural characterization of nano-sized nickel ferrite obtained by mechanochemical process. *Ceramics International*, 40 (4), pp. 5881-5887, 2014.

HUANG, X.; ZHANG, J.; LAI, M.; SANG, T. Preparation and microwave absorption mechanisms of the NiZn ferrite nanofibers. *Journal of Alloys and Compounds*, 627, pp. 367–373, 2015.

IARC. Man-made mineral fibers. In *Man-made Fibers and Radon*. IARC Monographs Evaluation of Carcinogenic Risks of Chemicals to Humans. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer, 43, pp. 39-171, 1988.

IMRAN, M.; HAIDER, S.; AHMAD, K.; MAHMOOD, A.; AL-MASRY, W.A. Fabrication and characterization of zinc oxide nanofibers for renewable energy applications *Arabian Journal of Chemistry*, 10, pp. S1067–S1072, 2013.

JALALIAN, A.; GRISHIN, A. M., Biocompatible ferroelectric (Na,K)NbO₃ nanofiber. *Applied Physics Letters*, 100, 2012.

KANGARLOU, H.; RAFIZADEH, S. Study the optical properties of titanium oxide thin films deposited on glass substrate at different deposition angles by resistive evaporation method. *Optik* 124, pp. 2787–2790, 2013.

KHALIL, A.K.; KIM, S.W.; KIM, K.W.; DHARMARAJ, N.; KIM, H.Y. A novel bio-nanocomposites composed of hydroxyapatite reinforced with TiO₂ electrospun nanofiber consolidated using high-frequency induction heating. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 8 (3), pp. 523–531, 2011.

KIM, Y.; LEE, D. Y. Characterization of Electrospun ZnO Nanofibers. *Journal of the Korean Physical Society*, 53 (1), pp. 421-425, 2008.

KO, F. K.; KUZNETSOV, V.; FLAHAUT, E.; PEIGNEY, A.; LAURENT, CH; YA PRINZ, V.; MANI, R. C.; SUNKARA, M. K.; BALDWIN, R. P. Formation of Nanofibers and Nanotubes Production, pp 1-129, 2004.

KUK, E.; HA, Y.-M.; YU, J.; IM, I.-T.; KIM, Y.; JUNG, Y.C. Robust and Flexible Polyurethane Composite Nanofibers Incorporating Multi-Walled Carbon Nanotubes Produced by Solution Blow Spinning. *Macromolecular Materials and Engineering*, 301, pp. 364-370, 2016.

LAN, P.; LEI, W.; WANG, X.; WEI, Y.; MA, Y. Effects of excess NaClO₄ on phases, size and magnetic properties of Ni–Zn ferrite powders prepared by combustion synthesis. *Ceramics International*, 41, pp. 9843–9848, 2015.

LARSEN, G.; SPRETZ, R.; VELARDE-ORTIZ, R. Use of coaxial gas jackets to stabilize taylor cones of volatile solutions and to induce particle-to-fiber transitions. *Advanced Materials*, 16, pp. 166-169, 2004.

LARSEN, G.; VELARDE-ORTIZ, R.; MINCHOW, K.; BARRERO, A.; LOSCERTALES, I.G. A method for making inorganic and hybrid (organic/inorganic) fibers and vesicles with diameters in the submicrometer and micrometer range via sol-gel chemistry and electrically forced liquid jets, *Journal of the American Chemical Society*, 125, pp. 1154-1155, 2003.

LEACH, M.K.; FENG, Z.Q.; TUCK, S.J.; COREY, J.M. Electrospinning Fundamentals: Optimizing Solution and Apparatus Parameters. *Journal of Visualized Experiments*, Janeiro 21(47), 2011.

LI, J.Y.; DAIA, H.; LIA, Q.; ZHONGA, X.H.; MA, X.F.; MENGA, J.; CAO, X.Q. Lanthanum zirconate nanofibers with high sintering-resistance. *Materials Science and Engineering B*, 133, pp. 209–212, 2006.

LI, L.; Jiang, Z.; Xu, J.; Fang, T. Predicting Poly(vinyl pyrrolidone)'s Solubility Parameter and Systematic Investigation of the Parameters of Electrospinning with Response Surface Methodology. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014.

LI, L.; KANG, W.; ZHAO, Y.; LI, Y.; SHI, J.; CHENG, B. Preparation of flexible ultra-fine Al₂O₃ fiber mats via the solution blowing method. *Ceramics International* (41), pp. 409–415, 2015.

LIN, Y.; YAO, Y.; YANG, X.; WEI, N.; LI, X.; GONG, P.; LI, R.; WU, D. Preparation of poly (ether sulfone) nanofibers by gas-jet /electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science*, 107, pp. 909-917, 2008.

LIU, M.; SONG, F.; SHIEN, X.; ZHU, Y. Effects of strontium silicate on structure and magnetic properties of electrospun strontium ferrite nanofibers. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 56, pp. 39–46, 2010.

LIU, L.; ZHANG, Y.; WANG, G.; LI, S.; WANG, L.; HAN, Y.; JIANG, X.; WEI, A. High toluene sensing properties of NiO–SnO₂ composite nanofiber sensors operating at 330°C. *Sensors and Actuators B*, 160, pp. 448– 454, 2011.

LOTUS, A.F.; BHARGAVA, S.; BENDER, E.T.; EVANS, E.A.; RAMSIER, R.D.; RENEKER, D.H.; CHASE, G.G. Electrospinning route for the fabrication of p-n junction using nanofiber yarns. *Journal of Applied Physics*, 106, pp. 014303-1–014303-4, 2009.

LOPEZ-HIGUREA, J. *Handbook of Optical Fiber Sensing Technology*, Wiley, New York, 2002.

LU, B.; WANG, Y.; LIU, Y.X. Superhigh-throughput needleless electrospinning using a rotary cone as spinneret. *Small*, 6 (15), pp. 1612-1616, 2010.

LU, B.; ZHU, C.; ZHANG, Z.; LAN, W.; XIE, E. Preparation of highly porous TiO₂ nanotubes and their catalytic applications. *Journal of Materials Chemistry*. 22, pp.1375, 2012.

MAAZ, K.; KARIM, S.; MUMTAZ, A.; HASANAIN, S.K.; LIU, J.; DUAN, J.L. Synthesis and magnetic characterization of nickel ferrite nanoparticles prepared by coprecipitation route. *Journal of Magnetism and Magnetic Material*, 321 (12), pp. 1838–1842, 2009.

MARCEAU, E.; CHE, M.; CEJKA, J.; ZUKAL, A. Nickel(ii) nitrate vs. Acetate: influence of the precursor on the structure and reducibility of Ni/MCM-41 and Ni/Al-MCM-41 catalysts. *ChemCatChem*, 2 (4), pp. 413 – 422, 2010.

MEDEIROS, E.S.; GLENN, G.M.; KLAMCZYNSKI, A.P.; ORTS, W.J.; MATTOSO, L.H.C. Solution blow spinning: a new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions, *Journal of Applied Polymer Science*, 113, pp. 2322–2330, 2009.

MEHRDAD, A.; SAMADIANI, N.; POORMOOSA, L. Effect of temperature and hydrochloric acid on the intrinsic viscosity of poly(acrylic acid) in aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 187, pp. 177–182, 2013.

MISZCZAK, S. & PIETRZYK, B. Anatase–rutile transformation of TiO₂ sol–gel coatings deposited on diferente substrates. *Ceramics International*, 41, pp. 7461–7465, 2015.

MORKOÇ, H.; OZGUR, U. Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology. Alemanha: Wiley-VCH, 1 ed. 490p, 2009.

MUÑOZ HOYOS, J.R.; ZABOTTO, F.L.; GARCIA, D.; KIMINAMI, R.H.G.A. Sinterização por micro-ondas de ferrita de níquel sintetizada pelo método Pechini. *Cerâmica*, 59, pp. 360-365, 2013.

NAM, J.H.; JOO, Y.H.; LEE, J.H.; CHANG, J.H.; CHO, J.H.; CHUN, M.P.; KIM, B.I. Preparation of NiZn-ferrite nanofibers by electrospinning for DNA separation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321, pp. 1389–1392, 2009.

NAKAMURA, L.K.O. & VAZ, J.M. Influência do tipo de ácido e tempo de envelhecimento na atividade fotocatalítica de filmes finos de TiO₂. *Química Nova*, 34 (7), pp. 1173-1176, 2011.

NIMKAR, S.H.; AGRAWAL, S.P.; KONDAWAR, S.B. Fabrication of electrospun nanofibers of titanium dioxide intercalated polyaniline nanocomposites for CO₂ gas sensor. *Procedia Materials Science*, pp. 572 – 579, 2015.

NIOSH. Criteria for a Recommended Standard: Occupational Exposure to Refractory Ceramic Fibers. National Institute for Occupational Safety and Health, (2006). Disponível em: <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2006-123>. Acesso: 10/09/2014.

OLIVEIRA, J. E.; MORAES, E.A.; COSTA, R.G.F.; AFONSO, A.; MATTOSO, L.H.C.; ORTS, W.J.; MEDEIROS, E.S. Nano and submicrometric fibers of poly(D,L-Lactide) obtained by solution blow spinning: process and solution variables. *Journal of Applied Polymer Science*, 122, pp. 3396-3405, 2011.

OLIVEIRA, J.E.; MATTOSO, L.H.C.; ORTS, W.J.; MEDEIROS, E. Structural and Morphological Characterization of Micro and Nanofibers Produced by Electrospinning and Solution Blow Spinning: A Comparative Study. *Advances in Materials Science and Engineering*, pp. 1-14, 2013.

PADELETTI, G.; FERMO, P. How the masters in Umbria, Italy, generated and used nanoparticles in art fabrication during the Renaissance period. *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 76(4), pp. 515-525, 2003.

PARK, J.-Y.; LEE, J.-H.; CHOI, D.-Y.; HWANG, C.-H.; LEE, J.-W. Influence of Fe doping on phase transformation and crystallite growth of electrospun TiO₂ nanofibers for photocatalytic reaction. *Materials Letters*, 88, pp. 156–159, 2012.

PATIL, B.M.; HOOLI, A.A. Progress in Nanofiber's Fabrication by Electrospinning and Applications in Engineering and Technology. *Research Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 3, pp. 19-33, 2013.

PATIL, J.Y.; NADARGI, D.Y.; GURAV, J.L.; MULLA, I.S.; SURYAVANSHI, S.S. Synthesis of glycine combusted NiFe₂O₄ spinel ferrite: A highly versatile gas sensor. *Materials Letters*, 124, pp. 144-147, 2014.

PINTO, M.R. Parâmetro de solubilidade de polímeros. Relatório técnico, Departamento de Eng. Físico-Química, UNICAMP, 2004.

PRASAD, S.; GAJBHIYE, N.S. Magnetic studies of nanosized nickel ferrite particles synthesized by the citrate precursor technique. *Journal of Alloys and Compounds*. 265 (1-2), pp. 87-92, 1998.

RAMAKRISHNA, S.; FUJIHARA, K.; TEO, WEE-EONG; LIM, TEIK-CHENG; MA, Z. AN Introduction to Electrospinning and Nanofibers, World Scientific Publishing Company, Singapura, 396 pp., Junho, 2005.

RAMASESHAN, R.; SUNDARRAJAN, S.; JOSE, R.; RAMAKRISHNA, S. Nanostructured ceramics by electrospinning. *Journal of Applied Physics*, 102, pp. 111101-1–111101-17, 2007.

RAY, S.; LALMAN, J.A. Fabrication and characterization of an immobilized titanium dioxide (TiO₂) nanofiber photocatalyst. *Materials Today: Proceedings*, 3, pp. 1582–1591, 2016.

REN, Y.; YANG, L.; WANG, L.; XU, T.; WU, G.; WU, H. Facile synthesis, photoluminescence properties and microwave absorption enhancement of porous and hollow ZnO spheres. *Powder Technology* 281, pp. 20–27, 2015.

RENGANATHAN, B.; GANESAN A.R. Fiber optic gas sensor with nanocrystalline ZnO. *Optical Fiber Technology* 20, pp. 48–52, 2014.

RIBEIRO, P.C.; LIRA, H.L.; SASAKI, J.M.; COSTA, A.C F. M. Fotocatálise do corante vermelho de metila com TiO₂ obtido pelo método Pechini. *Revista Matéria*, 17 (2), pp. 988 – 996, 2012.

ROTTA, M.; ZADOROSNY, L.; CARVALHO, C.L.; MALMONGE, J.A.; MALMONGE, L.F.; ZADOROSNY, R. YBCO ceramic nanofibers obtained by the new technique of solution blow spinning. *Ceramics International*, 42, pp. 16230–16234, 2016.

RUSHING, T.S.; HESTER, R.D. Intrinsic Viscosity Dependence on Polymer Molecular Weight and Fluid Temperature. *Journal of Applied Polymer Science*, 89, pp. 2831 - 2835, 2003.

SAENSUK, O.; SUMALIN, P.; BOOTCHANONT, A.; MAENSIRI, S.; SWATSITANG, E. Fabrication and magnetic properties of NiFe₂O₄ nanofibers obtained by electrospinning. *Ceramics International*, 41 (6), pp. 8133-8141, 2015.

SANGMANEE, M.; MAENSIRI, S., Nanostructures and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) fabricated by electrospinning. *Applied Physics A Materials Science & Processing*, 97, pp. 167–177, 2009.

SANTANGELO, S.; PATANÈ, S.; FRONTERA, P.; PANTÒ, F.; TRIOLO, C.; STELITANO, S.; ANTONUCCI, P. Effect of calcium- and/or aluminum-incorporation on morphological, structural and photoluminescence properties of electro-spun zinc oxide fibers. *Materials Research Bulletin*, 92, pp. 9–18, 2017.

SANTOS, A.M.C.; MEDEIROS, E.L.G.; BLAKER, J.J.; MEDEIROS, E.S. Aqueous solution blow spinning of poly(vinylalcohol) micro- and nanofibers. *Materials Letters*, 176, pp. 122-126, 2016.

SCHAWALLER, D.; CLAU, B.; BUCHMEISER, M. R., Ceramic filament fibers – M A Review. *Macromolecular Materials and Engineering*, 297, pp. 502–522, 2012.

ŠTENGL, V.; BAKARDJIEVA, S.; MURFA, N.; ŠUBRT, J.; MĚŠŤÁNKOVÁ, H. JIRKOVSKÝ, J. Preparation, characterization and photocatalytic activity of optically transparent titanium dioxide particles. *Materials Chemistry and Physics*, 105 (1), pp. 38-46, 2007.

SEN, R.; JAIN, P.; PATIDAR, R.; SRIVASTAVA, S.; RANA, R.S.; GUPTA, NITISH. Synthesis and Characterization of Nickel Ferrite (NiFe_2O_4) Nanoparticles Prepared by Sol- Gel Method. *Materials Today: Proceedings* 2, pp. 3750-3757, 2015.

SIGMUND, W.; YUH, J.; PARK, H.; MANEERATANA, V.; PYRGIOTAKIS, G.; DAGA, A.; TAYLOR, J.; NINO, J.C. Processing and structure relationships in electrospinning of ceramic fiber systems. *Journal of the American Ceramic Society* 89(2), pp. 395–407, 2006.

SILVA, T.H.; OLIVEIRA, J.E.; MEDEIROS, E.S. Obtenção de micro e nanofibras de PVC pela técnica de Fiação por Sopro em Solução PVC micro and nanofibers produced via Solution Blow Spinning. *Polímeros*, 25(2), pp. 229-235, 2015.

SINHA-RAY, S.; YARIN, A.L.; POURDEYHIMI, B., The production of 100/400 nm inner/outer diameter carbon tubes by solution blowing and carbonization of core-shell nanofibers. *Carbon* 48, pp. 3575–3578, 2010.

SINGH, R.K.; EL-FIQI, A.M.; PATEL, K.D.; KIM, H.W. A novel preparation of magnetic hydroxyapatite nanotubes. *Materials Letters*, 75, pp. 130–133, 2012.

SHAHADAT, M.; TENG, T.T.; RAFATULLAH, M.; ARSHAD, M. Titanium-based nanocomposite materials: A review of recent advances and perspectives. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 126, pp. 121–137, 2015.

SHANMUGAVEL, T.; GOKUL RAJ, S.; RAMESH KUMAR, G.; RAJARAJAN, G.; SARAVANAN, D. Cost effective preparation and characterization of nanocrystalline nickel ferrites (NiFe_2O_4) in low temperature regime. *Journal of King Saud University – Science*, 27, pp. 176–181, 2015.

SHEIKH, F. A.; KANJWAL, M. A.; KIM, H. Y.; KIM, H., Fabrication of titanium dioxide nanofibers containing hydroxyapatite nanoparticles. *Applied Surface Science*, 257, pp. 296–301, 2010.

SHUKLA, S.K.; TIWARI, A.; PARASHAR, G.K.; MISHRA, A.P.; DUBEY, G.C. Exploring fiber optic approach to sense humid environment over nano-crystalline zinc oxide film. *Talanta* 80, pp. 565–571, 2009.

SRINIVAS, C.; TIRUPANYAM, B.V.; SATISH, A.; SESHUBAI, V.; SASTRY, D.L.; CALTUN, O.F. Effect of Ni^{2+} substitution on structural and magnetic properties of Ni–Zn ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 382, pp. 15–19, 2015.

STOJANOVSKA, E.; CANBAY, E.; PAMPAL, E.S.; CALISIR, M.D.; AGMA, O.; POLAT, Y.; SIMSEK, R.; GUNDOGDU, N.A.S.; AKGUL, Y.; KILIC, A. A review on non-electro nanofibre spinning techniques. *RSC Advances*, 6, pp. 83783–83801, 2016.

SUPHANKIJ, S.; MEKPRASART, W.; PECHARAPA, W. Photocatalytic of N-doped TiO₂ Nanofibers Prepared by Electrospinning. *Energy Procedia*, 34, pp. 751 – 756, 2013.

SZILAGYI, I.M.; SANTALA, E.; HEIKKILA, M.; KEMELL, M.; NIKITIN, T.; KHRIACHTCHEV, L.; RASANEN, M.; RITALA, M.; LESKELA, M., Thermal study on electrospun polyvinylpyrrolidone/ammonium metatungstate nanofibers: optimising the annealing conditions for obtaining WO₃ nanofibers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 105(1), pp. 73-81, 2011.

TIAN, F.; HOU, D.; HU, F.; XIE, K.; QIAO, X.; LI, D. Porous TiO₂ nanofibers decorated CdS nanoparticles by SILAR method for enhanced visible-light-driven photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 391, 2016.

VARESANO, A.; ROMBALDONI, F.; MAZZUCHETTI, G.; TONIN, C.; COMOTTO R. Multi-jet nozzle electrospinning on textile substrates: observations on process and nanofibre mat deposition. *Polymer International*, 59, pp. 1606- 1615, 2010.

VENANCIO, P.; COTTIS, R.; NARAYANASWAMY, R. Optical sensors for corrosion detection in airframes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 182, pp. 774–781, 2013.

XU, X.; GUO, G.; FAN, Y. Fabrication and characterization of dense zirconia and zirconia–silica ceramic nanofibers, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10, pp. 5672–5679, 2010.

YU, H.; GUO, J.; ZHU, S.; LI, Y.; ZHANG, Q.; ZHU, M., Preparation of continuous alumina nanofibers via electrospinning of PAN/DMF solution. *Materials Letters* 74, pp. 247–249, 2012.

YU, P.C.; YANG, R.J.; TSAI, Y.Y.; SIGMUND, W.; YEN, F.S. Growth mechanism of single-crystal α -Al₂O₃ nanofibers fabricated by electrospinning techniques. *Journal of the European Ceramic Society*, 31, pp. 723–731, 2011.

YUH, J.; NINO, J.C.; SIGMUND, W.M. Synthesis of barium titanate (BaTiO_3) nanofibers via electrospinning. *Materials Letters*, 59, pp. 3645 – 3647, 2005.

WANNATONG, L.; SIRIVAT, A.; SUPAPHOL, P. Effects of solvents on electrospun polymeric fibers: preliminary study on polystyrene. *Polymer International*, 53, pp. 1851-1859, 2004.

WU, H.; LIN, D.; PAN, W. Fabrication, assembly, and electrical characterization of CuO nanofibers. *Applied Physics Letters*, 89, pp. 133125-1 – 133125-3, 2006.

ZHANG, C.X.; YUAN, X.Y.; WU, L.L.; HAN, Y. Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats. *European Polymer Journal*, 41, pp. 423-432, 2005.

ZHANG, L.; Kopperstad, P.; West, M.; Hedin, N.; Fong, H. Generation of polymer ultrafine fibers through solution (air-) blowing. *Journal of Applied Polymer Science*, 114 (6), pp. 3479–3486, 2009.

ZHANG, J.; FU, J.; TAN, G.; LI, F.; LUO, C.; ZHAO, J.; XIE, E.; XUE, D.; ZHANG, H.; MELLORS, N.J.; PENG, Y. Nanoscale characterization and magnetic reversal mechanism investigation of electrospun NiFe_2O_4 multi-particle-chain nanofibres. *Nanoscale*, 4, pp. 2754–2759, 2012.

ZHAO, Y.; KANG, W.; LI, L.; YAN, G.; WANG, X.; ZHUANG, X.; CHENG, B. Solution Blown Silicon Carbide Porous Nanofiber Membrane as Electrode Materials for Supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 207, 2016.

ZHU, H.M.; JIANG, X.G.; YAN, J.H.; CHI, Y.; CEN, K.F. TG-FTIR analysis of PVC thermal degradation and HCl removal. *Journal Analytical and Applied Pyrolysis*, 82, pp. 1–9, 2008.

ZHOU, W.; LI, Z.; ZHANG, Q.; LIU, Y.; WEI, F.; LUO, G. Gas flow-assisted alignment of super long electrospun nanofibers. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 7, pp. 2667-2673, 2007.

ZHUANG, X.; YANG, X.; SHI, L.; CHENG, B.; GUAN, K.; KANG, W. Solution blowing of submicron-scale cellulose fibers. *Carbohydrate Polymers*, 90 (2), pp. 982–987, 2012.

ZHUANG, X.; JIA, K.; CHENG, B.; GUAN, K.; KANG, W.; REN, Y. Preparation of Polyacrylonitrile Nanofibers by Solution Blowing Process. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 8 (1), pp. 88-93, 2013.